(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2001年5月31日 (31.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/38081 A1

(51) 国際特許分類[7]: B32B 3/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08295

(22) 国際出願日: 2000年11月24日 (24.11.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/335902
1999年11月26日 (26.11.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto (JP). 旭ファイバーグラス株式会社 (ASAHI FIBER GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒101-0045 東京都千代田区神田鍛冶町3丁目6番地3 Tokyo (JP).

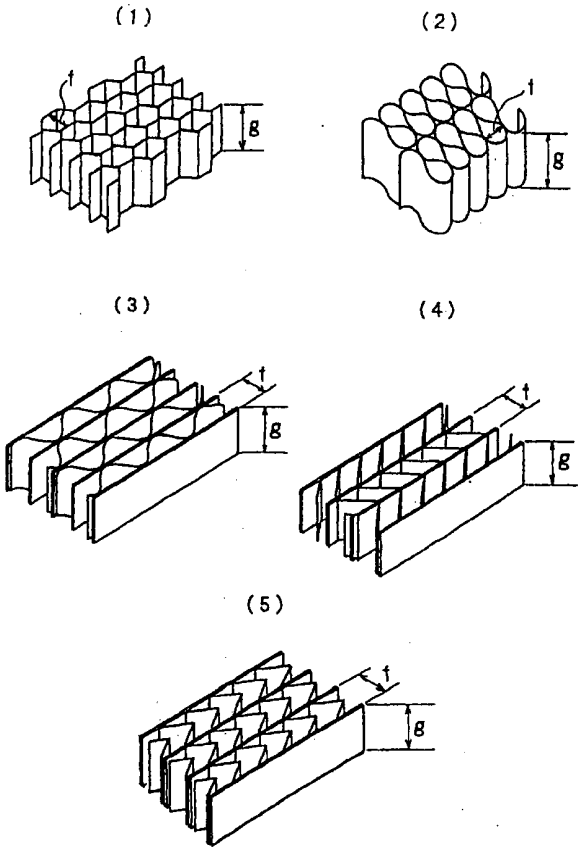
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎 薫 (YAMAZAKI, Kaoru) [JP/JP]. 熊谷 康 (KUMAGAI, Yasushi) [JP/JP]. 清水倫和 (SHIMIZU, Tomokazu) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 井上 顕 (INOUE, Akira) [JP/JP]. 田口昌道 (TAGUCHI, Masamichi) [JP/JP]. 尾崎憲吾 (OZAKI, Kengo) [JP/JP]; 〒101-0045

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB CORE MATERIAL FOR SANDWICH STRUCTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: サンドイッチ構造体用ハニカム芯材及びその製造方法



(57) Abstract: A honeycomb core material for a sandwich structure which comprises a honeycomb body having a cell size of 3 to 100 mm and a porosity of 92 to 99.5 % according to JIS-A6931 and, filled in cells thereof, a composite foam comprising a phosphate-containing inorganic foam prepared by expanding an aqueous mixture containing a phosphate, a curing agent, a blowing agent and an urethane polymer having NCO groups, followed by curing, and an urethane type organic foam. The honeycomb core material is excellent in flame retardation, thermal insulation and noise insulation and has improved transportability and handleability, and further can be suitably used also for a sandwich structure having a curved face due to the softness and flexibility of the foam.

WO 01/38081 A1

[続葉有]

東京都千代田区神田鍛冶町3丁目6番地3 旭ファイバーグラス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：泉名謙治，外(SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

難燃性、断熱性、遮音性に優れ、及び搬送性、取扱性が改善され、また発泡体が柔軟で弾力性を有するために曲面形状のサンドイッチ構造体用にも適するハニカム芯材及びその製造方法を提供する。

ＪＩＳ－Ａ６９３１によるセルサイズ：３～１００ｍｍ、空隙率：９２～９９．５％を有するハニカム体のセル内に、リン酸類、硬化剤発泡剤及びＮＣＯ基を有するウレタンポリマーを含む水性混合物を発泡硬化させることにより得られるリン酸系無機発泡体とウレタン系有機発泡体との複合発泡体が充填されている。

明細書

サンドイッチ構造体用ハニカム芯材及びその製造方法

技術分野

本発明は、サンドイッチ構造体用ハニカム芯材及びその製造方法に関する。

背景技術

従来から、ハニカム芯材を鋼板等の剛性の表面材でサンドイッチしたサンドイッチ構造体は、軽量性、剛性、吸音性、断熱性等の特性が良好であることから、ドアや間仕切り等の建築材料の内装または外装パネルや航空機、車両等の構造用材料として広く使用されている。これら構造体の諸特性のうち、吸音性や断熱性を向上させるために、ハニカム体のセル内に樹脂発泡体を充填したハニカム芯材も知られている。

しかし、従来の樹脂発泡体を充填したハニカム芯材では、セル中に充填された樹脂発泡体が硬質でもろいため、搬送等によりたわみが生じるとセルから発泡体が抜け落ちやすく、結果として搬送性や取扱性が劣っていた。またハニカム芯材のセル全体に樹脂の発泡体が充填されていない状態では、ハニカム芯材の断熱性が不均一または劣るものであった。このため、特開平１－３０１３２９号公報では、ハニカム芯材のセルの壁の一方向の端部に切欠部を設けることによって発泡体の抜け落ちを防止している。しかしながら、この場合、隔壁が連続でないため機械的強度、特にせん断強度が劣るといった問題を有していた。

一方、国際公開ＷＯ９７／１１９２５号公報には、常温、常圧条件下の発泡体での成形が可能で、不燃性、耐火性が優れるものとしてリン酸類の発泡体が開示されている。しかしながら、かかる発泡体は柔軟で弾力性があるため、それ自体では剛性を必要とする構造体として不十分な場合もあった。

本発明の課題は、従来の樹脂発泡体を充填したハニカム芯材の断熱性、遮音性を保持しながら、樹脂発泡体が柔軟で弾力性を有し、また、搬送性、取扱性が改善されたサンドイッチ構造体に適し、且つ曲面のサンドイッチ構造体にも対応できるハニカム芯材及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、上記課題を達成するためになされたものである。即ち、本発明は、ハニカム体とそのセル内の少なくとも一部に充填された充填物とからなり、前記ハニカム体が、日本工業規格、ＪＩＳ－Ａ６９３１に規定されるセルサイズとして３～１００ｍｍ、空隙率として９２～９９．５％を有し、且つ前記充填物が、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）及び必要により発泡剤（ｃ）から得られる無機発泡体と、ＮＣＯ基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）及び水（ｅ）から得られる有機発泡体との複合発泡体であることを特徴とするサンドイッチ構造体用ハニカム芯材にある。

更に、本発明は、ＪＩＳ－Ａ６９３１に規定されるセルサイズとして、３～１００ｍｍを有し、空隙率として９２～９９．５％を有するハニカム体のセルに対し、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）、ＮＣＯ基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）、水（ｅ）及び必要により発泡剤（ｃ）含む混合物を充填し、発泡硬化させることを特徴とするサンドイッチ構造体用ハニカム芯材の製造方法にある。

かかる本発明によるハニカム芯材は、そのセルへの充填物が、上記無機と有機の複合発泡体であることにより、従来の有機発泡体では得られない難燃性、不燃性に優れ、且つ従来の無機発泡体では得られない柔軟で弾力性を有する。加えて、本発明者の知見によると、かかる複合発泡体を形成する成分をハニカム体のセル内で発泡、硬化させる場合には、該発泡体の発泡、膨張力が、本来の大きいウレタンポリマーの接着性と相まってハニカムと充填物との極めて大きい接着性を与えることが判明した。

これによって、本発明のハニカム芯材は、ハニカム体から充填物が抜け落ちることがなく、搬送、取り扱いが容易であり、また柔軟性を有するため製造後の変形が可能であるため、ハニカム芯材への平板などの表面材の取り付けが良好で、且つ曲面を有する構造体にも適応することが可能となる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明のハニカム芯材に使用されるハニカム体の幾つかの代表例の斜視図を示す。これらは、それぞれセルが以下の形状を有する。（１）：六角形状、
（２）：円形状、
（３）：段ボール形状、
（４）：リブ形状、
（５）：折り紙形状。

発明の実施するための最良の形態

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のハニカム芯材を形成するハニカム体は、連続する部材からなる隔壁によって仕切られた、六角形、四角形、三角形等の多角形、円形、不等辺多角形などの実質上連続的な幾何学的なセル（貫通孔）を有する形態を有する。ハニカム体のセルサイズ及び空隙率は、製造されるハニカム芯材の剛性に関係し、これらは、ＪＩＳ－Ａ６９３１によって規定される。セルサイズは、添付した図１の（ｆ）で示され、好ましくは３～１００mm、特には５～５０mmが適切である。空隙率は、（ハニカム体が占める容積－ハニカム体の隔壁材料の容積）÷ハニカム体が占める容積で定義される。本発明では、９２～９９．５％、特には９３～９８％が適切である。

