

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5281003号
(P5281003)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 J 9/14 (2006.01) C O 8 J 9/14 C E T

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-516691 (P2009-516691)	(73) 特許権者	500307340
(86) (22) 出願日	平成19年6月20日(2007.6.20)		アーケマ・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2009-541534 (P2009-541534A)		アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
(43) 公表日	平成21年11月26日(2009.11.26)		州キング・オブ・プロシア、ファースト・
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/071615		アベニュー900
(87) 国際公開番号	W02007/149893		900 First Avenue, Ki
(87) 国際公開日	平成19年12月27日(2007.12.27)		ng of Prussia, Penns
審査請求日	平成22年6月17日(2010.6.17)		ylvania 19406 U. S. A
(31) 優先権主張番号	60/815,338		.
(32) 優先日	平成18年6月21日(2006.6.21)	(74) 代理人	110000523
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	クリストファー・エイ・ベルテロ
			アメリカ合衆国18901ペンシルベニア
			州ドイルズタウン、ペベル・ヒル・ロード
			1110

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性発泡樹脂製品用発泡剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリスチレン樹脂組成物、及び、
25wt%以下のトランスー1，2-ジクロロエチレン、及び75wt%以上の1，1
，1，2-テトラフルオロエタンを含む発泡剤組成物、
(ただし、上記ポリスチレン発泡樹脂製品形成用組成物におけるトランスー1，2-ジ
クロロエチレンの濃度は0.365～1.04wt%の範囲にある)
を含む、ポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項2】

請求項1に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物が、更に、二酸化炭素を含む当該ポ
リスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項3】

請求項1に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物が、更に、炭化水素を含む当該ポリ
スチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項4】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が独立気泡型発泡樹脂製品である、請求項1に記載の
ポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項5】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が20%以下の連続気泡含量を有する、請求項4に記
載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

10

20

【請求項 6】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が 15 % 以下の連続気泡含量を有する、請求項 4 に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項 7】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が 10 % 以下の連続気泡含量を有する、請求項 4 に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項 8】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が連続気泡型発泡樹脂製品である、請求項 1 に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項 9】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が 20 % 以上の連続気泡含量を有する、請求項 8 に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項 10】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が 50 % 以上の連続気泡含量を有する、請求項 8 に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項 11】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が 60 % 以上の連続気泡含量を有する、請求項 8 に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【請求項 12】

前記のポリスチレン発泡樹脂製品が 70 % 以上の連続気泡含量を有する、請求項 8 に記載のポリスチレン発泡樹脂製品組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性の発泡樹脂製品例えば膨張したポリスチレンフォームのための発泡剤に関するものである。一層詳細には、本発明は、熱可塑性発泡樹脂製品の加工における、トランス-1, 2-ジクロロエチレンの、発泡剤のための添加剤としての利用に関する。

【背景技術】

【0002】

高沸点の、揮発性液体例えばケトン、アルコール、エーテル、又は高沸点 HFC は、熱可塑性発泡樹脂製品の製造において、共発泡剤(co-blowing agent)として利用することができる。それらだけでは、高沸点の液体例えばイソプロパノール又は 2-エチルヘキサノールは、非常に優れた発泡剤ではなく、低密度の発泡樹脂製品を生成するための十分な発泡力を欠いている。しかしながら、それらは、コストを下げる目的のための一層高揮発性の発泡剤とブレンドすることができ、これは、そのブレンドの発泡力を調整し、発泡剤の溶解度を改善し、又は生成物の性能を向上させる。

【0003】

トランス-1, 2-ジクロロエチレン(TDCE)は、発泡製品の製造において利用されてきたが、以前の TDCE の利用は、ポリウレタン又はポリイソシアヌレート発泡樹脂製品の生成と関係している。例えば、米国特許第 6, 793, 845 号明細書及び 6, 348, 515 号明細書並びに米国特許出願公開第 2004/0132632 号明細書は、ペンタンベースの発泡剤(ポリオール中)における、加工性、低温 k-ファクター、又はポリウレタンフォームのファイアパフォーマンスを改善するための TDCE の利用を開示している。米国特許第 6, 896, 823 号明細書及び 6, 790, 820 号明細書を含む他の特許は、HFC-245fa(1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン)を含むポリオールプレミックス組成物における、比較的一定の沸点及び/又は蒸気圧を有する組成物を提供する目的のための TDCE の利用を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第6,793,845号明細書

