

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-502305

(P2014-502305A)

(43) 公表日 平成26年1月30日 (2014.1.30)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04	4J002
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K 3/36	4J034
CO8K 9/04	(2006.01)	CO8K 9/04	
CO8G 18/12	(2006.01)	CO8G 18/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-542504 (P2013-542504)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年12月6日 (2011.12.6)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成25年8月5日 (2013.8.5)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/071877		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02012/076506		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成24年6月14日 (2012.6.14)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	10194004.7	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成22年12月7日 (2010.12.7)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	エリング, ペーレント
			ドイツ、49448 レムフェルデ、ヴァンツブルガー ヴェーク 45
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン複合材料

(57) 【要約】

本発明は、エアロゲル複合材料、前記複合材料を製造するための方法および組成物、ならびにさらに前記複合材料の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結合剤およびナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルもしくはエアロジルを含む複合材料であって、前記結合剤は遊離イソシアネート基を有する水乳化性ポリウレタン系プレポリマーと水溶液系、より詳細には水との反応生成物である複合材料。

【請求項 2】

前記プレポリマーは、a) イソシアネート、好ましくはジイソシアネートを、b) 少なくとも 1 つのポリオール、場合により、c) 乳化補助剤または界面活性剤の存在下で反応させる工程によって入手可能である、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

前記プレポリマーは、各場合において少なくとも

b) イソシアネートと

b 1) それにより前記プレポリマーが乳化補助剤を使用せずに水乳化性であるポリオール B 1 との、または

b 2) それにより前記プレポリマーが界面活性剤もしくは乳化補助剤を使用せずに水乳化性ではなく、この場合には、前記プレポリマーは界面活性剤もしくは乳化補助剤を用いて乳化されるポリオール B 2 との、または

b 3) ポリオール B 1 および B 2 の混合物であって、好ましくは 5 : 95 ~ 95 : 5 の範囲内の重量比にある、より詳細にはそれにより前記プレポリマーが水中に乳化性である量の B 1 を備える混合物との反応によって入手できる、請求項 2 に記載の複合材料。

【請求項 4】

前記ポリオールは、200 ~ 6,000 g/mol の分子量 (Mn) を有するポリエチレングリコール、および/または 200 ~ 2,000 g/mol の分子量を有するアルキルポリエチレングリコールである、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 5】

前記ポリオールは、ポリプロピレングリコールもしくはポリブチレングリコール、多価アルコール上へのアルキレンオキシドおよびより詳細にはプロピレンオキシドもしくはブチレンオキシドの添加生成物、Fn 2 ~ 8 のスター分子上へのアルキレンオキシドおよびより詳細にはプロピレンオキシドの付加生成物、または脂肪酸のヒドロキシル含有グリセリドである、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 6】

使用される前記界面活性剤もしくは乳化補助剤は、ポリエーテル改質シロキサンまたはシリコン非含有界面活性剤である、請求項 2 に記載の複合材料。

【請求項 7】

前記イソシアネートは、芳香族イソシアネート、より詳細には MDI もしくはポリマー MDI である、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 8】

前記イソシアネートは、脂肪族イソシアネート、より詳細には HDI もしくはポリマー HDI である、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 9】

使用される前記イソシアネート反応性化合物は、少なくとも 1 つのポリアルキレングリコールおよびアルコキシル化ポリアルキレングリコールの混合物である、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 10】

前記粒子は、場合により有機改質 SiO₂ エアロゲルである、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 11】

前記改質エアロゲルは、疎水性である請求項 10 に記載の複合材料。

【請求項 12】

前記複合材料は、被覆されたプレートまたは被覆された繊維状不織布の形態で存在する

10

20

30

40

50

、および／または前記複合材料は、 $13 \sim 30 \text{ mW/mK}$ の熱伝導率を有する、および／または前記複合材料の表面は、コーティングで被覆されている、および／または前記複合材料の表面は、積層されている、請求項1に記載の複合材料。

【請求項13】

ナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルもしくはエアロジル、イソシアネート基を含むプレポリマーおよび水ガラスを含む、請求項1に記載の複合材料を製造するための組成物。

【請求項14】

イソシアネート基を有するプレポリマーとナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルもしくはエアロジルとを、添加された水の存在下で前記プレポリマーと前記添加された水を反応させるために混合する工程を含む、請求項1に記載の複合材料を製造するための方法。

【請求項15】

断熱または防音のための、請求項1に記載の複合材料を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結合剤およびナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルもしくはエアロジルを含む複合材料、該複合材料を製造するための方法および組成物、ならびに該複合材料の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