ハニカム体の空隙率が上記範囲より小さい場合、充填する際に発泡体がセルの隔壁に付着し易く充填が難しくなるとともに、ハニカム体が占める割合が大きく

なり、熱を伝え易いハニカム体の量が増えることによってハニカム芯材の断熱性が低下し、なおかつ重量の増加につながるため好ましくない。一方大きい場合にはハニカム体が占める割合が小さくなり、ハニカム芯材の強度が低下するため不適切である。ハニカム体の隔壁の肉厚は、この空隙率と反比例の関係を有するが、好ましくは、０．０２～３ｍｍである。

ハニカム体の厚みは、図１の（ｇ）で示され、必要とされる機械的物性、断熱性、遮音性、防火性などにより適宜選ばれる。例えば、オフィスの間仕切りでは、５０ｍｍ以下の薄いものが好ましく、防火、耐火性が必要とされる場合には４０ｍｍ以上であることが好ましい。また、断熱性が要求される冷凍冷蔵用パネルなどでは２００～４００ｍｍが好ましい。

ハニカム体の材質としては、金属、ペーパー、難燃化ペーパー、繊維と樹脂との複合材、プラスチック、セラミックス、セラミックスペーパー等が挙げられる。上記金属としては、アルミニウム、ステンレス、スチール等が挙げられる。上記ペーパーとしては、クラフト紙、パルプ等の植物繊維若しくはポリエステル、ポリアミド、レーヨン、ポリビニルアルコール等の合成繊維からなるペーパー、アラミドペーパー、グラファイトペーパー、ガラスペーパー等の有機質もしくは無機質繊維からなるペーパー、またはこれらに使用される繊維質原料に珪酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン、リン化合物、ハロゲン化合物、ホウ素化合物等をペーパー化の際に混合、添加するか、ペーパー化した後あるいはハニカム化した後に、後含浸するかして得られた難燃化ペーパー等が挙げられる。

また、上記繊維と樹脂との複合材としては、前述した各種ペーパー、及びガラス、グラファイト、アラミド、熱可塑性ポリエステル、レーヨン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、パルプ、等の無機及び有機繊維の織布または不織布に、フェノール、ポリイミド、ポリエステル、エポキシ等の熱硬化性樹脂、またはナイロン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂を含浸させた繊維と樹脂との樹脂含浸ハニ

カムが挙げられる。また、上記プラスチックハニカムとしては、塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート等のハニカムが挙げられ、更に、上記セラミックスハニカムとしては、コージェライト、ムライト等のハニカムが挙げられ、上記セラミックスペーパーハニカムとしては、アルミナ、アルミナシリカ繊維等のハニカムが挙げられる。

このうち、機械的物性、耐熱性、難燃性、単位重量の軽さ及び価格などの理由から、アルミニウム、ステンレス、スチールからなる金属ハニカムや、フェノール樹脂含浸ハニカム、ポリイミド樹脂含浸ハニカムからなる樹脂含浸ハニカムや、ＪＩＳ　Ｐ８１２８に規定される試験における灰化残留物が４０重量％以上である難燃性ハニカムが好ましい。機械的強度や断熱性に優れ、安価である点から珪酸マグネシウムまたは水酸化アルミニウムを４０重量％以上含有させた難燃性ペーパーハニカムを用いることが特に好ましい。

上記アルミニウムハニカムとしては、ＪＩＳＨ４０００に規定される５０５２、５０５６、２０２４、３００３、３００４等のアルミニウム合金の箔を使用したものが一般的であり、上記スチールハニカムとしては、比較的低カーボンのスチールの箔を接着剤で貼り合わせた後、展帳して用いるのが好ましい。更に金属ハニカムとしては、金属の箔をコルゲート状に成形したものを接着して得られたコルゲートハニカムと呼ばれるものでもよく、これらの金属ハニカムには必要に応じて耐蝕コーティング処理が施される。

これにより、金属ハニカムを使用した場合、発泡体中のウレタン成分や、リン酸類との接着性が良好となるため、比較的セルサイズの大きな金属ハニカムであっても発泡体の抜け落ちがなく、取扱い性も良好である。

また、フェノール樹脂含浸ハニカム及びポリイミド樹脂含浸ハニカムとしては、クラフト、パルプ等の植物繊維からなるペーパー、アラミドペーパー、ガラスペーパー、ガラス繊維織布、グラファイト繊維織布またはアラミド繊維織布等にフ

ェノール樹脂またはポリイミド樹脂を含浸したものが好ましい。

前記植物繊維や樹脂等の有機物を含むハニカムを使用すると、発泡体を充填しないハニカム（ハニカム単体）よりも、本発明における発泡体を充填したハニカムの方が、ハニカム芯材としての難燃性が良好であることが判明した。

また、水酸化アルミニウムまたは珪酸マグネシウムを含有する難燃性ペーパーハニカムとしては、水酸化アルミニウム若しくは珪酸マグネシウムをパルプ等の有機繊維やガラス繊維等の無機繊維とともにペーパー状に抄きあげたものを接着剤で貼り合わせた後、展張したものが好ましい。

前記珪酸マグネシウムまたは水酸化アルミニウムを含有させたハニカムを用いることで、通常ハニカムと発泡体とを複合させた時に想定される芯材の機械的強度よりも著しく機械的強度が向上する。

本発明でハニカム体に充填される充填物は、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）及び必要により発泡剤（ｃ）から得られる無機発泡体と、ＮＣＯ基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）及び水（ｅ）から得られる有機発泡体との複合発泡体からなる。無機発泡体を形成する硬化剤（ｂ）と発泡剤（ｃ）とは、両者の機能をもつ単一のものでもよく、またそれぞれ別のものでもよい。かかる無機発泡体は、難燃性、剛性に優れるが、脆性に危うい点があるが、本発明の発泡体は、ウレタンプレポリマーと水からの有機発泡体と複合化することにより脆性は大幅に改善される。

複合発泡体における無機発泡体と有機発泡体の比率は、本発明における充填物の物性、引いては、ハニカム芯材の特性に関係するが、無機発泡体／有機発泡体の比率（重量基準）が、好ましくは、３／１ ～５０／１である。有機発泡体に対する無機発泡体の比率が５０倍以下である場合には、脆くならず、接着性や柔軟性が良好であり、一方、３倍以上の場合には、難燃性や防火性が良好である。なかでも、この比率は、５／１～３０／１が更に好ましい。

本発明の複合発泡体は、ハニカム体のセルに対し、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）、

ＮＣＯ基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）、水（ｅ）及び必要により発泡剤（ｃ）を含む混合物を充填し、発泡硬化させる。例えば、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）、発泡剤（ｃ）及びウレタンプレポリマー（ｄ）からなる水性混合物を作成し、これをハニカム体のセル内に充填して、無機発泡体と有機発泡体とを実質的に同時に発泡硬化させることにより得られる。（ａ）と（ｂ）と必要により（ｃ）からの無機発泡体と（ｄ）と（ｅ）からの有機発泡体は、実質的に同時に発泡硬化させ、且つハニカムのセル内で発泡させることが重要であり、これにより上記の優れた特質を有する複合発泡体が得られる。

本発明における複合発泡体において、リン酸類（ａ）としては、例えば、リン酸、亜リン酸、無水リン酸、縮合リン酸、これらの多価金属塩、これらの多価金属塩と水溶性アミンとの塩またはこれらの二種以上の混合物が使用される。なかでも、第一リン酸多価金属塩、第二リン酸多価金属塩などの酸性リン酸多価金属塩、またはこれらの塩と水溶性アミンとの塩の使用が耐水、耐湿性や発泡体のセル強度が高いなどの理由で好ましい。上記多価（２～３価またはそれ以上）金属としては、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、バリウム、鉄等が挙げられる。なかでも、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムが好ましい。これらのリン酸多価金属塩、亜リン酸多価金属塩等の形で添加する方法の他に、リン酸、亜リン酸と化学的に活性な金属化合物、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の多価金属酸化物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の多価金属水酸化物等をリン酸、亜リン酸等のリン酸類と別々に系内に添加し、系内で反応させる方法をとることもできる。

なかでも、リン酸類（ａ）としては、リン酸、第一リン酸マグネシウム、第一リン酸アルミニウム、第一リン酸亜鉛またはこれら二種以上の混合物の使用が特に好ましい。その理由は、耐水性、耐湿性や発泡体のセル強度が高いためである。