【特許文献2】米国特許第6,348,515号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2004/0132632号明細書

【特許文献4】米国特許第6,896,823号明細書

【特許文献5】米国特許第6,790,820号明細書

【特許文献6】米国特許第4,323,528号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

T D C Eは、熱可塑性材料を発泡剤、特にヒドロフルオロカーボン(H F C)、例えばH F C-134a(1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン)を用いて泡立てる場合には、この加工性を改善することができるということが発見されている。H F Cは、非オゾン層破壊性化合物であって、熱可塑性発泡樹脂製品の製造において、クロロフルオロカーボン(C F C)及びヒドロクロロフルオロカーボン(H C F C)の代替発泡剤として同定されている。しかしながら、熱可塑性発泡樹脂製品を加工することは、C F C又はH C F Cを用いた場合よりも多くのH F Cを用いた場合に、一層困難でありうるということが見出されている。例えば、押出しポリスチレン(X P S)発泡樹脂製品の製造において、H F C-134a及びH F C-125(ペンタフルオロエタン)は、ポリスチレン樹脂において、H C F C-142b(1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン)よりも限定的な溶解度及び一層高い脱気圧を有する。これは、それらを、時期尚早の脱気を生じやすくして発泡過程を制御することを一層困難にする(これらの一層低溶解度のH F Cを用いた場合)。かかるH F Cの利用は、多くの押出しシステムで受け入れられない一層高い運転圧力を必要としうる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

少量のT D C Eを、低溶解度の発泡剤を吹き込まれている発泡可能な熱可塑性組成物に加えることは、必要とされる運転圧力を下げて時期尚早の脱気を制限することにより、その加工性を改善することができるということが見出された。これは、熱可塑性発泡樹脂製品例えば連続気泡又は独立気泡スチレン製絶縁性発泡樹脂製品の製造における発泡工程の一層良好な制御を生じる。その上、T D C Eの添加は、樹脂混合物における発泡剤の溶解度を改善することができ、一層多くの発泡剤を加えることを可能にする。これは、一層低密度の独立気泡型発泡樹脂製品を製造することを、発泡剤をT D C Eなしで用いた場合よりも可能にする。発泡剤の配合(H F C-134aなど)を樹脂中での溶解度を増すことにより増大させることは、独立気泡型発泡樹脂製品の絶縁性能における改善を生じうる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

H F Cは、非オゾン層破壊性化合物であって、熱可塑性発泡樹脂製品の製造において、クロロフルオロカーボン(C F C)及びヒドロクロロフルオロカーボン(H C F C)の代替発泡剤として同定されている。しかしながら、熱可塑性発泡樹脂製品を加工することは、C F C又はH C F Cを用いた場合よりも多くのH F Cを吹き込んだ場合に、一層困難でありうるということが見出されている。例えば、押出しポリスチレン(X P S)発泡樹脂製品の製造において、H F C-134a及びH F C-125(ペンタフルオロエタン)はC F C-12(ジクロロジフルオロメタン)又はH C F C-142b(1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン)よりも、熱可塑性樹脂において、限定的な溶解度及び一層高い脱気圧を有する。これは、発泡樹脂製品押出しシステムに、押出ダイの前に発泡剤を溶液中に維持して時期尚早の脱気を防止するために一層高圧で運転されることを要求する。一層高い脱気圧は、発泡を制御することを一層困難にし、一層高い運転圧力は、幾つかの押出しシステムには高過ぎることがありうる。本発明は、ある量のT D C Eを、低溶解度発泡剤例えばH F C-134a又は二酸化炭素(必要とされる運転圧力を減じるのに十分)を用いる熱可塑性発泡樹脂製品吹き込みシステムに加えて、低溶解度の発泡剤による加工性を増大させる

10

20

30

40

50

こと及び／又は一層低密度の発泡樹脂製品を製造するために用いることのできる発泡剤の量を増大させることを含む。

【0008】

本発明による独立気泡型発泡樹脂製品の製造における典型的な発泡剤には、ヒドロフルオロカーボン例えばジフルオロメタン(HFC-32)、パーフルオロメタン、1, 1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1, 1, 2-トリフルオロエタン(HFC-143)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、パーフルオロエタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、1, 1, 1-トリフルオロプロパン(HFC-263fb)、及び1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)；無機ガス例えばアルゴン、窒素及び空気；二酸化炭素；有機発泡剤例えば、1～9炭素を有する炭化水素(メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロブタン及びシクロペンタン)が含まれる。本発明の好適な発泡剤には、HFC-134a、HFC-32、HFC-125、HFC-152a、HFC-143a、二酸化炭素、及びこれらの混合物が含まれる。