エアロゲルは、それらの体積の主要部分が孔からなる高度に多孔性の固形物である。エアロゲルは、例えば、ケイ酸塩、金属酸化物だけではなく、さらにまたプラスチック、炭素、または有機-無機ハイブリッドをベースとしてもよい。エアロゲル孔の直径は、ナノメートル範囲内にある。それらの高い孔容積および狭いチャネル構造のために、エアロゲルは、顕著な断熱特性と低密度とを結合している断熱材として特に有用である。エアロゲルは、最初は粒子、粉末、顆粒もしくはモノリスとして存在しており、例えば圧縮する工程によってパネルを形成するために、結合剤を用いて成形工程を受けさせることができる。

【0003】

該エアロゲルの成形工程は、ゾルーゲル転換中に終了する。いったん固体ゲル構造が構築されると、外形は、粉碎、例えば研削によってしか変化させることができない。本発明の状況におけるエアロゲルは、さらにまたキセロゲルおよびクリオゲルも包含している。

【0004】

欧州特許第0340707号明細書は、有機もしくは無機結合剤と一緒に使用してシリカエアロゲル粒子を付着させることによって得られる、優れた断熱能力および十分に高い圧縮強度を備える密度が $0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ の断熱材料について開示している。セメント、ジプサム、石灰または水ガラスが適切な無機結合剤の例として言及されている。

【0005】

欧州特許第489319号明細書は、シリカエアロゲル粒子およびスチレンポリマー発泡体をベースとする複合発泡体を開示している。米国特許第6121336号明細書は、シリカエアロゲルの組み込みによりポリウレタンフォームの特性を改良する工程について開示している。独国特許第4441567号明細書は、エアロゲルおよび無機結合剤からの複合材料であって、該エアロゲル粒子が 0.5 mm 未満の微粒子径を有する複合材料について開示している。欧州特許第672635号明細書は、追加してシート状ケイ酸塩または粘土鉱物を利用する、シリカエアロゲルおよび結合剤からの造形品について開示している。米国特許第6143400号明細書は、 0.5 mm 未満の径を有するエアロゲル粒子を利用する、エアロゲル粒子および接着剤からの複合材料について開示している。独国特許第10533564号明細書は、エアロゲル粒子、結合剤および繊維剤を含む複合材

料について開示している。国際公開第2007/011988号パンフレットは、いわゆるハイブリッドエアロゲル粒子および結合剤を備える組成物であって、該エアロゲル粒子が該結合剤との共有結合を形成できる組成物について開示している。

【0006】

欧州特許第667370号明細書は、10体積%～90体積%の SiO_2 エアロゲル粒子および90体積%～10体積%の好ましくはポリウレタンおよび／またはポリオレフィンフォームを含む複合発泡体について開示している。この発泡体は、エアロゲル粒子床を該ポリマー発泡体によって取り囲むことによって得られる。

【0007】

米国特許出願第2009/0029147号明細書は、最初にオープンセル・ポリウレタンフォームを製造する工程、および加水分解テトラエトキシシリケート、水およびエタノールをベースとするエアロゲル前駆体を該ポリウレタンフォームに加える工程によって得られるエアロゲル・ポリウレタン複合材料について開示している。

【0008】

しかし、このタイプの造形品を製造する工程は、しばしば高度の結合剤含量の使用を必要とする。さらに、多数の性能特性、例えば熱伝導率または破壊強度は、依然として改良を必要とする。造形品の製造に関してはさらに問題が頻回に生じる。極めて多数の有機結合剤は、それらが高粘性であるという理由から使用できない。低粘性分散液の使用は、水性溶媒を用いた過度の希釈度を必要とすることが多く、これは該分散液中の結合剤が、概して疎水性のシリカエアロゲル粒子とはエアロゲル表面に湿潤が存在しないために全く結合しないという不利点を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】 欧州特許第0340707号明細書

【特許文献2】 欧州特許第489319号明細書

【特許文献3】 米国特許第6121336号明細書

【特許文献4】 独国特許第4441567号明細書

【特許文献5】 欧州特許第672635号明細書

【特許文献6】 米国特許第6143400号明細書

【特許文献7】 独国特許第10533564号明細書

【特許文献8】 国際公開第2007/011988号パンフレット

【特許文献9】 欧州特許第667370号明細書

【特許文献10】 米国特許出願第2009/0029147号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このため本発明が解決しようとする課題は、比較的少ない結合剤含量と改良された低い熱伝導率および低い密度を兼ね備えることのできる複合材料を提供することであった。本複合材料は、さらにまた例えば有機結合剤の改良された有用性によって単純な方法で入手できるはずである。

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、より詳細には少ない結合剤含量と改良された低い熱伝導率、機械的安定性および低い密度を兼ね備える造形品を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、結合剤およびナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルもしくはエアロジルを含む複合材料であって、該結合剤が水乳化性ポリウレタン系プレポリマーと水溶液系、より詳細には水との反応生成物である複合材料を提供する。該水溶液系は、好ましい実施形態では水からなる。また別の構成成分、より詳細には、