また、リン酸類（ａ）としては、酸性リン酸多価金属塩と水溶性アミン類との塩の使用が最も好ましい。ここで、水溶性アミン類とは、水に対して、２０℃に

おいて、１重量%以上溶解するものを意味する。これにより水性混合物の急激な発泡硬化を制御することによって、未発泡状態すなわち流動性を有する時間が長くなり、例えば、ドクターブレード等による厚みの均一化が可能となり、結果として、ハニカム体の各セル内に均一に充填することができる。また、水性混合物が発泡する前にハニカム体のセル内に充填することが可能となるため、発泡体の泡をハニカム体が破壊することがなく、結果として安定した均一な発泡が行われ、ハニカム芯材としての断熱性の向上および軽量化が可能となる。

上記水溶性アミン類としては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジアリルアミン、トリエチルアミン、トリアリルアミン等の２級または３級のアルキルアミン類（炭素数２～１８）；ピリジン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ルチジン等の複素環式アミン類（炭素数３～２０）；モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン等のアミノアルコール類（炭素数２～１８）；尿素等の常温～２００℃程度に沸点をもつ水溶性アミンが挙げられる。水溶性アミン類の好ましいものは、トリエチルアミン、Ｎ－エチルモルホリン、モノエタノールアミン、尿素である。水溶性アミンの酸性リン酸多価金属塩の１当量に対する添加量は、通常０．０１～１当量であり、好ましくは０．０５～０．５当量である。

本発明の発泡体におけるリン酸類（ａ）の含有量は、本発明の発泡体中のリンの原子量に換算した好ましい範囲で言えば、３～２０重量%、特に４～１８重量%である。リン原子の含有量が３重量%未満では得られる発泡体の防火性能が低下することがある。リン原子の含有量が２０重量%を超えると、該プレポリマー（ｄ）の分散性が低下するため均一な発泡構造が得られなくなることもある。

本発明の発泡体における、前記硬化剤（ｂ）としては、炭酸塩（ｂ１）、金属酸化物及び／または金属水酸化物（ｂ２）、または酸またはアルカリと反応してガスを発生する軽金属（ｂ３）が使用され、これらを２種以上併用してもよい。

炭酸塩（ｂ１）の好ましい例としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸マグネシウム，塩基性炭酸亜鉛等が挙げられる。なかでも、多価金属炭酸塩が好ましく、特には、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛等の塩基性塩が好ましい。

金属酸化物（ｂ２）の好ましい例としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛が挙げられ、金属水酸化物（ｂ２）は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛が挙げられる。なかでも、多価金属酸化物または多価金属水酸化物が特に好ましい。金属酸化物及び／または金属水酸化物（ｂ２）としては、リン酸類（ａ）として、リン酸類と多価金属酸化物若しくは多価金属水酸化物との反応物を用いる場合に（ａ）を作る際に過剰に用いた未反応の金属化合物も利用される。

上記軽金属（ｂ３）の好ましい例としては、マグネシウム，アルミニウム，亜鉛等が挙げられる。（ｂ）の中で好ましいものは、（ｂ１）または（ｂ２）であり、特に好ましいものは（ｂ１）である。

上記硬化剤の使用量は、リン酸類（ａ）の１００重量部に対して、０．１～２００重量部が好ましく、硬化剤（ｂ１）の場合には、発泡剤の機能も有しているので発泡と硬化の度合いを考慮すると、特には１～１５０重量部が好ましい。

本発明の発泡体における発泡剤（ｃ）は、上記硬化剤（ｂ）の種類によっては別の発泡剤を使わなくともよい。即ち、（ｂ１）及び（ｂ３）の場合、（ｂ１）及び（ｂ３）が発泡剤（ｃ）の機能も有しており、一方、（ｂ２）は、硬化剤の機能しかないので発泡剤（ｃ）が必要である。かかる発泡剤（ｃ）としては、低沸点有機溶剤または熱分解によりガスを発生させる有機化合物が挙げられる。

上記揮発性の低沸点（沸点が好ましくは１２０℃以下）有機溶剤としては、エーテル類、ケトン類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類が挙げられ、これら発

泡剤は、単独または二種以上の混合物として使用することができる。

上記エーテル類の好ましい例は、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等であり、上記ケトン類の好ましい例は、アセトン、メチルエチルケトン等であり、上記炭化水素類の好ましい例は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等である。上記ハロゲン化炭化水素類の好ましい例は、沸点が０～１００℃のものであり、塩化メチレン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類や 2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（ＨＣＦＣ１２３）、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(ＨＣＦＣ１４１ｂ)等の塩素化フッ素化炭化水素類、及び1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン（ＨＦＣ２３６ｅａ）、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ２４５ｆａ）等のフッ素化炭化水素類等である。

上記熱分解によりガスを発生させる有機化合物の好ましい例は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアルデヒド等のアゾ系化合物；ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ジニトロソテレフタールアミド等のニトロソ化合物；P-トルエンスルホニルヒドラジド、P,P'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド）、等のスルホニルヒドラジド化合物；メチルエチルケトンパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、クメンパーオキサイド等の有機過酸化物；ヒドラゾジカルボンアミド、ヒドラゾジカルボン酸イソプロピル、トリルヒドラジノトリアミン、P-トルエンスルホニルセミカルバジド等のヒドラゾ系化合物が好ましい。また５－フェニルテトラゾール、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、尿素等の化合物も使用できる。発泡剤（ｃ）として、好ましくは沸点が０～１００℃のハロゲン化炭化水素類またはアセトンが挙げられる。

本発明における発泡剤（ｃ）の量はリン酸類（ａ）の１００重量部に対して、通常５５重量部以下であり、好ましくは、０．５～５０重量部、特には、５～４５重量部が適切である。硬化剤として、（ｂ２）を用いた場合、発泡剤を別に用いるために硬化剤に対し発泡剤を適宜選択することで、硬化反応に対する発泡時間を適宜調整することが可能となり、ハニカム体への発泡体の充填が十分となる。

また硬化剤と発泡剤の量をそれぞれ調整することが可能なため、所望の軟質から硬質迄の幅広い範囲であり、かつ発泡倍率に応じて決めることが容易となる。

本発明において、ＮＣＯ基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）としては、有機ポリイソシアネート化合物（ｎ）と活性水素含有化合物（ｈ）とから誘導され、且つＮＣＯ基を分子内に有するものが挙げられる。有機ポリイソシアネート化合物（ｎ）としては、例えば、下記（ｎ１）～（ｎ５）が挙げられる。但し、（ｎ１）～（ｎ５）における炭素数は、ＮＣＯ基中の炭素数を除く値である。

（ｎ１）炭素数２～１２の脂肪族ポリイソシアネート、

（ｎ２）炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネート、

（ｎ３）炭素数８～１２の芳香脂肪族ポリイソシアネート，

（ｎ４）炭素数６～２０の芳香族ポリイソシアネート，

（ｎ５）（ｎ１）～（ｎ４）のポリイソシアネートの変性物.

脂肪族ポリイソシアネート（ｎ１）の具体例としては、

・エチレンジイソシアネート、

・テトラメチレンジイソシアネート、

・ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、

・ドデカメチレンジイソシアネート、

・２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、

・リジンジイソシアネート、

・１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネートが挙げられる。

脂環族ポリイソシアネート（ｎ２）の具体例としては、

・イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、

・ジシクロヘキシルメタン－４，４'－ジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、

・１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、

・メチルシクロヘキサン－２，４－ジイソシアネート（水添ＴＤＩ）、

・１，４－ビス（２イソシアネートエチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

芳香脂肪族ポリイソシアネート（ｎ３）の具体例としては、

・ｐ－キシリレンジイソシアネート、

・テトラメチルキシレンジイソシアネート等が挙げられる。

芳香族ポリイソシアネート（ｎ４）の具体例としては、

・１，４－フェニレンジイソシアネート、

・２，４－または２，６－トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、

・ジフェニルメタン－２，４’－または４、４’－ジイソシアネート（ＭＤＩ）、

・ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、

・３，３’－ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、

・粗製ＴＤＩ、

・ポリフェニルメタンポリイソシアネート［通称粗製ＭＤＩ：アニリン等の芳香族アミンまたはその混合物とホルムアルデヒドとの縮合物（ジアミノジフェニルメタンと、少量、例えば１～２０重量％の３個以上のアミノ基を有するポリアミンとの混合物となる）のフォスゲン化物である。］

等が挙げられる。

（ｎ１）～（ｎ４）のポリイソシアネートの変性物（ｎ５）の具体例としては、（ｎ１）～（ｎ４）として上記に例示したポリイソシアネートのイソシアネート基の代わりに、カーボンアミド基、ウレチジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビューレット基、イソシアヌレート基、ウレタン基等を導入した変性物が等が挙げられる。

