

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3813062号
(P3813062)

(45) 発行日 平成18年8月23日(2006.8.23)

(24) 登録日 平成18年6月9日(2006.6.9)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 J 9 / 1 4 (2 0 0 6 . 0 1) C O 8 J 9 / 1 4 C F B

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-558158 (P2000-558158)	(73) 特許権者	390018717
(86) (22) 出願日	平成11年7月2日(1999.7.2)		旭化成建材株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/003567		東京都港区東新橋二丁目12番7号
(87) 国際公開番号	W02000/001761	(74) 代理人	100103436
(87) 国際公開日	平成12年1月13日(2000.1.13)		弁理士 武井 英夫
審査請求日	平成16年12月8日(2004.12.8)	(74) 代理人	100068238
(31) 優先権主張番号	特願平10-189314		弁理士 清水 猛
(32) 優先日	平成10年7月3日(1998.7.3)	(74) 代理人	100095902
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 伊藤 稜
早期審査対象出願		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫
		(72) 発明者	有戸 裕一
			埼玉県越谷市大沢四丁目14番25-70 2号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノールフォーム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

密度 10 kg/m^3 以上 100 kg/m^3 以下の、炭化水素を含有するフェノールフォームであって、平均気泡径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、該フォームの横断面積に占めるポイドの面積割合が5%以下であり、かつ気泡壁に実質的に孔が存在しないことを特徴とするフェノールフォーム。

【請求項2】

独立気泡率が80%以上で、熱伝導率が $0.022 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr}$ 以下、脆性が30%以下である請求の範囲第1項記載のフェノールフォーム。

【請求項3】

炭化水素が発泡剤の構成成分である請求の範囲第1項又は第2項記載のフェノールフォーム。

【請求項4】

発泡剤が炭化水素を50重量%以上含有する請求の範囲第3項記載のフェノールフォーム。

【請求項5】

発泡剤が、炭化水素100重量部に対してフルオロ炭化水素100~0.1重量部含有する請求の範囲第4項記載のフェノールフォーム。

【請求項6】

炭化水素が、イソブタン、ノルマルブタン、シクロブタン、ノルマルペンタン、イソペ

ンタン、シクロペンタン、ネオペンタンから選ばれる1種又は2種以上である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のフェノールフォーム。

【請求項7】

炭化水素が、イソブタン、ノルマルブタン、シクロブタンから選ばれるブタン類95～5重量%とノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ネオペンタンから選ばれるペンタン類の5～95重量%の混合物である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のフェノールフォーム。

【請求項8】

炭化水素が、イソブタン95～5重量%と、ノルマルペンタン及びノ又はイソペンタン5～95重量%との混合物である請求の範囲第7項記載のフェノールフォーム。

10

【請求項9】

フルオロ炭化水素が、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン及びペンタフルオロエタンから選ばれる1種又は2種以上である請求の範囲第5項記載のフェノールフォーム。

【請求項10】

粘度上昇速度定数が0.04～0.34の範囲であり、含有水分量が4～12重量%であり、40℃における粘度が1000～30000cpsであるレゾール樹脂と、界面活性剤、炭化水素含有発泡剤、及び硬化触媒とを、温度が10～70℃、圧力が発泡剤の蒸気圧以上、発泡剤の蒸気圧+5kg/cm²以下の混合機内で混合し、発泡させ、その後の硬化反応行程において段階的に温度を上昇させることを特徴とするフェノールフォームの製造方法。

20

【請求項11】

炭化水素含有発泡剤が炭化水素50重量%以上含有する請求の範囲第10項記載のフェノールフォームの製造方法。

【請求項12】

炭化水素含有発泡剤が炭化水素100重量部に対してフルオロ炭化水素100～0.1重量部含有する請求の範囲第11項記載のフェノールフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、優れた断熱性能を有し、機械的強度にも優れ、かつ地球環境に適合した断熱用フェノールフォームに関する。

30

背景技術

フェノールフォームは、樹脂発泡体のなかでも、特に難燃性、耐熱性、低発煙性、寸法安定性、耐溶剤性、加工性に優れているため、各種建築材料として有用なものである。

フェノールフォームを製造する一般的な方法は、フェノールとホルマリンをアルカリ性触媒により重合したレゾール樹脂と、発泡剤、界面活性剤、硬化触媒、その他添加剤を均一に混合した発泡性混合物を発泡硬化させるものである。

フェノールフォームの発泡剤としては、トリクロロトリフルオロエタン(CFC-113)、トリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)等のいわゆるCFC類、ジクロロトリフルオロエタン(HCFC-123)、ジクロロフルオロエタン(HCFG-141b)等のHCFC類、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)のHFC類、あるいはシクロヘキサン、シクロペンタン、ノルマルペンタン等の炭化水素類(以下、HC類と言う。)が知られている。

40

その中でも、CFC類は製造時の安全性に優れ、更にガス自体の熱伝導率が低く、レゾール樹脂における発泡性も優れていることから、発泡により微細な独立気泡を形成しやすく、得られたフォームの熱伝導率も低くできると言う利点を有していることから、好んで用いられていた。

ところが、近年CFC類及びHCFC類は成層圏のオゾンを分解しオゾン層の破壊を引き起こすことが明らかにされるに至り、これらの物質は地球レベルでの環境破壊の原因とし

50

て世界的に問題とされるようになり、それらの製造及び使用量が世界的に規制されるようになってきた。

そこで、発泡剤として、オゾン層を破壊することのないHFC類と、HC類が注目されるようになってきた。更にHC類はHFC類と比較しても地球温暖化係数が小さいことから発泡剤としての使用が特に注目されてきた。

しかしながら、HFC類とHC類はフェノールフォームの発泡剤としては発泡性能が劣る等の理由で工業的には使い難く、特にHC発泡剤を用いた場合には、発泡剤自体の熱伝導率が高いことから、良好な断熱性能を示すフェノールフォームを得るまでには至っていない。