10

【0009】

本発明は、熱可塑性発泡樹脂製品の製造における使用のためのTDC Eを含む発泡剤組成物、特に、ポリスチレンにおけるHFC-134aの様な低溶解度の発泡剤を含む発泡剤組成物を包含する。TDC Eは、低溶解度の発泡剤に、加工性又は発泡剤の製品性能を改善するのに十分な量で添加される。本発明の発泡剤組成物は、好ましくは、約20wt %未満の、一層好ましくは約10wt %未満のTDC Eを含む。

20

【0010】

本発明の発泡剤組成物は、独立気泡又は連続気泡型発泡樹脂製品の製造において用いることができる。約25%以下の、好ましくは約15%以下の、最も好ましくは約10%以下の連続気泡含量を有する発泡樹脂製品は、独立気泡型発泡樹脂製品と考えられる。約20%以上の、好ましくは約50%以上の、一層好ましくは約60%以上の、最も好ましくは約70%以上の連続気泡含量を有する発泡樹脂製品は、連続気泡型発泡樹脂製品と考えられる。連続気泡型発泡樹脂製品は、絶縁システム例えば真空パネル技術を利用するものなどに用途が見られる。独立気泡型発泡樹脂製品も又、絶縁技術に用途が見られる。しかしながら、独立気泡構造は、トラップしたガスのガス抜き等の困難さの故に真空パネル技術における使用に適していない。本発明の発泡剤組成物は、連続気泡型及び独立気泡型の熱可塑性押出し発泡樹脂製品応用の両方において増進された特性を示すということが発見された。

30

【0011】

熱可塑性発泡樹脂製品の連続気泡含量を制御することは、目的が独立気泡型発泡樹脂製品を製造することであるか、連続気泡型発泡樹脂製品を製造することであるか、又は中間程度の気泡含量を有する発泡樹脂製品を製造することであるかによらず、重要である。熱可塑性樹脂の形成は、ちょっと挙げてみただけでも、コストの低下、断熱、消音(吸音性発泡樹脂製品)、濾過、クッション用材料、及び浮遊(floatation)を含む広範な用途を有している。多くの断熱性発泡樹脂製品は独立気泡型であるが、連続気泡型も又、真空断熱パネル又は屋根断熱材(高熱ひずみ温度を要する)などの断熱応用において有用でありうる。濾過媒体としても用いられる連続気泡型発泡樹脂製品も又、有意の連続気泡含量を有することを必要とする。

40

【0012】

チャレンジは、一貫した高められた連続気泡含量を有する熱可塑性発泡樹脂製品(例えば、ポリスチレン)を製造することである。連続気泡型熱可塑性発泡樹脂製品の製造手段は、高温で発泡させることによる。この技術の不利な点は、温度が、連続気泡を生成するだけ十分に高くなければならずしかも泡の崩壊を避けるだけ十分に低くなければならず、

50

その結果運転温度範囲が非常に狭くなりうることである。この泡の崩壊は、高密度で、断面が小さく、且つ一般に、乏しい肌特性を有する発泡樹脂製品を生じるであろう。

【0013】

連続気泡型熱可塑性発泡樹脂製品を製造する他の手段は、似てない、不混和性のポリマーを樹脂に充填することを採用することである。この似てない、不混和性ポリマーは、膨張する気泡の壁においてドメインを形成することにより連続気泡形成を助成する。これらのドメインは、気泡の壁で孔が拡大する見込みを増大させる。この含有の不利な点は、用いた過剰量の似てない不混和性ポリマーが、この方法のコストを大いに増大しうること及びその結果生成した発泡樹脂製品の物理的特性に有意に影響しうることである。似てないポリマーをたとえ低充填量(即ち、2wt%未満)でも基本と成る熱可塑性樹脂に加えることは、物理的特性を有意に変えるかも知れない。