10

20

30

40

50

ーイソシアネートと反応しない添加物、
ーイソシアネートと反応する添加物であって、これらの添加物はより詳細にはポリオールおよびポリアミンである添加物が存在してよい。

【0013】

本発明は、複合材料を製造するための方法であって、前記方法が、イソシアネートおよびイソシアネート反応性化合物Pをベースとするプレポリマーであって、該プレポリマーはイソシアネート基を有するプレポリマーをナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルもしくはエアロジルと、添加された水の存在下で、該プレポリマーが該添加された水と反応することを保証する条件下で混合する工程を含む方法をさらに提供する。

10

【0014】

1つの好ましい実施形態では、該粒子は、該複合材料内で均質分布を形成する。

【0015】

本発明は、本発明に従っている複合材料を製造するための組成物であって、該組成物がナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルもしくはエアロジル、イソシアネート基を含むプレポリマーおよび水を含む組成物をさらに提供するが、このときこれらの構成成分は、キットの空間的に分離した形態で存在してもよい。

【0016】

本発明の状況では、他に言及しない限り、使用する用語は以下の通りに規定されており、言及したパラメータは以下のように測定する：

20

粒子：粒子は、モノリシック、つまりワンピースからなるか、または本質的に微粒子の径より小さな径を有する、任意で適切な結合剤によって一緒に接着されている、またはより大きな微粒子を形成するために圧縮することによって一緒に結合されているいずれかの微粒子である。

【0017】

多孔率：窒素吸着・脱着法（ $< 100 \text{ nm}$ ）ならびに水銀ポロシメータ法（ $> 100 \text{ nm}$ ）によって測定される、空隙体積対全体積の比率。

【0018】

疎水性：本発明の物質における疎水性物質は、室温で 90° より大きい水との接触角を有するような物質である。

30

【0019】

ナノ多孔質：粒子内の孔が $0.1 \sim 500 \text{ nm}$ 、より詳細には $< 200 \text{ nm}$ およびより好ましくは $< 100 \text{ nm}$ （ d_{50} ）の範囲内のサイズを有することを意味すると理解すべきであり、多孔率は、 $50 \sim 99$ 、より詳細には $70 \sim 99$ およびより好ましくは $80 \sim 99$ である。

【0020】

顆粒状：微粒子が $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \text{ mm}$ および好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 30 \text{ mm}$ （ d_{50} ）のサイズで存在することを意味すると理解すべきであり、粒子の最長軸対最短軸の比率は、好ましくは $4:1 \sim 1:1$ の範囲内にある。

【0021】

40

発熱性シリカ：発熱性シリカは、好ましくは凝集して三次粒子を形成する、一緒に溶融されて枝分かれした鎖様の三次元二次粒子を形成している非晶質の二酸化ケイ素（シリカ）の微視的液滴からなる。結果として生じる粉末は、極度に低いバルク密度および大きな表面積を有する。一次粒子は、 $5 \sim 50 \text{ nm}$ （ d_{50} ）のサイズを有する。それらは無孔であり、 $50 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積および $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度を有する。発熱性シリカは、四塩化ケイ素の火炎熱分解または $3,000^\circ\text{C}$ での電気アーク内で蒸発させたケイ砂から入手される。

【0022】

分子量：報告された分子量は、他に明記しない限り、数平均 M_n （ g/mol ）に基づいている。

50

【0023】

プレポリマー：イソシアネート基を含み、イソシアネートをイソシアネート反応性化合物P、より詳細には酸性水素原子を有する化合物およびより好ましくはポリオールと反応させる工程によって入手できるポリマーであって、該イソシアネートは、該プレポリマーが遊離イソシアネート基を有するように過剰で使用されるポリマー。

【0024】

d_{50} 値：粒子の50%がそれより大きく、50%がそれより小さいサイズ。

【0025】

水性アルカリケイ酸塩：本発明の水性ケイ酸塩は、好ましくはアルカリ金属もしくはアンモニウムケイ酸塩、より好ましくはアンモニウム、リチウム、ナトリウムもしくはカリウム水ガラス、またはそれらの組み合わせであり、4.0~0.2、好ましくは4.0~1.0の SiO_2 対 M_2O のモル比（式中、Mは一価カチオンである）によって規定される（シリカ）係数を備える。水性ケイ酸塩は、10~70重量%、好ましくは30~55重量%の固体含量および／または SiO_2 として計算される、12~32重量%および好ましくは18~32重量%のケイ酸塩含量を有する。ナトリウム水ガラスおよびカリウム水ガラスが特に好ましい。水ガラスの粘度は、0.2~1.0 Pa·sの範囲内でなければならない。粘度がより高い場合は、適切な水性アルカリ溶液を加えることによって低下させなければならない。