これら有機ポリイソシアネート化合物（ｎ）の選択には、特に限定はなく、発泡体の物性およびコストに合わせ、単独もしくは任意の組み合わせでウレタンプレポリマーを誘導するための成分として使用することができる。これらのなかで、ＨＤＩ，ＩＰＤＩ，水添ＭＤＩ，水添ＴＤＩ，ＴＤＩまたはＭＤＩが好ましく、特に、ＩＰＤＩ，ＴＤＩまたはＭＤＩが好ましい。

上記活性水素含有化合物（ｈ）としては、例えば、低分子量ポリオール（ｈ１）

および高分子量ポリオール（ｈ２）が挙げられる。ここで、（ｈ１）と（ｈ２）の各分子量の範囲をヒドロキシル基価で示すと、（ｈ１）のヒドロキシル基価は、通常３００～１０００またはそれ以上、好ましくは３５０～８００である。また、（ｈ２）のヒドロキシル基価は、通常３００未満、好ましくは２０～２５０、特に４０～２００である。又、活性水素含有化合物（ｈ）の官能基数は（ｈ１）、（ｈ２）の何れの場合も通常２～８またはそれ以上である。

低分子量ポリオール（ｈ１）としては、下記（ｈ１－１）～（ｈ１－６）が挙げられる。

（ｈ１－１）脂肪族２価アルコール類

（ｈ１－２）環状基を有する低分子ジオール類

（ｈ１－３）３価アルコール類

（ｈ１－４）４～８価またはそれ以上の多価アルコール類

（ｈ１－５）アルカノールアミン類

（ｈ１－６）（ｈ１－１）～（ｈ１－５）の化合物の、エチレンオキサイド及び／またはプロピレンオキサイドの低モル付加物

一方高分子量ポリオール（ｈ２）としては下記（ｈ２－１）～（ｈ２－６）が挙げられる。

（ｈ２－１）ポリオキシアルキレンポリオール

（ｈ２－２）ポリエステルポリオール

（ｈ２－３）ポリオレフィンポリオール

（ｈ２－４）アクリルポリオール

（ｈ２－５）ヒマシ油系ポリオール

（ｈ２－６）重合体ポリオール

低分子量ポリオール（ｈ１）のうち、脂肪族２価アルコール類（ｈ１－１）の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングルコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１、４ブタンジオール、ネオペンチルグリコ

ール、1、6ヘキサンジオール、1、8オクタメチレンジオール等が挙げられる。環状基を有する低分子ジオール類（ｈ１－２）の具体例としては、1、4ビス（2ヒドロキシエトキシフェニル）プロパンなどが挙げられる。3価アルコール類（ｈ１－３）の具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどが挙げられる。4官能以上の多価アルコール類（ｈ１－４）の具体例としては、ソルビトール、シュークローズなどが挙げられる。アルカノールアミン類（ｈ１－５）の具体例としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等が挙げられる。上記低モル付加物（ｈ１－６）の具体例としては、これら（ｈ１－１）～（ｈ１－５）の具体例として挙げたものに、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドをヒドロキシル基価が３００以上となる範囲内の低モル付加させたものが挙げられる。

一方、高分子量ポリオール（ｈ２）のうち、ポリオキシアルキレンポリオール（ｈ２－１）としては、低分子量ポリオール（ｈ１）の項で説明した（ｈ１－１）～（ｈ１－５）の化合物や低分子アミン類、多価フェノール類などにアルキレンオキサイドを付加したものが挙げられる。低分子アミン類としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの低分子ポリアミンや、nブチルアミン、ステアリルアミン等の低分子モノアミンが挙げられる。多価フェノール類としては、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどが挙げられる。付加するアルキレンオキサイドとしては、炭素数2から4のアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドおよびこれらの併用（併用の場合、ブロックでもランダム付加でもよい）が挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオール（ｈ２－１）の具体例としては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。

ポリエステルポリオール（ｈ２－２）としては、例えば、下記（ｈ２－２１）～（ｈ２－２３）が挙げられる。

（ｈ２－２１）２官能以上の多価アルコール類とジカルボン酸類とを反応させて得られる縮合ポリエステルポリオール、

（ｈ２－２２）ラクトンの開環重合により得られるポリラクトンポリオール（ｈ２－２３）エチレンカーボネートと１、６ヘキサンジオールの反応により得られるポリカーボネートポリオール、縮合ポリエステルポリオール（ｈ２－２１）を構成するジカルボン酸類としては、例えば、炭素数２～２０の脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など）、炭素数８～２４の芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸等）、これらジカルボン酸の無水物、低級アルキル（炭素数１～４）エステルもしくは酸ハライド（酸クロライドなど）、およびこれらの２種以上の混合物があげられる。ポリラクトンポリオール（ｈ２－２２）に用いるラクトンとしては、例えば、εカプロラクトンが挙げられる。

これらのポリエステルポリオール（ｈ２－２）の具体例としては、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリエチレンポリプロピレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリブチレンヘキサメチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリ（ポリテトラメチレネーテル）アジペート、ポリエチレンアゼレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンアゼレート、ポリブチレンセバゲート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

ポリオレフィンポリオール（ｈ２－３）の具体例としては、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール等が挙げられる。アクリルポリオール（ｈ２－４）の具体例としては、ヒドロキシエチルアクリレートとエチルアクリレートの共重合物、ヒドロキシエチルアクリレート

とエチルアクリレートとスチレンの共重合物等があげられる。ヒマシ油系ポリオール（ｈ２－５）としては、（ｈ２－５１）ヒマシ油；（ｈ２－５２）ヒマシ油脂肪酸と多価アルコールやポリオキシアルキレンポリオールとのポリエステルポリオールおよびこれらの２種以上の混合物があげられる。（ｈ２－５２）の具体例としては、ヒマシ油脂肪酸とトリメチロールプロパンとのモノ、ジまたはトリエステル；ヒマシ油脂肪酸とポリオキシプロピレングリコールとのモノまたはジエステルなどが挙げられる。

重合体ポリオール（ｈ２－６）としては、（ｈ２－１）～（ｈ２－５）として例示した高分子量ポリオール中で、アクリロニトリル、スチレン等、米国特許第３３８３３５１号明細書等に記載のエチレン性不飽和単量体を重合して得られるものが挙げられる。重合体ポリオール（ｈ２－６）を構成するエチレン性不飽和単量体単位の含量は、通常０．１～７０重量%、好ましくは５．０～６０重量%である。重合体ポリオール（ｈ２－６）の製造法としては、例えば、ポリオール中でエチレン性不飽和単量体を重合開始剤（ラジカル発生剤など）の存在下に重合させる方法（例えば、米国特許第３３８３３５１号明細書記載の方法）が挙げられる。

以上活性水素含有化合物(ｈ)として例示したもののうち特に好ましいものは、ポリオキシアルキレンポリオール（ｈ２－１）のうちのエチレンオキサイド付加物であり、エチレンオキサイド付加物を単独、もしくは活性水素含有化合物（ｈ）の一部として使用することが好ましい。この場合、活性水素含有化合物（ｈ）中のオキシエチレン単位の含有量で言うと、１０～９５重量%、特に５０～９０重量%とするのが好ましい。エチレンオキサイド付加物を使用することにより、水性混合物とする際の該プレポリマー（ｄ）の分散性が向上する。

低分子量ポリオール（ｈ１）と高分子量ポリオール（ｈ２）は、それぞれ単独で用いても併用してもよく、低分子量ポリオール（ｈ１）と高分子量ポリオール（ｈ２）との使用比率は特に制限はなく、例えば、発泡体の脆性の改善効果をよ

り高度とする為や、可とう性の付与効果をより高くするには、重量比で、（ｈ１）：（ｈ２）＝（０～５０）：（５０～１００）となるよう、（ｈ２）の使用比率を多くするとよい。他方、発泡体の剛性をより高くするには、重量比で、（ｈ１）：（ｈ２）＝（５０～１００）：（０～５０）となるよう、（ｈ１）の使用比率を多くするとよい。

また、該プレポリマー（ｄ）の分子量、粘度の調整等のため、（ｈ）成分として必要によりモノオール（ｈ３）を併用してもよい。モノオール（ｈ３）としては、

・メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、２－エチルヘキサノール、ドデカノール等の脂肪族１価アルコール類、

・アルキルフェノール（オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等）のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）付加物

等が挙げられる。モノオール（ｈ３）のヒドロキシル価は、通常（ｈ１）または（ｈ２）と同じ範囲である。活性水素化合物（ｈ）中の必要により用いるモノオール（ｈ３）の割合は、（ｈ）の平均官能基数が通常２以上、好ましくは２．５以上となる範囲内である。

上記ウレタンプレポリマー（ｄ）中のＮＣＯ含量は、好ましくは、０．５～３０重量％である。また、ウレタンプレポリマー（ｄ）の性状は、好ましくは、常温で液状であり、且つ、ある程度の分子量、分子組成であることが好ましい。そのゲルパーミエーション クロマトグラフィーによる数平均分子量は、好ましくは１，０００～５０，０００である。