10

【0014】

この発明において、トランス-1, 2-ジクロロエチレン(TDCE)は、熱可塑性発泡樹脂製品(特に、ポリスチレン発泡樹脂製品)の連続気泡含量を制御するのに助成するために利用することができるということが発見された。発泡性樹脂組成物中の低～中レベルのTDCEの採用は、制御可能な連続気泡含量(低～高パーセントの連続気泡)を有する発泡樹脂製品の生成を可能にする。本発明の発泡樹脂製品は、約10%より多い、好ましくは約0.5%より多い、一層好ましくは約50%より多い連続気泡含量を有し、尚一層好ましくは約70%より多い連続気泡含量を有する。本発明の全発泡剤に基く発泡剤組成物は、約5～95wt%の、好ましくは約10～75wt%の、一層好ましくは約15～50wt%のTDCEを含む。或は、この組成物の範囲は、全発泡剤に対するのではなく、全樹脂に対するwt%により与えることもできる。

20

【0015】

本発明においては、連続気泡型発泡樹脂製品の製造において、TDCEを他の発泡剤と共に用いる。一般的な発泡剤には、HFC-142b(1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン)及びHFC-22(クロロジフルオロメタン)を含むHFC(ヒドロクロロフルオロカーボン)、HFC-134a(1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン)、HFC-152a(1, 1-ジフルオロエタン)、HFC-32(ジフルオロメタン)、HFC-143a(1, 1, 1-トリフルオロエタン)、HFC-125(ペンタフルオロエタン)を含むHFC(ヒドロフルオロカーボン)、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、n-ブタン、イソブタン、及びヘキサンを含むアルカン、二酸化炭素、窒素及びこれらの混合物が含まれる。

30

【0016】

本発明においてTDCEと共に用いる発泡剤は、任意の適当な手段により加えることができ、物理的発泡剤であってよく(それらは、通常、圧力下で加えられて樹脂に溶解されてから伸張される)、又は化学的発泡剤であってもよい(それらは、処理中に分解して、二酸化炭素及び/又は窒素などの発泡剤ガスを生成する)。

【0017】

本発明の発泡樹脂製品の製造方法は、バッチ法、セミバッチ法、及び連続法を含む。バッチ法は、貯蔵できる状態の発泡性ポリマー組成物の少なくとも一部の製法及びその後のその発泡性ポリマー組成物の部分の、発泡樹脂製品を製造するための将来の時点における利用を含む。例えば、幾つかのEPS(膨張したポリスチレン)発泡樹脂製品の製造において、加工工程は、幾つかの段階を要する。ポリスチレン顆粒は、独立気泡型の相互連絡のないビーズを生成する蒸気への自由曝露によって予備膨張される。

40

【0018】

予備膨張後、これらのビーズは、依然、少量の濃縮蒸気とペンタンガスの両方を含み、大きなサイロ内で冷却され、そこでは、空気が徐々に細孔内に拡散して、部分的に、2種類の膨張成分の蒸気及びペンタンガスと置き換わる。

【0019】

これらのビーズは熟成されて、この拡散工程を通過し、その後、これらのビーズは、ブ

50

ロックに型成形され又は注文に応じて成形された製品にされる。この型は、これらのビーズに形状を与えて前以って決めた形状に維持するのに役立ち、その後、もう一度蒸気を加えて更なる膨張を促進する。この蒸気及び圧力の適用中に、各ビーズの隣りのビーズとの融合が、均質な最終生成物を生じる。

【0020】

一度この生成物が、短時間にわたって冷却されたならば、その生成物は、更なる調整のために型から取り出され、又は熱したワイヤ装置若しくは適当な他の適当な技術を用いて様々な形状に切断される。

【0021】

セミバッチ法は、発泡性ポリマー組成物の少なくとも一部を調製すること及び、その発泡性ポリマー組成物を断続的に泡へと膨張させることを含む(すべて、単一工程で)。例えば、米国特許第4,323,528号明細書(参考として、本明細書中に援用する)は、ポリオレフィン発泡樹脂製品を累積押出し法によって作成する方法を開示している。この方法は：1) 熱可塑性材料と発泡剤組成物を混合して、発泡性ポリマー組成物を形成し；2) 発泡性ポリマー組成物を、発泡性ポリマー組成物が発泡しない温度及び圧力に維持された保持域に押し出し；この保持域は、発泡性ポリマー組成物が発泡する一層低圧の域に開いたオリフィスを規定するダイ及びそのダイオリフィスを閉じる開口しうるゲートを有し；3) 周期的にそのゲートを開き、実質的に同時に、機械的圧力を可動性ラムによって発泡性ポリマー組成物に加えて、それを保持域からダイオリフィスを通して一層低圧の域に追い出し、そして4) 追い出された発泡性ポリマー組成物を膨張させて発泡性樹脂製品を形成させる。