W097/08230号には実質的にフリーホルムアルデヒドを含まないレゾール樹脂を用いて、低い熱伝導率を示す炭化水素発泡剤のフェノールフォームの製造方法が提案されており、初期熱伝導率 0.0181 ($\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot$) のフェノールフォームが得られたことが記載されている。しかしながら、該フェノールフォームは、明細書に熱伝導率の上昇が小さいと記載されているものの、200日経過後には 0.020 ($\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot$) まで10%以上上昇しており、また、本発明明細書の比較例7で示すように、気泡壁に微細な孔が存在している。なお、この熱伝導率の大きな経時変化は、気泡壁に存在する微細な孔を通して徐々に発泡剤が空気と置換しているためと推察している。特表平4-503829号公報には、炭化水素発泡剤にフルオロカーボンを追加することにより、良好な断熱性のフェノールフォームが製造できたと記載され、該公報の実施例にペンタンにパーフルオロカーボンを添加した発泡剤を用いて得られた熱伝導率 0.0186 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ のフェノールフォームが記載されている。しかしながら、この実施例の処方に従って製造したフェノールフォームは、本発明明細書の比較例8において示すように気泡壁に微細な孔が存在している。更に、パーフルオロカーボンは、高価なため発泡剤に添加すると製造コストが嵩むと言う問題もある。

以上、述べたように、これまでに発泡剤として炭化水素含有発泡剤を用いて、良好な断熱性能を示し、なおかつ圧縮強度等の機械的強度に優れ、脆性の改善されたフェノールフォームは得られていなかった。

本発明の課題は、発泡剤としてHC類を用いながら、低い熱伝導率を持ち、なおかつ熱伝導率の経時変化もほとんどなく、圧縮強度等の機械的強度に優れ、脆性が改善されたフェノールフォームを提供することである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を達成するために、特定範囲の反応性を有するレゾール樹脂を用いて、特定発泡・硬化条件下で製造した場合、本発明の気泡構造を有するフェノールフォームが得られ、上記本発明の課題を達成し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、以下のとおりである。

1. 密度 $10\text{ kg}/\text{m}^3$ 以上 $100\text{ kg}/\text{m}^3$ 以下の、炭化水素を含有するフェノールフォームであって、平均気泡径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、該フォームの横断面積に占めるボイドの面積割合が5%以下であり、かつ気泡壁に実質的に孔が存在しないことを特徴とするフェノールフォーム、
2. 独立気泡率が80%以上で、熱伝導率が $0.022\text{ kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot$ 以下、脆性が30%以下であることを特徴とする上記1のフェノールフォーム、
3. 炭化水素が発泡剤の構成成分であることを特徴とする上記1又は2のフェノールフォーム、
4. 発泡剤が炭化水素を50重量%以上含有することを特徴とする上記3のフェノールフォーム、
5. 発泡剤が、炭化水素100重量部に対してフルオロ炭化水素100~0.1重量部含有することを特徴とする上記4のフェノールフォーム、
6. 炭化水素が、イソブタン、ノルマルブタン、シクロブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ネオペンタンから選ばれる1種又は2種以上であることを

10

20

30

40

50

特徴とする上記 1 ~ 5 のいずれかに記載のフェノールフォーム、

7. 炭化水素が、イソブタン、ノルマルブタン、シクロブタンから選ばれるブタン類 95 ~ 5 重量%とノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ネオペンタンから選ばれるペンタン類の 5 ~ 95 重量%の混合物であることを特徴とする上記 1 ~ 6 のいずれかに記載のフェノールフォーム、

8. 炭化水素が、イソブタン 95 ~ 5 重量%と、ノルマルペンタン及びノ又はイソペンタン 5 ~ 95 重量%との混合物であることを特徴とする上記 7 のフェノールフォーム、

9. フルオロ炭化水素が、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン、1, 1 - ジフルオロエタン及びペンタフルオロエタンから選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする上記 5 のフェノールフォーム、

10. 粘度上昇速度定数が 0.005 ~ 0.5 の範囲であり、含有水分量が 4 ~ 12 重量%であり、40 における粘度が 1000 ~ 30000 cps であるレゾール樹脂と、界面活性剤、炭化水素含有発泡剤、及び硬化触媒とを、温度が 10 ~ 70、圧力が発泡剤の蒸気圧以上、発泡剤の蒸気圧 + 5 kg/cm² 以下の混合機内で混合し、発泡させ、その後の硬化反応行程において段階的に温度を上昇させることを特徴とするフェノールフォームの製造方法、

11. 炭化水素含有発泡剤が炭化水素 50 重量%以上含有することを特徴とする上記 10 のフェノールフォームの製造方法、

12. 炭化水素含有発泡剤が炭化水素 100 重量部に対してフルオロ炭化水素 100 ~ 0.1 重量部含有することを特徴とする上記 11 のフェノールフォームの製造方法、

発明を実施するための最良の形態

本発明のフェノールフォームは、炭化水素含有発泡剤を用いて製造されるフェノールフォームである。該発泡剤に含まれる炭化水素含有量は 50 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 70 重量%以上、特に好ましくは 90 重量%以上である。炭化水素の含有量が 50 重量%未満であると、発泡剤の地球温暖化係数が大きくなり好ましくない。

本発明のフェノールフォームの製造に用いる発泡剤に含有される炭化水素としては、炭素数 3 ~ 7 の環状または鎖状のアルカン、アルケン、アルキンが好ましく、発泡性能、化学的安定性（2 重結合を有しない。）及び化合物自体の熱伝導率の値等の観点から、炭素数が 4 ~ 6 のアルカンもしくはシクロアルカンがより好ましい。具体的には、ノルマルブタン、イソブタン、シクロブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、2, 2 - ジメチルブタン、2, 3 - ジメチルブタン、シクロヘキサン等を挙げることが出来る。その中でも、ノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ネオペンタンのペンタン類及びノルマルブタン、イソブタン、シクロブタンのブタン類は、本発明のフェノールフォームの製造においてその発泡特性が好適である上に、熱伝導率が比較的小さいことから特に好ましい。

本発明では、これら炭化水素を 2 種類以上混合して使用することもできる。具体的にはペンタン類 5 ~ 95 重量%とブタン類 95 ~ 5 重量%との混合物は、広い温度範囲で良好な断熱特性を示すので好ましい。より好ましくはペンタン類 25 ~ 75 重量%とブタン類 75 ~ 25 重量%との範囲で混合した混合物である。その中でも、ノルマルペンタン又はイソペンタンとイソブタンとの組み合わせは、低温域（例えば - 80 程度の冷凍庫用断熱材）から高温域（例えば 200 程度の加熱体用断熱材）までの広い温度範囲で優れた断熱性能を確保でき、更にこれら化合物が比較的安価であり経済的にも有利であるので特に好ましい。

また、発泡剤として炭化水素と、沸点の低い 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン、1, 1 - ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン等の HFC 類とを併用するとフェノールフォームの低温特性を向上させることができる。本発明における HFC 類の量は、炭化水素発泡剤 100 重量部に対し HFC 類 100 重量部以下、好ましくは 90 重量部以下で、0.1 重量部以上、好ましくは 5 重量部以上である。HFC 量が 100 重量部より多いと混合発泡剤の地球温暖化係数が大きくなるので好ましくなく、0.1 重量部より少ないと