ウレタンプレポリマー（ｄ）は、例えば、反応缶に有機ポリイソシアネートと活性水素含有化合物を仕込み、温度５０～１２０℃にて反応することにより製造できる。本発明における発泡体中のウレタンプレポリマー（ｄ）単位の含有量即ち、発泡体製造時における全固形分に対する（ｄ）の含有量は、３～３０重量％、

特に５～２５重量％であることが好ましい。本発明の発泡体には、燃焼後の形状保持、または発熱、発煙を抑制させるためにホウ酸または多価金属ホウ酸塩を発泡体中、１～５０重量％含有させることができる。

本発明の発泡体には、物性やコストを考慮して必要により無機充填材を含有させても良い。無機充填材としては、セメント（ポルトランドセメント、アルミナセメント等）、粘土鉱物（モンモリナイト、ベントナイト等）、無機質軽量骨材（パーライト、シラスバルーン等）、無機繊維（ロックウール、グラスウール等）、フライアッシュ、シリカフューム、珪石粉、セラミック粉、水酸化アルミニウム、アルミナ、硫酸カルシウム等の他非水溶性の無機粉末材料が挙げられる。更に、発泡体の引張強度、曲げ強度等の 向上のため有機繊維の含有も可能である。これらの添加量は、特に制限はなく、通常、リン酸類（ａ）１００重量部に対して、１８００重量部以下、好ましくは１０～５００重量部が適切である。

本発明の発泡体は、更に高い防火性を付与するため、難燃剤を加えて発泡硬化させることもできる。難燃剤の好ましい例としては、非ハロゲン燐酸エステル、ハロゲン含有燐酸エステル、活性水素含有難燃剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化亜鉛等が挙げられる。これらは、二種以上併用できる。難燃剤の使用量はウレタンプレポリマーの１００重量部に対して、好ましくは４０重量部以下、特には０．１～３０重量部が適切である。

本発明によって、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）、プレポリマー（ｄ）、水（ｅ）及び必要により発泡剤（ｃ）を混合して水性混合物とし、これをハニカムのセル内に充填し、発泡硬化させることにより本発明のハニカム芯材が得られる。水性混合物中の水の量は、スラリー化が可能な範囲であれば、必要以上には水を加える必要はなく、水が多い程発泡硬化したものの乾燥に時間や手間がかかる。水の量は、混合物中の固形分の濃度が５０～９０重量％程度が好ましい。

本発明において、有機発泡体を形成するプレポリマー（ｄ）の硬化速度をコントロールするために、例えば、触媒を使用することができる。触媒の好ましい例

としては、ジブチルチンジラウレート、アルキルチタン酸塩、有機珪素チタン酸塩、スタナスオクトエート、オクチル酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ビスマス、ジブチル錫ジオルソフェニルフェノキサイト、錫オキサイドとエステル化合物（ジオクチルフタレート等）の反応生成物等の金属系触媒、モノアミン類（トリエチルアミン等）、ジアミン類（N，N，N’，N’－テトラメチルエチレンジアミン等）、トリアミン類（N，N，N’，N”，N”－ペンタメチルジエチレントリアミン等）、環状アミン類（トリエチレンジアミン等）等のアミン系触媒等が挙げられる。触媒の量は、プレポリマー（ｄ）の１００重量部に対して、通常７重量部以下、好ましくは０．００１～５重量部である。

また、本発明では、形成される発泡体のセル構造をコントロールするためには、整泡剤を使用することができる。整泡剤の好ましい例としては、シリコン系界面活性剤が挙げられ、例えば、トーレ・ダウコーニング・シリコーン社製の“ＳＨ－１９２”、“ＳＨ－１９３”、“ＳＨ－１９４”、東芝シリコーン社製の“ＴＦＡ－４２００”、・日本ユニカー社製の“Ｌ－５３２０”、“Ｌ－５３４０”、“Ｌ－５３５０”、信越化学社製の“Ｆ－１２１”、“Ｆ－１２２”が挙げられる。整泡剤の添加量は、ウレタンプレポリマーの１００重量部に対して、通常２重量部以下、好ましくは０．００１～１重量部である。

本発明において、上記水性混合物を作成し、これをハニカムのセル内で発泡硬化させる好ましい具体的方法は次のようである。水性混合物は、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）、プレポリマー（ｄ）、水（ｅ）及び必要により使用される発泡剤（ｃ）、無機充填材を一括に混合して作成してもよい。また、リン酸類（ａ）またはその水溶液とプレポリマー（ｄ）を混合した後、硬化剤（ｂ）、及び必要により使用される発泡剤（ｃ）、無機充填材をそれぞれ別個にまたはこれらを予め混合しスラリー化したものを混合して作成してもよい。

上記水性混合物をハニカム体のセル中に充填する方法としては、特に限定はなく、セル中にスラリー状の水性混合物を流し込む方法や吹き付けによる充填方法、

或いは、前記水性混合物を平面状に慣らした後、ハニカム体を上方から押し付けて充填する方法などが挙げられる。これらの方法では、ハニカム体に水性混合物を充填した後、充填したハニカム体の面に平滑な面材を当接させて十分に固定することが好ましい。これにより発泡体がハニカム体のセルの外に膨張することを防止することができる。また、水性混合物は、ハニカム体の全部のセルまたはセル全体に充填する必要はない。このようにしてハニカム体の厚み方向に沿ってセルの一部に発泡体が充填されたハニカム芯材を製造することができる。上記水性混合物のハニカム体のセル内の充填率は通常２０容積％以上であり、好ましくは３０～１００容積％である。

上記水性混合物は、ハニカム体のセル内に充填後、好ましくは、常温常圧条件下、数秒～数十分の内に発泡し、次いで硬化が終了して発泡体を形成する。但し、冬期、気温が低い場合や、工程上発泡硬化時間を短縮したい場合は、静置中に、５０℃程度に加熱してもよい。その後、必要により８０～１００℃に加熱して余剰水をとばしてもよい。

このようにして製造される本発明の無機と有機の複合発泡体は、上記したように優れた特性を有するが、特に上記水性混合物に含まれる多価金属炭酸塩（ｂ１）、軽金属（ｂ３）、発泡剤（ｃ）の添加量を制御することにより、その比重を０．０１～１．５の広い範囲に調整できる。特に、本発明の複合発泡体では、比重０．１以下の低い場合に、発泡体の柔軟性が強く発現し、結果として、得られるハニカム芯材は柔軟性を有する。

かくして、本発明では、硬質から軟質のものまで、幅広い材質の複合発泡体を有するハニカム芯材を得ることができる。また、本発明では、得られたハニカム芯材の断熱性能もハニカム体の材質の選定及び上記水性混合物の組成を制御し、特に比重のコントロールにより、例えば、０．０４ｋｃａｌ／ｍ・ｈｒ・℃以下の低い熱伝導率を付与することが可能な上、防火性も不燃材から準不燃材相当のレベルである。

本発明におけるハニカム芯材に貼り合わせる表面材としては、金属板では、鋼板、アルミニウム合金板、ステンレス板、チタニウム合金板等が挙げられ、木質板としては、合板、パーティクルボード、ＭＤＦ（中質繊維板）、ラワン、杉板等が挙げられ、プラスチック板としては、ＦＲＰ板、塩化ビニル板、アクリル板、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエチレンやフェノール、メラミン、尿素樹脂等の比較的燃えにくい樹脂の発泡体が挙げられる。また無機質板としては、石膏板、スレート板、珪酸カルシウム板、タイル、セラミックス板等が挙げられ、天然石板としては、大理石、御影石、ライムストーン、トラバーチン等が挙げられる。更に、これらの表面材には、必要に応じて塗装、メッキ、表面化粧材との張合わせ、樹脂化粧または塗装、プライマー、防錆、抗菌、抗カビ処理等が１種または２種以上複合されて施される。

耐火性、難燃性、強度、意匠性等の点から、前記鋼板としては、カラー鋼板、ガルバニウム鋼板、ボンデ鋼板、亜鉛メッキ鋼板等が挙げられ、。前記アルミニウム合金板としては、非熱処理合金（耐食アルミニウム合金）のＡｌ－ｍｇ系合金の５０００系、熱処理合金（高力アルミニウム合金）のＡｌ、Ｃｕ、Ｍｇ系合金の２０００系、Ａｌ、Ｍｇ、Ｓｉ系合金の６０００系やＡｌ、Ｚｎ、Ｍｇ系合金の７０００系等が挙げられ、ステンレス板としては、ＳＵＳ４３０、ＳＵＳ３０４等が挙げられ、これらの金属板およびチタニウム合金板が好ましく採用される。また、前述の無機質板および天然石板はいずれも好適であり、またプラスチック板としては、前記フェノール、メラミン、尿素樹脂等の比較的燃えにくい樹脂を発泡したものが好適で、これに無機繊維で補強した難燃性ボード等好ましい。