【0022】

連続法は、発泡性ポリマー組成物を形成させてから、その発泡性ポリマー組成物を非停止式仕方で膨張させることを含む。例えば、発泡性ポリマー組成物を、ポリマー樹脂を加熱して溶融樹脂を形成することにより押出し機内に用意し、その溶融樹脂に発泡剤組成物をブレンドし、次いで、その発泡性ポリマー組成物をダイを通して、形成圧力の域に押出して、発泡性ポリマー組成物を発泡性樹脂製品に膨張させる。望ましくは、発泡性ポリマー組成物を、発泡剤の添加後、ダイを通して押出す前に、泡特性を最適化するために冷却する。発泡性ポリマー組成物を例えば熱交換機を用いて冷却する。

【0023】

本発明の発泡樹脂製品は、シート、厚板、棒、管、又はこれらの任意の組合せを含む想像できるかぎりの任意の形態であってよい。本発明に含まれるのは、互いに結合された多数の識別可能な縦長形態の部材を含む薄層形態である。

【実施例】

【0024】

Inverse Gase Chromatography (IGC)を利用して、HFC-134a、HFC-134(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン)、HFC-32(ジフルオロメタン)、HFC-152a(1, 1-ジフルオロエタン)、HFC-125、HCFC-142b、及びTDCEのポリスチレンにおける溶解度を測定した。IGCキャピラリーカラムを、一般目的ポリスチレンを用いて用意した。このポリスチレンカラムにおける溶媒に対する保持プロファイルの数値的復帰は、TDCEが、ポリスチレンに対する好適な溶媒であることを示し、それを、補助発泡剤又はポリスチレン発泡のための補助溶媒の候補とした。これらのガス/溶媒についてのポリスチレンにおける溶解度のランキングは、TDCE>HCFC-142b>HFC-152a>HFC-32>HFC-134>HFC-134a>HFC-125であった。

【0025】

TDCE及びHFC-134aの混和性を、2種類の成分の異なる組成の幾つかの混合物(0~100% TDCE)を用意して、相分離をチェックすることによって試験した。これらの2成分は、混和性であることが見出された。

【0026】

押出し実験を、円筒部の内径が27mmで長さが40mmの逆転二軸スクリー押出機を用いて行なった。この押出し機の押出し出口とフォーミングダイとの間にギアポンプを付けて、押出し機の円筒部の圧力を制御した。一般目的ポリスチレン樹脂を実験に用い、実験中、この樹脂は、連続的に押出し機に供給された。発泡剤を、このポリマー樹脂溶融物に、高圧送達ポンプを利用して連続的に注入した。この押出し機において、発泡剤を混合し、樹脂溶融物に溶解させて、押出し可能な樹脂組成物を生成した。この押出し機において、膨張可能な樹脂組成物を、適当な発泡温度まで冷却した後、ダイから押し出した(ここでは、圧力降下が発泡を開始する)。

【0027】

押出し機の円筒部の圧力は、ギアポンプにより制御され、一般に発泡剤が1000psigよりも多く溶解されるだけ十分に高く設定された。このダイの圧力又は排出圧力は、供給速度、幾何学的配置、及び膨張可能な樹脂組成物の粘度の関数である。不十分な圧力は、未溶解の発泡剤をダイに残すこととなり、これは、発泡樹脂製品中のブローホール、表面欠陥、不安定な発泡、又はダイからの発泡剤のガス抜きを生じる。

【0028】

脱気圧は、直接、測定しなかったが、間接的に、時機尚早の脱気を防止するのに必要なギアポンプの吐出圧力を観察することによって測定した(この吐出圧は、押出し機の運転圧力とも考えられる)。

【0029】

比較例1及び2

この押出し機に、開口部2mmでランド長1mmの造形ストランドダイを付けた。比較例1のために、発泡樹脂製品を、HFC-142b(ポリスチレン樹脂中で11wt%)を用いて製造した。比較例2のために、発泡樹脂製品を、単に発泡剤としてのHFC-134a(ポリスチレン樹脂中で6.8wt%)を用いて製造した。HFC-142bの使用は、時機尚早の脱気を防止するために400psigより大きい運転圧力を必要とした。HFC-134aの使用は、時機尚早の脱気を防止するために800psigより大きい運転圧力を必要とした。