10

20

30

40

50

低温特性向上の効果が小さい。

また、発泡開始時間をコントロールするために気泡構造を損なわない範囲で、窒素、空気、ヘリウム、アルゴンなどの低沸点物質を発泡核剤として発泡剤に添加しても良い。好ましい発泡核剤の添加量は発泡剤に対し0.05~5mol%である。発泡核剤の添加量が5mol%より多いと、発泡が不均一になったり、ボイド量が多くなる傾向がある。

本発明によるフェノールフォームの密度は 10 kg/m^3 以上であり、好ましくは 15 kg/m^3 以上、より好ましくは 20 kg/m^3 以上で、 100 kg/m^3 以下、好ましくは 70 kg/m^3 以下、より好ましいは 50 kg/m^3 以下である。密度が 10 kg/m^3 未満であると圧縮強度等の機械的強度が小さくなり、取り扱い時に破損しやすくなり、脆性も増加し、実用面での問題を生じ易くなる。逆に密度が 100 kg/m^3 を超えると樹脂部の伝熱が増加し断熱性能が低下する。

10

本発明のフェノールフォームは、気泡壁に実質的に孔がなく、平均気泡径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な気泡を持つ特異的な気泡構造をもつ。本発明のフェノールフォームは、気泡壁に実質的に孔が存在しないことから、製造時に発泡剤として使用した炭化水素をフェノールフォーム中に含有する。本発明のフェノールフォーム中の炭化水素含有量は、好ましくは35重量%以下、より好ましくは20重量%以下で、0.05重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましい。一般的にフォームは発泡剤が気化することによって樹脂中に生じた微細な空間と、該空間同士の間が存在する樹脂部から構成される。本発明では該空間部を気泡とよび、該樹脂部を気泡壁とよぶ。通常、気泡は $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ 1 mm 程度の大きさである。

20

本発明のフェノールフォームの平均気泡径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上で、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均気泡径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、気泡壁の厚さに限界が有ることから、必然的にフォーム密度が上昇し、その結果発泡体における樹脂部の伝熱割合が増加しフェノールフォームの断熱性能は不十分となる。また、逆に平均気泡径が $200\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、輻射による熱伝導が増加するようになり、フェノールフォームの断熱性能が低下する。

フェノールフォームはその内部に比較的大きな空隙（通常、直径約 1 mm 以上）の球状又は不定形の空隙（以下、ボイドという。）を有する。通常ボイドは気泡の合一や発泡剤の不均一な気化、あるいは発泡過程で空気などを巻き込むこと等によって形成されると考えられ、圧縮強度の低下の原因になるとともに、外観上も好ましくない。本発明では、ボイドを次のように定義する。即ち、フェノールフォームの表裏面に平行な横断面を切り出し、その断面に存在する空隙部を後述する方法で測定し、各空隙につきその面積が 2 mm^2 以上のものをボイドとする。本発明のフェノールフォームは、かかるボイドが極めて少なく、該ボイドの総合計面積は上記横断面の全面積の5%以下である。そのため本発明によるフェノールフォームは、圧縮強度のパラツキが小さいという特徴を有する上に、特にボイドによる影響を受けやすく、施工上取り扱いに難があった厚さ 10 mm 以下の薄いフォームでも容易に取り扱えるという極めて優れた効果を有する。また外観上も他の素材からなる断熱材と比較してもほとんど遜色ない。好ましいボイド量は3%以下であり、より好ましくは1%以下である。

30

本発明において気泡壁とは、気泡を形成するフェノール樹脂部をいう。図1に気泡壁構造の模式図を示す。本発明によるフェノールフォームは、図1aに模式的に示される気泡壁構造を有する。従来提案されている炭化水素を発泡剤として用いたフェノールフォームを模式的に示したのが図1bであるが、図1bにおいては、3個の気泡に囲まれた樹脂部の断面（以下、気泡壁切断面と言う（図1中の2））及び内部気泡表面（以下、気泡壁表面と言う（図1中の1））に多数の孔又はへこみ（図1中の3）が認められる。この孔又はへこみは通常直径 $50\text{ }\sim\text{ }1000\text{ nm}$ であり、気泡壁を貫通している場合が多い。

40

本発明によるフェノールフォームは、図1aが示すように気泡壁切断面及び気泡壁表面に孔又はへこみが実質的に存在しない。本発明において、気泡壁に実質的に孔が存在しないとは、電子顕微鏡で気泡壁切断面を観察して、ひとつの気泡壁切断面あたりの孔又はへこみが10個以下、好ましくは5個以下である状態である。

50

この孔又はへこみの形成機構としては、水などの揮発成分が、フェノール樹脂が硬化する際にフェノール樹脂中で分離し塊を形成し、フェノール樹脂が硬化した後に揮発成分が蒸発することによって形成すると考えられている。特にこの孔又はへこみが形成されると、発泡剤と空気との置換を促進し熱伝導率を上げてしまうと言われている。本発明者らは、この孔又はへこみの存在がフェノールフォームの機械的強度の低下と脆性の増加の主要な原因の少なくとも一つを形成していると考えている。この孔又はへこみの存在は従来公知であり、これらを無くす試みとしては、発泡剤はCFC類であるが、例えば特開昭53-13669号公報、特公昭63-20460号公報がある。特開昭53-13669号公報ではレゾール樹脂中の水分量を極端に制限することにより、また、特公昭63-20460号公報では高分子量のレゾール樹脂を用いて、それぞれ発泡性組成物の高粘度化を図り、気泡壁強度を向上させ、樹脂部の孔又はへこみを無くす技術が提案されている。本発明者らの研究によると、これらの方法は、発泡性組成物の粘度が高くなるために、HC発泡剤を適用した場合、その取り扱いが難しく、さらに発泡倍率も上がり難い等の問題があった。HC類を発泡剤とするフェノールフォームにおいては、この孔又はへこみが実質的に存在せず、しかも高性能なフォームは従来知られていなかった。

10

本発明のフェノールフォーム構造は、特定の反応性を有するレゾール樹脂を、特定の条件下で発泡し、硬化させることによって初めて得ることができる。

即ち、本発明では混合機内で混合されて得られた発泡性組成物が、混合機から出た時には既に発泡がある程度進行している状態にしておき、その後発泡を進行させ、硬化反応工程に移行させ、段階的に昇温して揮発成分を気相に放出しながら硬化を完結させることにより、気泡壁切断面及び気泡壁表面に孔又はへこみが実質的に存在せず、ポイド量が少なく、微細で均一な気泡構造であるフェノールフォームを得ることができる。