なお、ハニカム芯材と表面材との接合の場合には、接着剤、ろう材を用いたり、拡散接合等の方法を用いたりすることができる。なかでも接着剤を使用する方法が一般的である。接着剤にはエポキシ系、ウレタン系、ビニルフェノリック系等の熱硬化系の接着剤と、合成ゴム系や酢酸ビニル系等の熱可塑性の接着剤とがあり、その形態としては、溶液状、ペースト状、固形状、フィルム状等の形態をな

している。これら、接着剤の選定としては、表面材及びハニカム体の材質、接着力、硬化条件、接着設備、耐久性、価格等によって適宜選択される。また、その接着方法としては、ターンバック法、ピンチローラー法、ホットプレス法、バキュームバック法、オートクレーブ法等があり、これらの方法は単独または組み合わせて行うことができる。また、接合する表面材の接着面には、接着材に応じたプライマー処理や脱脂処理、及びサンディング等の接合面を荒らす処理等を施すことも可能である。

以下に、本発明について実施例をあげて更に具体的に説明するが、本発明の解釈はかかる実施例によって制限されるものでないことはもちろんである。

実施例１

タンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの50重量%水溶液（ａ－１）と、空気中の水分と反応しないように窒素で置換してタンクＤに入れたＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）、タンクＢに入れた塩基性炭酸マグネシウム（ｂ－１）とを準備した。上記それぞれのタンクから、先ず、（ａ－１）と（ｄ－１）とを（ａ－１）／（ｄ－１）が５０重量部／５重量部になるように取り出し、スパイラルピンミキサーで混合攪拌した直後に、振動フィーダーにて（ｂ－１）を３０重量部添加して更に混合した。

なお、本実施例１及び下記する実施例で使用したＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）とは、以下のものを表す。ＴＤＩ－８０［日本ポリウレタン（株）製、商品名：コロネートＴ－８０］１００重量部に対して、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール［分子量２１８８、エチレンオキサイド６０重量%とプロピレンオキサイド４０重量%とのブロックコポリマー］４２０重量部を反応させプレポリマーとしたもの。プレポリマーのＮＣＯ含量は６．２重量%、数平均分子量１３５５で、常温で粘調な樹脂溶液。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサー（太平洋機工製）の吐出口から、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に厚みが平滑

になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は１．５０ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、セルサイズ１７ｍｍ、空隙率９５．３％、厚さ４０ｍｍの珪酸マグネシウムを全重量の７７重量％含有する難燃性ペーパーハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。

上記水性混合物は、ベルトプレスでの滞留中に発泡硬化が終了し、形成された発泡体はハニカムの厚みの約８０％を占めていた。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．０ｋｇ／m^2であった。

実施例２

実施例１と同様にタンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの 50 重量％水溶液（ａ－１）と、空気中の水分と反応しないように窒素で置換してタンクＤに入れたＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）とを準備し、タンクＢには酸化マグネシウム（ｂ－２）、タンクＣにはアセトン（ｃ－１）を準備した。上記それぞれのタンクから、先ず、（ａ－１）と（ｄ－１）とを（ａ－１）／（ｄ－１）が５０重量部／５重量部になるように取り出し、スパイラルピンミキサーで混合攪拌した直後に、（ｃ－１）を１０重量部と振動フィーダーにて（ｂ－２）を４０重量部添加して更に混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、ＰＥＴフィルム上に厚みが平滑になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は1.６８ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、実施例１と同様のペーパー状ハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。上記水性混合物は、ベルトプレスの滞留中に発泡、硬化が終了し、形成された発泡体は、ハニカムの厚みの約７０％を占めていた。その後９０℃で２時間加熱乾燥するこ

とにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．１ｋｇ／m^2であった。

実施例３

タンクＡに第一リン酸マグネシウムの５０重量%水溶液とトリエチルアミンを重量比で１９：１の割合で混合した塩（ａ－２）を準備した他は実施例１と同様に、空気中の水分と反応しないように窒素で置換してタンクＤに入れたＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）と、タンクＢに入れた塩基性炭酸マグネシウム（ｂ－１）とを準備した。上記それぞれのタンクから、先ず、（ａ－２）と（ｄ－１）とを（ａ－２）／（ｄ－１）が５３重量部／５重量部になるように取り出し、スパイラルピンミキサーで混合攪拌した直後に、振動フィーダーにて（ｂ－１）を３０重量部添加して更に混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に吐出させ、ドクターブレードを用いて十分に厚みを均一にした後、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は1.５５ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、実施例１と同様のペーパーハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。上記水性混合物は、ベルトプレスの滞留中に発泡、硬化が終了し、形成された発泡体は、各々のハニカムセル内の充填量が均一であり、ハニカムの厚みの約７０%を占めていた。尚、本ハニカム芯材は、発泡速度を遅らせたことによって、上記水性混合物が未発泡状態、すなわち、流動性を有する時間が長くなり、その厚みを十分に均一化することが可能になり、結果として各ハニカムセル内の充填量が均一であった。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．０ｋｇ／m^2であった。

実施例４

実施例３のトリエチルアミンを尿素に変えて、第一リン酸マグネシウムの５０

重量%水溶液と尿素とを重量比で９９：１の割合で混合した以外は同様にしてハニカム体に充填した。

形成された発泡体は、各々のハニカムセル内の充填量が均一であり、ハニカムの厚みの約７０%を占めていた。尚、本ハニカム芯材は、発泡速度を遅らせたことによって、上記水性混合物が未発泡状態、すなわち、流動性を有する時間が長くなり、その厚みを十分に均一化することが可能になり、結果として各ハニカムセル内の充填量が均一であった。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．１ｋｇ／m^2であった。

実施例５

直径６００ｍｍの半円柱状をした凸型と直径６４０ｍｍのハーフパイプ状の凹型との間に、ハニカム芯材側片面に２液性常温硬化型エポキシ系接着剤を塗布した厚み０．５ｍｍのカラー鋼板を載せ、その上に実施例１で作成したハニカム芯材、更に同様に片面に２液性常温硬化型エポキシ系接着剤を塗布したカラー鋼板を載せたうえで型を閉じ、常温で２４時間放置して接着剤を硬化させ、曲面サンドイッチパネルを作成した。その際、ハニカム芯材は割れや発泡体の脱落もなく、鋼板との接着も完全なものであった。

実施例６

実施例３と同様に、タンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの 50 重量%水溶液とトリエチルアミンとを重量比で１９：１の割合で混合した塩（ａ－２）と、空気中の水分と反応しないように窒素で置換してタンクＤに入れたＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）、タンクＢに入れた塩基性炭酸マグネシウム（ｂ－１）とを準備した。上記それぞれのタンクから、先ず、（ａ－２）と（ｄ－１）とを（ａ－２）／（ｄ－１）が５３重量部／５重量部になるように取り出し、スパイラルピンミキサーで混合攪拌した直後に、振動フィーダーにて（ｂ－１）を３０重量部添加して更に混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、Ｐ

ＥＴフィルム上に厚みが平滑になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は１．５２ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、セルサイズ１９ｍｍ、空隙率９６．０％、厚さ４０ｍｍの水酸化アルミニウムを全重量の４７重量％、ロックウールを２４重量％含有する難燃性ペーパーハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。

上記水性混合物は、ベルトプレスでの滞留中に発泡硬化が終了し、形成された発泡体はハニカムの厚みの約９０％を占めていた。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．２ｋｇ／m^2であった。

実施例７

実施例３と同様に、タンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの 50 重量％水溶液とトリエチルアミンとを重量比で１９：１の割合で混合した塩（ａ－２）と、空気中の水分と反応しないように窒素で置換してタンクＤに入れたＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）、タンクＢに入れた塩基性炭酸マグネシウム（ｂ－１）とを準備した。上記それぞれのタンクから、先ず、（ａ－２）と（ｄ－１）とを（ａ－２）／（ｄ－１）が５３重量部／５重量部になるように取り出し、スパイラルピンミキサーで混合攪拌した直後に、振動フィーダーにて（ｂ－１）を３０重量部添加して更に混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、ＰＥＴフィルム上に厚みが平滑になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は１．５２ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、セルサイズ１９ｍｍ、空隙率９５．８％、厚さ４０ｍｍのクラフトペーパーハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。

上記水性混合物は、ベルトプレスでの滞留中に発泡硬化が終了し、形成された

発泡体はハニカムの厚みの約９０％を占めていた。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．１ｋｇ／m^2であった。