【0030】

実施例3

この押出し機を、比較例1及び2に従って設定して運転した。発泡樹脂製品を、25wt%TDCE及び75wt%HFC-134aの発泡剤組成物(全発泡剤の配合量は、ポリスチレン樹脂中9wt%以下)を用いて製造した。発泡剤の溶解を達成して時機尚早の脱気を防止するのに必要とされる押出し機の運転圧力は、発泡剤としての100%HFC-134aより有意に低く、400~800psigであった。固定した幾何学的配置のフォーミングダイを用いた場合、必要とされる運転圧力を測定することが困難であった。実施例4、5及び6を、調節可能な幾何学的配置のダイを用いて行なった。

【0031】

HFC-134a中の25wt%TDCEを用いて、密度4.4pcfの独立気泡型発泡樹脂製品(約10%以下の連続気泡)を製造した。10%以下の連続気泡含量の発泡樹脂製品は、本質的に独立気泡性と考えることができる。

【0032】

実施例4、5及び6

実施例1~3で用いたストランドダイを、ギャップ幅6.35mmのアジャスタブルリップダイと交換した。このギャップ高さは、プッシングスクリーを用いて調節し、発泡樹脂製品押出し実験中調節することができた(ギャップ高さを下げることは、ダイ圧力を増大させる)。このギャップは、必要とされる運転圧力を同定するために必要に応じて増減させることができた。実施例4、5及び6は、TDCE添加の効果を、実験間での予想される差異から識別するために同じ押出し運転中に行われた。この押出し機を、51b/時の一般目的スチレン樹脂及び0.3361b/時のHFC-134aで運転した。押出しパラメーター例えば円筒部温度及びスクリー速度を、発泡に適するようにセットして、

10

20

30

40

50

システムを、定常状態に達するまで運転し、その時点で必要とされる運転圧力を、比較例 4 に対して測定した。次いで、T D C E を、二重ピストン H P L C ポンプを用いて、0. 0 3 6 l b / 時で、定常状態に達するまで連続的に供給して、必要とされる運転圧力を実施例 5 につき測定した。次いで、T D C E 供給速度を、定常状態に達するまで、0. 0 6 6 l b / 時に増大させて、必要とされる運転圧力を実施例 6 につき測定した。これらの結果を表 1 に示したが、これは、供給速度、発泡剤 (B. A.) 中の T D C E % 及び ΔP (ダイの前のギアポンプ排出時に測定した、T D C E を 1 3 4 a と共に用いた場合に必要とされる運転圧力の、1 3 4 a のみを用いた場合に必要とされる運転圧力からの低下) を与えている。加工性に対する T D C E の効果は、必要とされる運転圧力の低下により明らかに示されている。

10

【0033】

【表 1】

表 1

実施例	供給速度 (l b / 時)			B. A. 中の T D C E %	ΔP (p s i g)
	P S	H F C - 1 3 4 a	T D C E		
4	5	0. 3 3 6	0	0 %	-----
5	5	0. 3 3 6	0. 0 3 6	9. 7 %	2 0 0
6	5	0. 3 3 6	0. 0 6 6	1 6. 4 %	3 0 0

20

【0034】

実施例 7

この押出し機を、実施例 4～6 に従って設定した。供給速度は、ポリスチレンペレットが 1 0. 0 1 l b / 時、H F C - 1 3 4 a が 0. 6 7 2 l b / 時であり、T D C E が 0. 0 6 6 l b / 時であった。膨張可能樹脂組成物の溶融温度を、発泡性を密度 (又は発泡速度) 及び連続気泡含量について最適にするように調節した。発泡樹脂製品試料の密度を、A S T M D 7 9 2 に従って測定し、連続気泡含量を、ガスピクノメータ法を用いて、A S T M D 2 8 5 - C に従って測定した。発泡製品を、約 3. 1 p c f の密度で、約 2 5 % 以下の連続気泡含量で及び約 3. 4 p c f の密度で、約 1 5 % の連続気泡含量で製造した。樹脂溶融温度を下げることは、更に、連続気泡含量を下げるが、発泡樹脂製品の密度の上昇を伴う。