20

本発明のフェノールフォームにおいては、独立気泡率は80%以上であることが好ましく、より好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。独立気泡率が80%未満であると、気泡中の発泡剤と空気との置換速度が上がり断熱性能の経時低下が著しくなる恐れがあるばかりではなく、発泡体の脆性が増加して機械的実用性能を満足しなくなる恐れがある。

本発明のフェノールフォームの初期熱伝導率は、 $0.022 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.020 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot$ 以下 $0.010 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot$ 以上である。更に本発明のフェノールフォームは断熱材としての重要な特性である熱伝導率の経時的増大も小さい。本発明によるフェノールフォームの300日後の熱伝導率の上昇は、 $0.002 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot$ 以下、好ましくは $0.001 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot$ 以下であり、より好ましくは $0.0005 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot$ 以下である。このように本発明によるフェノールフォームは優れた断熱性能を有するのである。

30

本発明のフェノールフォームの脆性は、30%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以下1%以上である。このように本発明によるフェノールフォームは脆性が著しく改善されている。

次に、本発明のフェノールフォームの製造法について説明する。

フェノールフォーム製造に用いるレゾール樹脂は、フェノールとホルマリンを原料としてアルカリ触媒により $40 \sim 100$ の温度範囲で加熱して重合させる。また、必要に応じてレゾール樹脂重合時に尿素等の添加剤を添加しても良い。尿素を添加する場合は予めアルカリ触媒でメチロール化した尿素をレゾール樹脂に混合することがより好ましい。レゾール樹脂に含まれるメチロール化尿素量は、通常レゾール樹脂に対し1~30重量%である。合成後のレゾール樹脂は、通常過剰の水を含んでいるため、発泡に際し発泡に適した水分量まで調整される。本発明では水分量は4重量%以上、好ましくは5重量%以上で、12重量%以下、好ましくは9重量%以下に調整される。発泡に供せられるレゾール樹脂の好適な粘度は40 において 1000 cps 以上、好ましくは 3000 cps 以上で、 30000 cps 以下、好ましくは 25000 cps 以下である。レゾール樹脂に尿素等の添加剤を添加した場合には、添加剤を含むレゾール樹脂の粘度が上記範囲を満足する必

40

50

要がある。

また、本発明のフェノールフォームを得るには原料となるレゾール樹脂（添加剤を添加した場合も含む）の硬化反応性が重要である。即ち、本発明に於いて後述する方法で求めたレゾール樹脂の粘度上昇速度定数は0.005以上、好ましくは0.01以上で、0.5以下、好ましくは0.35以下である。粘度上昇速度定数が、0.005未満では反応性が低すぎるために発泡性混合物の粘度上昇が遅くなり、気泡径が大きくなり、場合によっては破泡に至り、フォーム性能の低下を引き起こす。一方、0.5を超える粘度上昇速度定数では、気泡壁に孔ができたりに、硬化が速すぎて混合機等で混合中に粘度が上がりすぎ、混合機の内圧が上昇して運転が不能となったり、場合によっては混合機内でレゾール樹脂が完全に固化し、混合機を破損する恐れもある。

10

本発明のフェノールフォームは、適正な粘度に調整された、適正な硬化反応性のレゾール樹脂と、発泡剤、界面活性剤、硬化触媒を混合機に導入し、均一に混合して得た発泡性組成物を発泡、硬化して得ることが出来る。

一般に、フォームの断熱性能、機械的性能はそれを構成する微細な気泡の形態に大きく依存する。即ち、独立気泡率が高く、且つその平均気泡径が5～200 μm の範囲あることが重要である。この微細な気泡を形成するためには、発泡開始が同時期に、短時間に起こることが重要である。発泡は、レゾール樹脂が発泡剤、及び硬化触媒と混合される際の反応熱あるいは混合時の機械的発熱により発泡剤が気化することで開始する。その後気泡は成長し、気泡構造が形成されていく。このとき、発泡剤の相溶性、発泡剤の気化の進行度合い、あるいはレゾール樹脂の架橋反応の進行度合い等によって気泡の形態は大きく影響を受ける。

20

本発明の気泡構造を得るにはこの発泡開始点とその後の成長過程の制御が重要である。発泡開始は発泡性組成物が混合されてのち速やかに起こり、混合機から出たときには既に発泡がある程度まで進んでいる状態が好ましい。混合機から出たときに既に発泡している状態はフロス発泡として知られているが、本発明のフォームを得るにはこの発泡状態を特定条件下に制御することが重要である。この発泡状態は発泡性組成物の混合状態の温度、圧力で制御される。一般的には混合機内の圧力は、早期発泡を防止するためにはより高い圧力を必要とするといわれている。本発明では、混合機内の圧力が使用する発泡剤の蒸気圧、沸点を考慮して適正な範囲に制御される。具体的には、混合機内の圧力が混合機内の温度での発泡剤の蒸気圧（発泡剤が混合物の場合はその混合物の蒸気圧）以上、同蒸気圧+5 kg/cm^2 以下である。混合機内の圧力が発泡剤の蒸気圧未満であると、混合機内で発泡が進みすぎて気泡径の増大、気泡の破壊あるいは気泡同士が合一してポイドまで成長する。一方発泡剤の蒸気圧+5 kg/cm^2 を超える圧力では、発泡の開始あるいは気泡の成長が不均一になり、気泡径のバラツキが増大したり、あるいはポイドの増大を引き起こし良好なフォームを得ることは難しい。好ましくは発泡剤蒸気圧+0.5 kg/cm^2 以上、発泡剤蒸気圧+3 kg/cm^2 以下に制御される。混合機内の温度は10以上、好ましくは20以上で、70以下、好ましくは60以下である。混合機温度が70を超えると、適正圧力範囲でもポイドが多くなったり、混合機内の圧力が上昇して運転できなくなる恐れがある。

30

また発泡開始を短時間に行うために窒素、ヘリウム、アルゴン、空気などの低沸点物質を発泡核として発泡剤に予め添加しておいてもよい。

40

本発明のフォームを得るには、発泡後の硬化反応工程も重要である。硬化初期は70～90で1分から1時間、更に90～100で10分から5時間、必要に応じて100～130で10分から3時間。即ち低い温度から段階的に硬化を進めることが重要である。段階間の温度差は5以上、好ましくは10以上である。