実施例８

実施例３と同様に、タンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの 50 重量%水溶液とトリエチルアミンとを重量比で１９：１の割合で混合した塩（ａ－２）と、空気中の水分と反応しないように窒素で置換してタンクＤに入れたＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）、タンクＢに入れた塩基性炭酸マグネシウム（ｂ－１）とを準備した。上記それぞれのタンクから、先ず、（ａ－２）と（ｄ－１）とを（ａ－２）／（ｄ－１）が５３重量部／５重量部になるように取り出し、スパイラルピンミキサーで混合攪拌した直後に、振動フィーダーにて（ｂ－１）を３０重量部添加して更に混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、ＰＥＴフィルム上に厚みが平滑になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は１．５０ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、セルサイズ９．５ｍｍ、空隙率９８．２％、厚さ４０ｍｍのアルミニウムハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。

上記水性混合物は、ベルトプレスでの滞留中に発泡硬化が終了し、形成された発泡体はハニカムの厚みの約９０％を占めていた。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．４ｋｇ／m^2であった。

比較例１

タンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの５０重量%水溶液（ａ－１）と、タンクＢに入れた塩基性炭酸マグネシウム（ｂ－１）とを準備した。上記それぞれのタンクから取り出した（ａ－１）５０重量部に（ｂ－１）３０重量部を添加

してスパイラルピンミキサーで混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、ＰＥＴフィルム上に厚みが平滑になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は１．５０ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、実施例１と同様のペーパー状ハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。

上記水性混合物は、ベルトプレスの滞留中に発泡、硬化が終了し、形成された発泡体は、ハニカムの厚みの約５０％を占めていた。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．２ｋｇ／m^2であった。

比較例２

タンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの50重量%水溶液（ａ－１）と、タンクＢに入れた酸化マグネシウム（ｂ－２）、タンクＣに入れたアセトン（ｃ－１）を準備した。上記それぞれのタンクから、（ａ－１）５０重量部に（ｃ－１）を１０重量部と（ｂ－２）を４０重量部添加してスパイラルピンミキサーで混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、ＰＥＴフィルム上に厚みが平滑になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は１．５３ｋｇ／m^2であった。

更に、別途に準備した、実施例１と同様のペーパーハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。

上記水性混合物は、ベルトプレスの滞留中に発泡、硬化が終了し、形成された発泡体は、ハニカムの厚みの約４０％を占めていた。その後９０℃で２時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は２．２ｋｇ／m^2であった。

比較例３

実施例１と同様にしてタンクＡに入れた第一リン酸マグネシウムの 50%水溶液（ａ－１）と、空気中の水分と反応しないように窒素で置換してタンクＤに入れたＴＤＩプレポリマー（ｄ－１）、タンクＢに入れた塩基性炭酸マグネシウム（ｂ－１）とを準備した。上記それぞれのタンクから、先ず、（ａ－１）と（ｄ－１）とを（ａ－１）／（ｄ－１）が５０重量部／５重量部になるように取り出し、スパイラルピンミキサーで混合攪拌した直後に、振動フィーダーにて（ｂ－１）を３０重量部添加して更に混合した。

得られたスラリー状の水性混合物をスパイラルピンミキサーの吐出口から、ＰＥＴフィルム上に厚みが平滑になるように吐出させながら、ベルトプレス上に移動させた。この時の塗布量は１．５０ｋｇ／m^2であった。

更に、セルサイズ１６mm、空隙率９５．３%、厚さ40mm珪酸マグネシウム７７重量%含有のペーパー状ハニカム体のセルを部分的に切り取りセルサイズ１２０mm、空隙率９８．３%のハニカム体を作成し、該ハニカム体を水性混合物の上方より載せ、ベルトプレスでプレスした状態で３分間滞留させた。

上記水性混合物は、ベルトプレスの滞留中に発泡、硬化が終了し、形成された発泡体は、ハニカムの厚みの約８０%を占めていた。その後９０℃2 時間加熱乾燥することにより、余浄水を揮散させた。得られたハニカム芯材の重量は１．４ｋｇ／m^2であった。

比較例４

ノボラック型固形フェノールレジン１００重量部、ヘキサメチレンテトラミン１０重量部、ジニトロソペンタメチレンテトラミン５重量部を金属ロールにて混練後粉砕し、５０～１５０ｍｅｓｈの発泡体の粉末原料とした。該粉末原料をＰＥＴフィルム上に６０ｃｍ×９０ｃｍの大きさで１．２０ｋｇ／m^2になるように散布し、もう１枚のＰＥＴフィルムではさみ、加熱プレスにより１２０℃で５分間プレスし、その後常温まで冷却した。該粉末原料は加熱により一旦可塑化し、更に冷却されることにより板状態となった。

更に、別途に準備した、実施例１と同様のペーパーハニカム体を、片面側のＰＥＴフィルムをはがした板状原料の上方より載せ、加熱プレスにより１６０℃で６０分間プレスし、その後常温まで冷却した。形成されたフェノール発泡体は、ハニカムの厚みの約８０％を占めていた。得られたハニカム芯材の重量は２．３ｋｇ／m^2であった。

比較例５

実施例５と同様にして、直径６００ｍｍの半円柱状をした凸型と、直径６４０ｍｍのハーフパイプ状の凹型との間に、ハニカム芯材側片面に２液性常温硬化型エポキシ系接着剤を塗布した厚み０．５ｍｍのカラー鋼板を載せ、その上に比較例１で作成したハニカム芯材、更に同様に片面に２液性常温硬化型エポキシ系接着剤を塗布したカラー鋼板を載せた後に型を閉じ、常温で２４時間放置して接着剤を硬化させ、曲面サンドイッチパネルを作成した。

発泡体は、ハニカム隔壁からはがれ、更にハニカム芯材の凹型側にハニカムの割れが発生した。また、凸型側では、ハニカム芯材の湾曲によって破壊した発泡体がハニカムと鋼板との間にはさまれ、鋼板の剥離が発生した。

比較例６

実施例１～４、比較例１、２及び４で使用したものと同様の珪酸マグネシウム含有ペーパーハニカムをそのまま芯材とした。

比較例７

実施例６で使用したものと同様の水酸化アルミニウム含有ペーパーハニカムをそのまま芯材とした。

比較例８

実施例７で使用したものと同様のクラフトペーパーハニカムをそのまま芯材とした。

上記実施例及び比較例で得られたハニカム芯材（実施例５及び比較例５を除く）について、（１）ハニカム芯材の柔軟性、（２）ハニカム芯材充填物の抜け

落ち性、（３）ハニカム芯材の熱伝導率、（４）ハニカム芯材の不燃性、（５）サンドイッチパネルの圧縮強度を試験した。その結果を添付した表１及び表２に示す。なお、上記項目の試験法は以下のとおりである。

（１）ハニカム芯材の柔軟性

ハニカム芯材を６００×３００の大きさに切断し（但し長手方向をハニカム体の展帳方向とする）、スパン５００ｍｍで２点支持し（但し作成時の水性混合物塗布面を下向きにする）、中央部の撓み量を測定した。　（２）ハニカム芯材充填物の抜け落ち性

上記２点支持した試験台を振幅１０ｍｍ、１００Ｈｚで３分間振動させた後、充填物の抜け落ち、及びズレを目視評価した。

（３）ハニカム芯材の熱伝導率

ＪＩＳ　Ａ１４１２により測定した。

（４）ハニカム芯材の不燃性

昭和４５年（１９７０年）日本国建設省告示第１８２８号に規定する基材試験における最高到達温度。

（５）サンドイッチパネルの圧縮強度

０．８ｍｍカラー鋼板をハニカム芯材の両面にエポキシ系接着剤にて張合わせたサンドイッチパネルをＪＩＳ　Ｋ９５１１に準拠して測定した。

産業上の利用可能性

本発明によるハニカム芯材は、そのセルへの充填物が、上記無機と有機の複合発泡体であることにより、従来の有機発泡体では得られない難燃性、不燃性に優れ、且つ従来の無機発泡体では得られない柔軟で弾力性を有する。

加えて、ハニカムと充填物との極めて大きい接着性を有するために、ハニカム体から充填物が抜け落ちるのことがなく、搬送、取り扱いが容易である。

また発泡体が柔軟性を有するため製造後の変形が可能であるため、平板な表面

材の取り付けが良好で、且つ曲面を有する構造体にも適するハニカム芯材が提供される。

更に、ハニカム体のセル内にて、リン酸類、硬化剤、発泡剤及びＮＣＯ基を有するウレタンポリマーを含む水性混合物を実質的に同時に発泡硬化させて上記無機発泡体と有機発泡体とから複合発泡体を形成するハニカム芯材の製造方法が提供される。