30

【0035】

T D C E はポリスチレンの優れた溶媒であるので、発泡剤ブレンド中の T D C E の高すぎるレベルは、低密度の連続気泡型発泡樹脂製品を製造することを困難にしようということが見出された。発泡力の減少は、余りに重大であり、発泡樹脂製品の気泡の壁の軟化又は溶解を生じ、一層高い連続気泡含量へと導くと考えられる。それ故、独立気泡型熱可塑性発泡樹脂製品を製造する場合には、発泡剤組成物における T D C E の濃度は、好ましくは、約 2 5 w t % 未満であるということが見出された。

40

【0036】

比較例 8、9 及び 10

この押出し機を、実施例 1 及び 2 に従って、設定した。押出し実験中に集めた発泡樹脂製品試料は、直径 1 インチ未満の棒状試料であり、続いて、発泡樹脂製品密度について、A S T M D 7 9 2 に従って分析した。連続気泡含量を、改変 A S T M 2 8 5 6 - C に従って測定し、気泡サイズを、発泡樹脂製品の断面の S E M 顕微鏡写真から手作業によって気泡の長さを測定することにより測定した。

【0037】

50

HFC-134a(1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン)を、ポリスチレン樹脂の物理的発泡剤として用いた。比較例8、9及び10を、表2に示した。

【0038】

比較例8において、発泡性樹脂組成物は、5.74wt%の発泡剤(BA)を、溶融温度112℃で含み、密度4.4pcfを有する独立気泡型発泡樹脂製品(OCC<10%)を製造した。次いで、HFC-134a供給速度を8.36wt%に増大させ、溶融温度を108℃に下げた。その結果形成された生成物は、OCC>80%で、3.1pcfの密度を有した。しかしながら、増大した発泡剤含量は又、ブローホール、空隙及び表面欠陥を含む発泡樹脂製品の欠陥へも導いた。

【0039】

比較例10は、TDCEなしで製造された一層高密度の発泡製品(密度5.3pcf)は、135℃の高い溶融温度でさえ、本質的に独立気泡型であったことを示している。

【0040】

【表2】

表2

実施例	PS供給速度 (l b/時)	wt%BA	溶融温度 (℃)	密度 (pcf)	OCC (%)
8	5.0	5.74	112	4.4	<10%
9	5.0	8.36	108	3.1	>80%
10	10.0	5.56	135	5.3	<10%

【0041】

実施例11～15

発泡剤ブレンドを、HFC-134aをTDCEと3:1の比率で混合して、25wt%のTDCEを含む最終組成物を与えることにより生成した。

【0042】

実施例11～15の押出し試験を、純粋なHFC-134aを供給速度0.290lb/時で発泡剤(BA)として用いて開始し、発泡性樹脂組成物を5.5wt%のHFC-134aを用いて生じた(比較例11を生じる)。

【0043】

次いで、試験中に、発泡剤をHFC-134aと25wt%TDCEのブレンドに変えた(供給速度0.217lb/時)。実施例12は、この押出しシステムが発泡剤の変化後に定常状態運転を再確立する前に、従って比較例11と13の間で中間の発泡剤組成物を含んでいるうちに行なわれ、発泡剤組成物が<25wt%のTDCEを有する発泡樹脂組成物を与えた。実施例1は、比較的高密度(7.1pcf)の発泡樹脂製品(約30%の中間のOCCを有する)であった。

【0044】

実施例13は、定常状態で、発泡性樹脂組成物中の発泡剤含量が4.2wt%で行われた。実施例13の発泡樹脂製品は、更に高い密度(10.8pcf)を有し、約25%の中間OCCであった。

【0045】

次いで、発泡剤供給速度を0.503lb/時に増大させた。これは、定常状態で、9.2wt%の発泡剤を有する発泡性樹脂組成物を与える。実施例14は、定常状態が再確立される前に生じた発泡樹脂製品試料である。この発泡剤組成物は、未だ、25wt%のTDCEを有するが、中間配合量4.2～9.2wt%の134aであった。実施例14

は、低密度(3.5 p c f)で、高O C C(>60%)の発泡樹脂製品である。

【0046】

定常状態条件の実施例15では、発泡樹脂製品は、有意の崩壊を示したので、発泡特性のデータは示していない。実施例15については、発泡剤の充填が、運転温度に対して多すぎた。