発泡硬化させる際の硬化触媒としては、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの芳香族スルホン酸を単独又は2種以上混合して使用できる。通常の硬化触媒の使用量はレゾール樹脂100重量部に対し1～30重量部の範囲である。また硬化助剤としてレゾルシノール、クレゾール、サリゲニン（o-メチロールフェノール）、p-メチロール

50

フェノールなどを添加しても良い。通常の硬化助剤の添加量は、硬化触媒に対して1～300重量部の範囲である。また、これら硬化触媒を、ジエチレングリコール、エチレングリコールなどの溶媒で希釈して使用することも出来る。

本発明で使用する界面活性剤は、ノニオン系の界面活性剤が効果的であり、例えば、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体であるアルキレンオキサイドや、アルキレンオキサイドとヒマシ油の縮合物、又はアルキレンオキサイドとノニルフェノール、ドデシルフェノールのようなアルキルフェノールとの縮合生成物、更にはポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等のシリコン系化合物、ポリアルコール類等がある。これらの界面活性剤は一種類で用いても良いし、二種類以上を組み合わせて用いても良い。本発明で使用する界面活性剤の量はレゾール樹脂100重量部当たり0.3から10重量部の範囲で好ましく使用される。

10

次に本発明におけるフェノールフォームの組織、構造、特性の評価方法について説明する。

本発明における密度は、20cm角のフェノールフォームを試料とし、この試料に面材、サイディング材等がついている場合はこれを取り除いて、重量と見かけ容積を測定して求めた値であり、JIS K 7222に従い測定した。

本発明における気泡壁の孔又はへこみの数は、次のようにして測定した。試験片はフォームの厚み方向のほぼ中央の表裏面に平行な断面からトリミングカッターで2から3mm程度の厚さで1cm²程度に切削した。試料台に固定した試験片に金スパッタリング処理(15mA、3分間)を行い、走査型電子顕微鏡(日立S-800)で気泡壁切断面の5000倍の拡大写真を撮り観察した。10カ所の切断面を観察して孔又はへこみの数を数え平均して判断した。

20

本発明におけるポイドは次のようにして測定した。フェノールフォームサンプルの厚み方向のほぼ中央を表裏面に平行に切削し100mm×150mmの範囲を200%拡大カラーコピー(それぞれの長さが2倍、即ち面積は4倍になる)をとって、透明方眼紙により1mm×1mmマスが8マス以上のポイド面積を積算し面積分率を計算した。即ち、拡大コピーをとっているため、この8マスが実際のフォーム断面では2mm²の面積に相当する。

独立気泡率は、次のようにして測定した。フェノールフォームからコルクボーラーでくり貫いた直径35から36mmの円筒試料を、高さ30から40mmに切りそろえ、空気比較式比重計1000型(東京サイエンス社製)の標準使用方法により試料容積を測定する。その試料容積から試料重量と樹脂密度から計算した気泡壁の容積を差し引いた値を、試料の外寸から計算した見かけの容積で割った値であり、ASTM D 2856に従い測定した。ただし、フェノール樹脂の密度は1.27g/cm³とした。

30

本発明におけるフェノールフォームの平均気泡径とは、フォームの厚み方向のほぼ中央を表裏面に平行に切削した試験片の断面の50倍拡大写真上にポイドを避けて9cmの長さの直線を4本引き、各直線が横切った気泡の数(JIS K 6402に準じて測定したセル数)を各直線で求め、それらの平均値で1800μmを割った値である。

圧縮強さはJIS K 7220に従い、50mm角の試料を用いて規定ひずみを0.05として測定した。

40

熱伝導率はサンプル200mm角、低温板5、高温板35でJIS A 1412の平板熱流計法に従い測定した。

脆性試験の試験片は、一つの面に成形スキン又は面材を含むように一辺25±1.5mmの立方体12個切り出して試料とした。ただし、フォームの厚さが25mmに満たない場合の試験片の厚さはフォームの厚さとした。室温乾燥した一辺19±0.8mmの櫛製の立方体24個と試験片12個を、埃が箱の外へ出ないように密閉できる内寸191×197×197mmの櫛製の木箱に入れ、毎分60±2回転の速度で600±3回転させる。回転終了後、箱の中身を呼び寸法9.5mmの網に移し、ふるい分けをして小片を取り除き、残った試験片の重量を測定し、試験前の試験片重量からの減少率を計算した値が脆性であり、JIS A 9511に従い測定した。

50

フェノールフォーム中に存在する炭化水素及びフルオロ炭化水素は、以下のようにして測定した。フェノールフォームサンプルを密閉したミキサーに入れセルが破壊されるように粉碎し、気相部を窒素で置換しながらピリジンが入ったガス吸引管に導入し、炭化水素及びフルオロ炭化水素をピリジンに溶解してガスクロマトグラフィーで測定した。

硬化反応性の指標である粘度上昇速度定数は以下の方法で求めた。

重量が10g前後のレゾール樹脂に、トルエンスルホン酸70重量%及びジエチレングリコール30重量%の硬化触媒をレゾール樹脂に対して5重量部精秤して添加し、1分間よく混合する。これを回転式粘度計(東燃産業(株)製R100型粘度計REタイプ)にセットし、40での粘度を30秒間隔で測定する。測定結果のX軸を時間、Y軸を粘度の対数とした片対数プロットする。時間が4分から10分の間を直線とみなし、この「傾き(1/分)」を求める。この「傾き」を「粘度上昇速度定数」とした。

10

レゾール樹脂の粘度は、回転式粘度計で40で測定した。

レゾール樹脂の水分量は以下のようにして測定した。水分量を測定した脱水メタノール(関東化学(株)製)にレゾール樹脂を3重量%から7重量%の範囲で溶解して、その溶液の水分量を測定して、レゾール樹脂中の水分量を求めた。測定にはカールフィッシャー水分計MKC-210(京都電子工業(株)製)を用いた。

次に実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

以下の実施例、比較例において用いたレゾール樹脂は、次のように調整した。

[レゾール樹脂Aの合成]