また、上記水性混合物のハニカム体のセルへの充填前や充填中の発泡硬化を抑制し、ハニカム体のセル内において複合発泡体が均一に形成されるハニカム芯材の製造方法も提供される。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例6	実施例7	実施例8
ハニカム芯材の柔軟性(mm)	32	25	20	21	35	33	10
ハニカム芯材の抜け落ち性	○	○	○	○	○	○	○
ハニカム芯材の熱伝導率 (kcal/mh℃)	0.034	0.036	0.038	0.038	0.035	0.040	0.052
ハニカム芯材の不燃性(℃)	778	784	780	781	796	820	770
圧縮強度(kgf／cm2)	3.2	3.1	3.2	3.1	3.4	4.6	15.2

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例6	比較例7	比較例8
ハニカム芯材の柔軟性(mm)	3	5	55	3	90	95	80
ハニカム芯材の抜け落ち性	×	×	○	×	—	—	—
ハニカム芯材の熱伝導率 (kcal/mh℃)	0.052	0.055	0.033	0.040	—	—	—
ハニカム芯材の不燃性(℃)	780	782	775	851	795	823	890
圧縮強度(kgf／cm2)	3.2	3.1	0.2	3.1	1.6	1.8	4.5

請求の範囲

1．　ハニカム体とそのセル内の少なくとも一部に充填された充填物とからなり、前記ハニカム体が、ＪＩＳ－Ａ６９３１に規定されるセルサイズとして３～１００ｍｍ、空隙率として９２～９９．５％を有し、且つ前記充填物が、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）及び必要により発泡剤（ｃ）から得られる無機発泡体と、ＮＣＯ基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）及び水（ｅ）から得られる有機発泡体との複合発泡体であることを特徴とするサンドイッチ構造体用ハニカム芯材。

2．　前記ハニカム体の材質が、金属、樹脂含浸ハニカム、またはＪＩＳＰ８１２８に規定される試験における灰化残留物が４０％以上の難燃性ハニカムである請求の範囲１に記載のハニカム芯材。

3．金属が、アルミニウム、ステンレスまたはスチールである請求の範囲２に記載のハニカム芯材。

4．難燃性ハニカムが、珪酸マグネシウムまたは水酸化アルミニウムを４０重量％以上含有する難燃性ペーパーハニカムである請求の範囲２に記載のハニカム芯材。

5．前記リン酸類（ａ）がリン酸、亜リン酸、無水リン酸、縮合リン酸、これらの多価金属塩、及びこれらの多価金属塩と水溶性アミンとの塩から選ばれる１種以上である請求の範囲１～４のいずれか１項に記載のハニカム芯材。

6．前記リン酸類（ａ）が、酸性リン酸多価金属塩と水溶性アミン類との塩である請求の範囲１～５のいずれか１項に記載のハニカム芯材。

7．前記硬化剤（ｂ）が、炭酸塩（ｂ１）、金属酸化物及び／または金属水酸化物（ｂ２）、並びに酸若しくはアルカリと反応してガスを発生する軽金属（ｂ３）から選ばれる１種以上である請求の範囲１～６のいずれか１項に記載のハニカム芯材。

8．前記硬化剤（ｂ）が、金属酸化物及び／または金属水酸化物（ｂ２）であり、

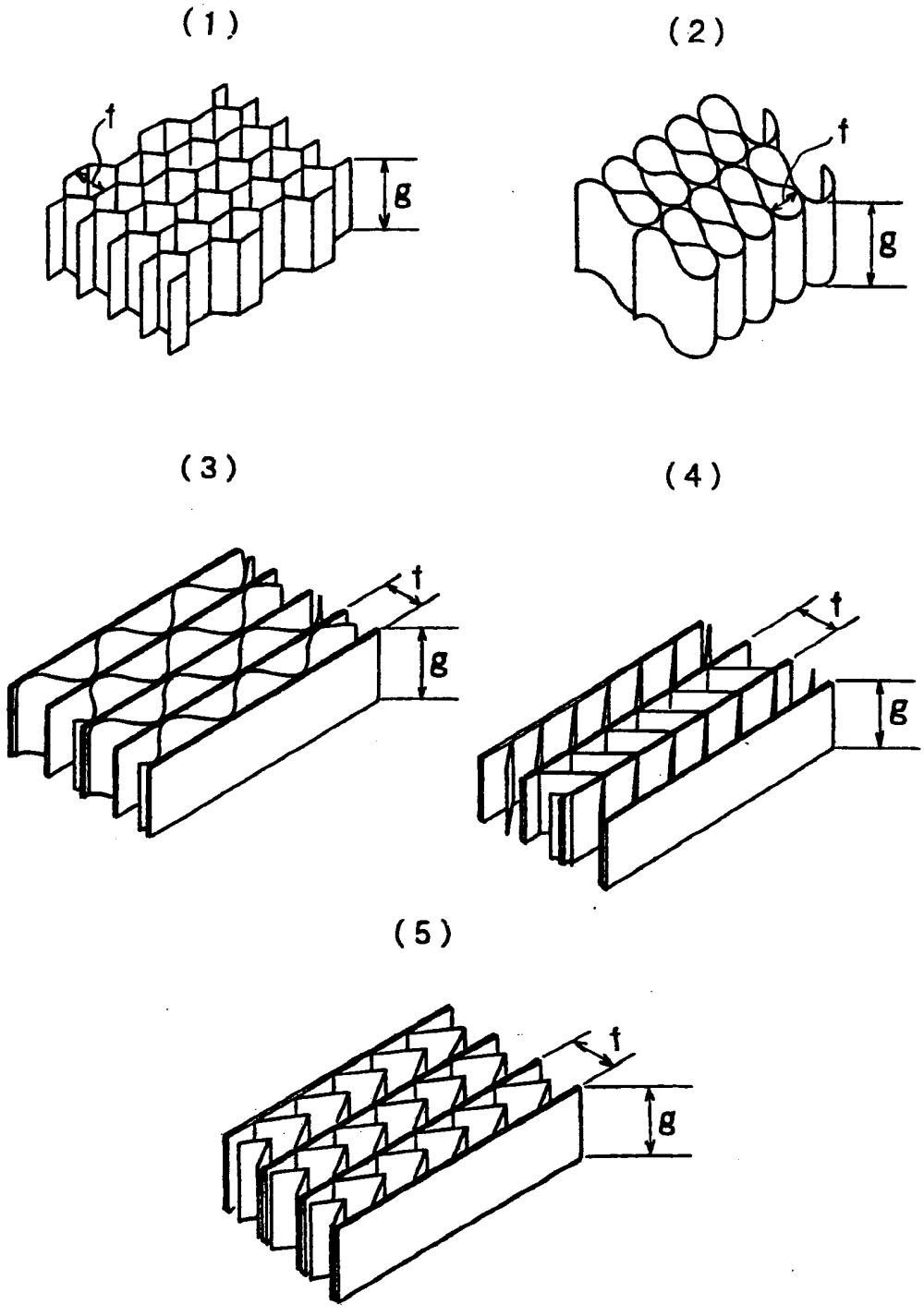
発泡剤（ｃ）が、低沸点有機溶剤及び／または熱分解によりガスを発生させる有機化合物である請求の範囲１～７のいずれか１項に記載のハニカム芯材。

９．ＪＩＳ－Ａ６９３１に規定されるセルサイズとして３～１００ｍｍを有し、空隙率として９２～９９．５％を有するハニカム体のセルに対し、リン酸類（ａ）、硬化剤（ｂ）、ＮＣＯ基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）、水（ｅ）及び必要により発泡剤（ｃ）を含む混合物を充填し、発泡硬化させることを特徴とするサンドイッチ構造体用ハニカム芯材の製造方法。

１０．請求の範囲１～９のいずれか１項に記載のハニカム芯材またはその方法で製造されたハニカム芯材の両面に表面材が接着されたサンドイッチ構造体。

１１．請求の範囲１～８のいずれか１項に記載のハニカム芯材のサンドイッチ構造体における使用。

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/08295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B32B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] B32B1/00-35/00, E04C2/00-2/54, C08J9/00-9/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-231568, A (IG Tech Res. Inc.), 02 September, 1998 (02.09.98) (Family: none)	1-11
Y	JP, 11-277550, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99) (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 February, 2001 (06.02.01)	13 February, 2001 (13.02.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０８２９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl.[7]　Ｂ３２Ｂ３／１２

Ｂ．　調査を行った分野
調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl.[7]　Ｂ３２Ｂ１／００－３５／００，Ｅ０４Ｃ２／００－２／５４，Ｃ０８Ｊ９／００－９／４２

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０００年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０００年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０００年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ，１０－２３１５６８，Ａ（株式会社アイジー技術研究所） ２．９月．１９９８（０２．０９．９８）ファミリーなし	１－１１
Ｙ	ＪＰ，１１－２７７５５０，Ａ（三洋化成工業株式会社） １２．１０月．１９９９（１２．１０．９９）ファミリーなし	１－１１

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０２．０１	１３.０２.０１

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｓ	９１５６
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	川端　康之　印		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０		