【0047】

【表3】

表 3

実施例	P S 供給 (l b / 時)	B A (w t %)		熔融温度 (°C)	密度 (p c f)	O C C (%)
		1 3 4 a	T D C E			
1 1	5. 0	5. 5	— — —	1 1 1	3. 8	約20%
1 2	5. 0	5. 5 ~ 3. 2	0 ~ 1. 0 4	1 1 5	7. 1	約30%
1 3	5. 0	3. 2	1. 0 4	1 1 8	10. 8	約25%
1 4	5. 0	3. 2 ~ 6. 7	1. 0 ~ 2. 3	1 1 4	3. 5	>60%
1 5	5. 0	6. 7	2. 3	1 1 4	崩壊	崩壊

10

20

【0048】

実施例16~20

押出し機を、実施例4~6に従って設定した。

【0049】

ポリスチレンペレットを、10.0 l b / 時の速度で供給した。H F C - 1 3 4 a 及び T D C E を別々に、それぞれ、0.672 l b / 時及び0.066 l b / 時で、熔融したポリマーに注入した。これは、H F C - 1 3 4 a 中の8.9 w t % T D C E の発泡剤組成物を生じた。

【0050】

押出し温度を、漸進的に下げて、実施例9の132°C~実施例12の118°Cの熔融温度を生じた。これらの結果、T D C E は、高い連続気泡含量の発泡樹脂製品への中間体の生成を広範囲の樹脂熔融温度を横切って可能にした。アジャスタブルリップスロットダイを用いることは、2mmのストランドダイを用いるよりも一層低密度の発泡製品の生成を可能にした。当業者は、発泡工程における調節及び変化が、発泡製品の達しうる最小密度を変えることができることを認識するであろう。

【0051】

30

【表 4】

表 4 : X P S は、1 3 4 a / T D C E で泡立つ

実施例	溶融温度 (°C)	密度 (p c f)	O C C (%)
1 6	1 3 2	4 . 4	約 2 0 %
1 7	1 2 7	3 . 1	約 6 0 %
1 8	1 2 4	2 . 8	約 5 0 %
1 9	1 2 0	3 . 0	約 3 0 %
2 0	1 1 8	3 . 3	約 2 0 %

10

【 0 0 5 2 】

実施例 2 1 ~ 2 3

押出し機を、実施例 1 ~ 3 におけるように設定した。2 種の発泡剤のブレンドを H F C - 1 3 4 a 及び T D C E を用いて調製した(一つは、1 0 w t % T D C E を有し、他は、5 w t % T D C E を有した)。これらの発泡剤を用いて生成した発泡製品を、密度、連続気泡含量、及び気泡サイズについて、発泡樹脂製品切片の S E M 顕微鏡写真から分析した。それらの結果を、表 5 に要約した。

20

【 0 0 5 3 】

【表 5】

表 5

実施例	発泡剤 配合量 (wt%)	発泡剤の 組成		溶融 温度 (°C)	密度 (p c f)	O C C (%)	気泡 サイズ (μ m)
		1 3 4 a	T D C E				
21	9.3%	90wt%	10wt%	136	3.7	約20%	60-150
22	7.4%	90wt%	10wt%	124	4.0	約40%	25-35
23	7.3%	95wt%	5wt%	124	5.6	約10%	50-90

30

【 0 0 5 4 】

これらの実施例は、熱可塑性発泡製品の製造に用いられる発泡剤組成物における T D C E の利用によって、一層高い連続気泡含量を有する発泡製品を製造することができることを示している。T D C E は、連続気泡型の熱可塑性発泡樹脂製品の、通常製造されるものより一層高密度での生成を可能にして一層大きい圧縮強さを生じ、そしてこの樹脂は通常連続気泡型発泡樹脂製品の製造において行われるより一層低温で押し出すことができ、泡崩壊の問題を制限するので、一層大きい断面の連続気泡型発泡樹脂製品を生じる。

40

【 0 0 5 5 】

この発明のこれらの具体例は、特定のものについて詳細に示してきたが、当業者は、この発明の具体例は、備品、発泡工程、加工方法、又は材料を変えることを含む(これらに限られない)その範囲及び添付の請求の範囲の精神の内に変形を用いて実施されうることを認識する。

フロントページの続き

(72)発明者 ブレット・エル・ヴァン・ホーン

アメリカ合衆国19453ペンシルベニア州モン・クレア、メドウビュー・レイン1112

審査官 家城 雅美

(56)参考文献 特開2004-211081 (JP, A)

特開2005-220345 (JP, A)

特開2006-028292 (JP, A)

国際公開第2002/099006 (WO, A1)

特表2008-519891 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J9/00- 9/42

C08K3/00- 13/08

C08L1/00-101/14