反応機に、50重量%ホルマリン(三菱ガス化学(株)製)3800gと99重量%フェノール(和光純薬(株)製、試薬特級)3000gを仕込み、プロペラ回転式の攪拌機により攪拌し、温調機により反応機内部液温度を40に調整した。次いで、50重量%苛性ソーダ水溶液を66g加え、反応液を40から85に段階的に上昇させ、85で120分間保持した。その後、反応液を5まで冷却した。これを、レゾール樹脂A-1とする。別途、反応機に50重量%ホルマリン1080gと水1000gと50%苛性ソーダ水溶液100gを加え、尿素(和光純薬(株)製、試薬特級)1600gを仕込み、プロペラ回転式の攪拌機により攪拌し、温調機により反応機内部液温度を40に調整した。次いで、反応液を50から70に上昇させ60分間保持した。これを、メチロール尿素Uとする。

20

次に、レゾール樹脂A-1を6800gに対しメチロール尿素Uを1140g混合して液温度を60に上昇させ一時間保持した。次いで反応液を30まで冷却し、パラトルエンスルホン酸一水和物の50重量%水溶液でpHが6になるまで中和した。この反応液を、60で脱水処理した。これを、レゾール樹脂Aとする。

30

[レゾール樹脂Bの合成]

レゾール樹脂A-1をパラトルエンスルホン酸一水和物の50重量%水溶液でpHが6になるまで中和して、この反応液を、60で脱水処理した。これを、レゾール樹脂Bとする。

[レゾール樹脂Cの合成]

レゾール樹脂Cの合成は50重量%ホルマリンの重量を3200gに変更し、添加するメチロール尿素Uの重量をレゾール樹脂6000gにたいし770gに変更した以外はレゾール樹脂Aと同様に行った。

40

[レゾール樹脂Dの合成]

レゾール樹脂Dの合成は50重量%ホルマリンの重量を4200gに変更し、添加するメチロール尿素Uの重量をレゾール樹脂5000gにたいし610gに変更した以外はレゾール樹脂Aと同様に行った。

[レゾール樹脂Eの合成]

レゾール樹脂Eの合成はメチロール尿素Uを添加せず中和して脱水した以外はレゾール樹脂Cと同様に行った。

[レゾール樹脂Fの合成]

レゾール樹脂Fの合成は、次のように行った。反応機に、50重量%ホルマリン4360

50

gと99重量%フェノール3000gを仕込み、プロペラ回転式の攪拌機により攪拌し、温調機により反応機内部液温度を40に調整した。次いで、50%苛性ソーダ水溶液を66g加え加熱し、25における溶液粘度が62cstになったら、反応液を30まで冷却し、パラトルエンスルホン酸一水和物の50重量%水溶液でpHが6になるまで中和した。この反応液の未反応のホルムアルデヒドに対して77%モルに相当する尿素を添加して脱水した。

[レゾール樹脂Gの合成]

レゾール樹脂Gの合成は次のように行った。37重量%ホルムアルデヒド水溶液(和光純薬(株)製 特級試薬)3850gと99重量%フェノール3000gを混合し、水酸化ナトリウム水溶液(10N)85gを加え、60まで40分間かけて加熱し、60に30分保った。次いで80まで温度を上昇させ30分間保った。さらに温度を上昇させ40分間還流させた。次いで水を減圧脱水し、モノエチレングリコールを727g(レゾール樹脂中13重量%の濃度)添加し、レゾール樹脂Gを得た。

レゾール樹脂の水分量と粘度と粘度上昇速度定数を表1に示す。

実施例1

レゾール樹脂Aにシリコン系界面活性剤(ポリアルキルシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体:ダウコーニングアジア(株)製 ペインタッド32)をレゾール樹脂100gに対して3.5gの割合で溶解した。このレゾール樹脂混合物と、発泡剤としてノルマルペンタン(和光純薬(株)製99+%)50重量%、イソブタン(エスケイ産業(株)製 純度99%以上)50重量%、の混合物に窒素を発泡剤に対して0.3重量%溶解した物と、硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸一水和物50重量%(和光純薬(株)製95+%)とジエチレングリコール50重量%(和光純薬(株)製98+%)の混合物をそれぞれ、レゾール樹脂混合物100重量部、発泡剤6重量部、硬化触媒17重量部の割合で温調ジャケット付きピンミキサーに供給した。このときのミキサー温度は58でミキサー圧力は絶対圧力で6.8kg/cm²であった。ミキサーから出てきた混合物は既に発泡しており、いわゆるフロス状態であった。次いで、該フロスを不織布(スパンボンドE1040旭化成工業(株)製)を敷いた型枠に流し込み厚さを均一に整えた後、同不織布で上面を被覆し、型枠の蓋をした。型枠は硬化反応中に発生する水分が外部に放出できるように設計されている。次いで同型枠を70のオープンに入れ30分間保持した後90のオープンに1時間保持しその後100のオープンに1時間保持した。得られたフェノールフォームについて測定した結果を表3に示す。孔又はへこみ測定の5000倍電子顕微鏡写真を図2に示す。ポイド測定用切断面の写真を図6に示す。

実施例2~13並びに比較例1

レゾール樹脂、発泡剤組成、ミキサー温度、ミキサー圧力を表2に記載のように変えた以外は、実施例1と全く同様に行った。得られたフォームの物性結果を表3に示す。比較例1の孔又はへこみ測定の5000倍電子顕微鏡写真を図3に示す。比較例1のポイド測定用切断面の写真を図7に示す。

比較例2

レゾール樹脂、発泡剤組成、ミキサー温度、ミキサー圧力を表2に記載のように変更し、更に硬化工程を80で5時間に変更した以外は実施例1と全く同様に行った。得られたフォームの物性結果を表3に示す。

比較例3

発泡剤としてパラフィン(和光純薬(株)製、融点44から46、一級試薬)5重量%と窒素0.3重量%を溶解したノルマルペンタンとイソブタンの重量比1対1の混合物を使用してミキサー温度を74、ミキサー圧力を8.5kg/cm²に変更して、硬化工程を80で5時間に変更した以外は実施例1と全く同様に行った。得られたフォームの物性結果を表3に示す。

比較例4

発泡剤としてパーフルオロエーテル(ガルデン(Galden)HT-70(アウジモンド(株)製))3重量%と窒素0.3重量%を溶解したノルマルペンタンとイソブタンの

10

20

30

40

50

重量比 1 対 1 の混合物を使用してミキサー温度を 7 4 °C、ミキサー圧力を 8 . 4 k g / c m² に変更して、硬化工程を 8 0 °C で 5 時間に変更した以外は実施例 1 と全く同様に行った。得られたフォームの物性結果を表 3 に示す。

比較例 5

レゾール樹脂、ミキサー圧力を表 2 に記載のように変更した以外は実施例 1 と全く同様に行った。得られたフォームの物性結果を表 3 に示す。

比較例 6

レゾール樹脂、ミキサー温度、ミキサー圧力を表 2 に記載のように変更し、硬化工程を 1 1 0 °C、3 時間に変更した以外は実施例 1 と全く同様に行った。得られたフォームの物性結果を表 3 に示す。

比較例 7

レゾール樹脂 F を 4 7 . 7 5 g 秤取り、これにアルキルフェノールエトキシエステル（ハーフフォーム P I (H a r f o a m P I) ハンツマン社 (H u n t s m a n C h e m i c a l C o .) 製) とエチレンオキサイド - プロピレンオキサイド ブロックコポリマー（プルロニック F 1 2 7 (P l u r o n i c F 1 2 7) バスフ社 (B A S F) 製) の重量比 1 対 1 の混合物を 2 . 2 5 g カップの中で混合した。この混合物のカップにノルマルペンタン 4 . 5 g を室温で攪拌しながら混合した。次にレゾールシノール 3 5 g とジエチレングリコール 4 3 . 3 g と無水トルエン - キシレンスルホン酸 (U l t r a T X : W i t c o C h e m i c a l 社製) 2 1 . 7 g を混合した硬化触媒組成物 5 g を攪拌しながら加えた。カップの中身を予め 7 5 °C に加熱しておいた型枠に移した。型枠に蓋をして 7 5 °C のオープンに入れた。2 0 分後フォームを型から外し、更に 7 0 °C で 3 時間硬化した。孔又はへこみ測定の 5 0 0 0 倍電子顕微鏡写真を図 4 に示す。得られたフォームの物性結果を表 3 に示す。

比較例 8

レゾール樹脂 G 1 0 0 重量部に対してヒマシ油エトキシレート X (ヒマシ油 1 モル当たり 5 4 モルの酸化エチレン) 4 . 0 重量部とヒマシ油エトキシレート Y (ヒマシ油 1 モル当たり 5 4 モルの酸化エチレン) 8 . 0 重量部を予め混合して加えた。その混合物にノルマルペンタン 8 . 9 重量部とパーフルオロペンタン (P F - 5 0 5 0 : 3 M 社製) 2 . 2 重量部を予め混合しておいたものを室温で加えエマルジョンを形成させた。このエマルジョンに 5 0 % 硫酸を 1 7 . 5 部加え充分混合した。この混合物を型枠にそそぎ入れ、型枠を 6 0 °C のオープンに 1 時間入れて、フォームを硬化した。フォームの物性は製造の 2 4 時間後に切断して測定した。孔又はへこみ測定の 5 0 0 0 倍電子顕微鏡写真を図 5 に示す。得られたフォームの物性結果を表 3 に示す。

なお、表 3 における “ - ” は未測定を意味する。また、比較例 1 ~ 6 についてはボイドが多いことから圧縮強度測定値はそのバラツキの幅を示した。

表 1

レゾール樹脂	4 0 °C 粘度 (cP)	水分量 (%)	粘度上昇速度定数 (1/分)
A	5 1 0 0	6 . 2	0 . 0 8
B	3 3 0 0	5 . 9	0 . 3 4
C	4 0 0 0	6 . 4	0 . 0 4
D	5 2 0 0	5 . 3	0 . 3 2
E	6 0 0 0	8 . 5	0 . 6 5
F	5 3 0 0	7 . 4	0 . 1 5
G	3 2 0	9 . 2	0 . 0 1

表 2

	樹脂	発泡剤/組成比 (%)		窒素量 対発泡剤 重量%	ミキサー条件		発泡剤蒸気 圧*1 (kg/cm ²)
					温度 (°C)	圧力*1 (kg/cm ²)	
実施例 1	A	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	58	6.8	5.5
実施例 2	B	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	53	6.2	4.9
実施例 3	C	イソペンタン/50	イソブタン/50	0.3	46	5.5	4.3
実施例 4	D	イソペンタン/50	イソブタン/50	0.3	58	6.8	5.7
実施例 5	A	イソペンタン/50	イソブタン/50	0.3	54	6.6	5.2
実施例 6	A	イソペンタン/100	--	0.3	57	4.1	2.5
実施例 7	A	ノルマルペンタン/100	--	0.3	63	3.9	2.4
実施例 8	A	ノルマルペンタン/50	ノルマルブタン/50	0.3	47	4.7	3.2
実施例 9	A	イソペンタン/50	ノルマルブタン/50	0.3	51	4.6	3.8
実施例 10	A	イソペンタン/90	F-134a/10	0.3	55	5.0	3.3
実施例 11	A	ノルマルペンタン/60	F-134a/40	0.3	63	8.8	7.5
実施例 12	A	イソペンタン/40	イソブタン/40	0.3	62	9.4	7.9
実施例 13	A	ノルマルペンタン/40	ノルマルブタン/30	0.3	61	8.9	7.2
比較例 1	E	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	61	7.1	5.9
比較例 2	A	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	73	8.3	7.7
比較例 3	A	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	74	8.5	7.9
比較例 4	A	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	74	8.4	7.9
比較例 5	D	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	58	15.0	5.5
比較例 6	B	ノルマルペンタン/50	イソブタン/50	0.3	54	6.1	5.0
比較例 7	F	ノルマルペンタン/100	...	--	*2	*3	--
比較例 8	G	ノルマルペンタン/80	パーフルオロペンタン/20	--	*2	*3	--

*1:絶対圧力、*2:常温、*3:常圧

表3

	密度 (kg/m ³)	独立気泡 率(%)	平均気泡 径(μm)	炭化水素含 有量(重 量%)	熱伝導率*2 製造直後	熱伝導率*2 200日後	熱伝導率*2 300日後	圧縮強度 (kg/cm ²)	脆性 (%)	孔又はへ こみ*1	ポイド (%)
実施例1	28	96	102	4.3	0.0173	0.0176	0.0176	1.8	13	○	0.5
実施例2	31	90	96	3.8	0.0179	-	-	2.1	15	○	0.4
実施例3	30	93	89	4.0	0.0177	0.0179	0.0180	1.9	10	○	0.6
実施例4	29	92	97	4.1	0.0180	-	-	1.8	13	○	0.7
実施例5	29	92	93	4.1	0.0176	-	-	1.9	11	○	0.5
実施例6	27	94	88	5.0	0.0175	0.0178	0.0178	1.7	8	○	0.3
実施例7	28	95	85	4.8	0.0182	-	-	1.8	6	○	0.4
実施例8	28	91	93	4.3	0.0180	-	-	1.8	13	○	0.5
実施例9	29	93	103	4.1	0.0176	-	-	1.9	14	○	1.1
実施例10	30	91	112	4.1	0.0170	0.0173	0.0174	2.0	15	○	1.3
実施例11	30	89	121	3.0	0.0167	-	-	1.9	13	○	1.6
実施例12	29	90	108	3.6	0.0171	-	-	1.8	14	○	1.1
実施例13	29	91	117	3.3	0.0169	-	-	1.8	13	○	2.0
比較例1	35	75	170	3.0	0.0223	0.0291	0.0298	0.9~1.9	38	×	8.8
比較例2	28	91	133	4.3	0.0195	-	-	1.1~1.6	17	○	6.4
比較例3	29	92	124	4.0	0.0195	-	0.0217	1.0~1.5	15	○	6.2
比較例4	29	90	120	4.1	0.0190	-	-	0.9~1.7	18	○	6.5
比較例5	27	83	182	4.2	0.0205	-	-	0.7~1.4	34	△	6.5
比較例6	28	77	189	4.1	0.0225	0.0289	-	1.1~1.4	26	×	3.5
比較例7	24	88	230	5.6	0.0193	0.0214	0.0221	0.8	32	△	-
比較例8	38	85	260	3.7	0.0188	0.0219	-	1.6	37	×	-

*1: ○は10個以下、△は11個以上50個以下、×は51個以上、*2: 熱伝導率(kcal/m・hr・°C)

実施例に示すように、本発明によるフェノールフォームは、炭化水素発泡剤を用いて、熱伝導率が0.022kcal/m・hr・°C以下で、経時変化もほとんどない優れた断熱性能を示し、ポイドが少ないために10mm以下の薄い板でも安定して取り扱えるようになった。

これに対し、比較例2~4に示すフェノールフォームは、気泡壁の孔又はへこみが10個以下で優れた初期断熱性能を示すものの経時変化がみられた。また、本発明と比較するとポイドが多いため、圧縮強度が低めで、圧縮強度のバラツキも大きく、10mm以下の薄

い板の場合、折れやすいという現象がみられた。

また、比較例 7、8 に示す液状の発泡性組成物から発泡硬化させる方法では、フロス法と比較して発泡倍率が大きくなるため気泡径が大きくなる。また、発泡が均一に行われないため、気泡壁に孔又はへこみが生じるものと考えられる。

産業上の利用可能性

本発明のフェノールフォームは、優れた断熱性能を有し、圧縮強度等の機械強度に優れ、表面脆性が著しく改善されているため建築用断熱材として好適であり、またオゾン層破壊の恐れがなく地球温暖化係数が小さい発泡剤を使用しているため、地球環境に適合している。

【図面の簡単な説明】

10

図 1 は、フェノールフォームの気泡壁構造を説明するための模式図である。図 1 a は本発明の気泡壁に実質的に孔が存在しない気泡壁構造模式図であり、図 1 b は従来技術の孔又はへこみが存在する気泡壁構造模式図である。

図 2 は、実施例 1 の、孔又はへこみが存在しない気泡壁切断面の電子顕微鏡写真である。

図 3 は、比較例 1 の、孔又はへこみが存在する気泡壁切断面の電子顕微鏡写真である。

図 4 は、比較例 7 の、孔又はへこみが存在する気泡壁切断面の電子顕微鏡写真である。

図 5 は、比較例 8 の、孔又はへこみが存在する気泡壁切断面の電子顕微鏡写真である。

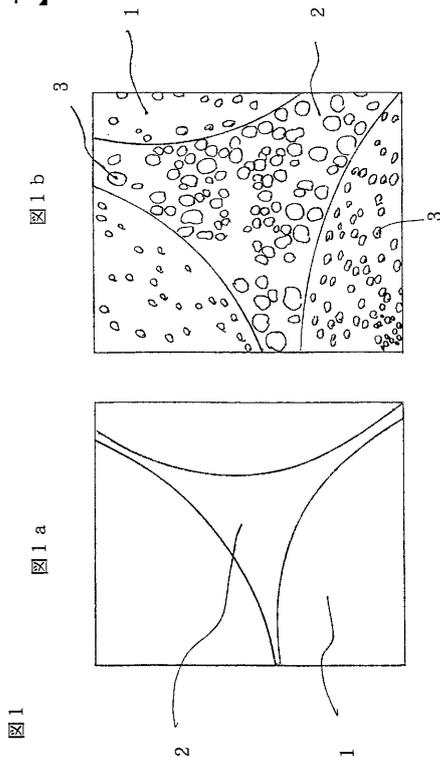
図 6 は、実施例 1 の、ポイド測定用断面の 100 mm x 150 mm の範囲の写真である。

図 7 は、比較例 1 の、ポイド測定用断面の 100 mm x 150 mm の範囲の写真である。

図中、1 は気泡壁表面、2 は気泡壁切断面、及び 3 は孔又はへこみを示す。

20

【図 1】



【図 2】

図 2



5 μm

【 図 3 】
図 3



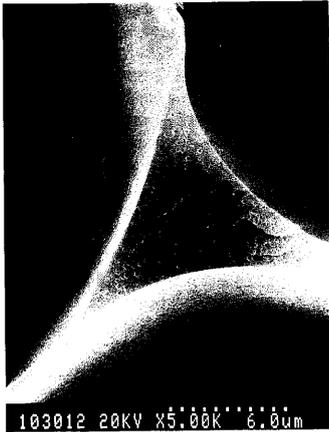
5 μm

【 図 4 】
図 4



5 μm

【 図 5 】
図 5



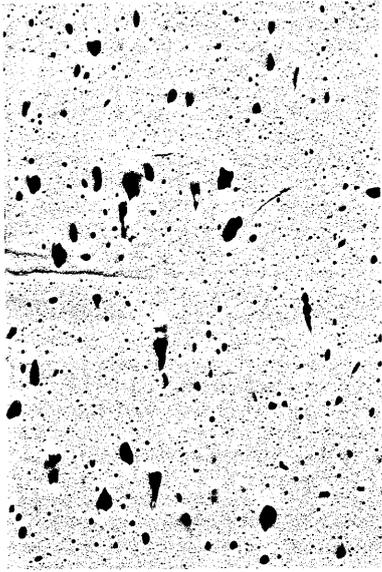
5 μm

【 図 6 】
図 6



10 cm

【 図 7 】
図 7



1 0 c m

フロントページの続き

(72)発明者 高佐 健治

神奈川県横須賀市湘南鷹取六丁目3番5号

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平05-179036(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/14