【0026】

以下では本発明に従って使用すべき好ましい成分を列挙するが、それらの組み合わせは、詳細に列挙されていない場合でさえ本発明の一部を形成すると見なすべきである。

【0027】

イソシアネート

有用な有機イソシアネートには、一般に公知の芳香族、脂肪族、脂環式および／または芳香脂肪族イソシアネート、好ましくはジイソシアネート、例えば2,2'-、2,4'-および／または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリマーMDI、1,5-ナフチレンジイソシアネート（NDI）、2,4-および／または2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、3,3'-ジメチルピフェニルジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタンジイソシアネートおよび／またはフェレンジイソシアネート、トリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-および／またはオクタメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン1,5-ジイソシアネート、2-エチルブチレン1,4-ジイソシアネート、ペンタメチレン1,5-ジイソシアネート、ブチレン1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホレンジイソシアネート、IPDI）、1,4-および／または1,3-ビス（イソシアナトメチル）-シクロヘキサン（HMDI）、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1-メチル-2,4-および／または-2,6-シクロヘキサジイソシアネートおよび／または4,4'-、2,4'-および2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H12MDI）、好ましくは2,2'-、2,4'-および／または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリマーMDI、1,5-ナフチレンジイソシアネート（NDI）、2,4-および／または2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、4,4'-、2,4'-および2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H12MDI）および／またはIPDI、より詳細には4,4'-MDIおよび／またはヘキサメチレンジイソシアネートが含まれる。

【0028】

特に好ましいイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、より詳細にはDIN53018に従って25℃で測定された10~10,000 mPa·s、より詳細には20~5,000 mPa·sの粘度を備えるポリマーMDIである。極めて好ましいタイプは、50~1,000 mPa·sの粘度を有する。

【0029】

10

20

30

40

50

特に好ましいイソシアネートは、HDIおよびIPDI、特にこれらのイソシアネートの低揮発性誘導体、例えば三量体、二量体、ビウレットおよびアロファネートなどである。

【0030】

イソシアネート反応性化合物

有用なイソシアネート反応性化合物（P）には、一般に公知のイソシアネート反応性化合物、例えば、典型的には用語「ポリオール」の下にさらに包含される、 $106 \sim 12,000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $100 \sim 10,000 \text{ g/mol}$ 、より詳細には $200 \sim 8,000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量（ M_n ）および $14 \sim 1,839 \text{ mg KOH/g}$ 、より詳細には $28 \sim 600 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル値ならびに $2 \sim 8$ 、好ましくは $2 \sim 3$ 、より詳細には2の官能価を備えるポリエステロール、ポリエーテロール、ポリエーテルアミンおよび／またはポリカーボネートジオールが含まれる。

10

【0031】

特に好ましい実施形態は、例えばイソシアネート反応性化合物（P）としてポリアルキレングリコール、より詳細にはポリテトラヒドロフラン（PTHF）、ポリブチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールならびにエチレンオキシド、ブチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの添加反応によって得られたコポリマーを利用する。これらのコポリマーは、ブロックまたは混合構造を有してよい。特に好ましいポリプロピレングリコールおよびポリブチレングリコールは、 $400 \sim 10,000 \text{ g/mol}$ 、より詳細には $600 \sim 8,000 \text{ g/mol}$ の分子量ならびに好ましくは $2 \sim 8$ およびより好ましくは $2 \sim 3$ の官能価を有する。

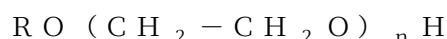
20

【0032】

特に好ましいポリエチレングリコールは、 $61 \sim 8,000 \text{ g/mol}$ およびより詳細には $200 \sim 6,000 \text{ g/mol}$ の分子量ならびに好ましくは $2 \sim 8$ およびより好ましくは $2 \sim 3$ の官能価を有する。

【0033】

本発明のまた別の実施形態は、ポリエチレンオキシドを含むポリマーと混合された水乳化性プレポリマーを利用する。上述したポリエチレングリコールは、この目的のために使用できる。以下の構造：



30

（式中、

Rは、より詳細には1～4個の炭素原子のアルキル非含有ラジカルである、

nは、3～50の数である）のポリエチレンオキシドポリマーを使用することもまた可能である。

【0034】

そのような成分の典型的な例は、 $200 \sim 2,000 \text{ g/mol}$ および好ましくは $300 \sim 1,000 \text{ g/mol}$ の分子量を備えるメトキシポリエチレングリコールである。アルキルポリエチレングリコールを備えるプレポリマーは、英国特許第1528612号明細書から公知である。

【0035】

40

本発明のまた別の実施形態では、イソシアネート系プレポリマーの乳化性は、該プレポリマーをイオン化可能な基、例えばアミノシラン（国際公開第2010/112155号パンフレットを参照）および／またはイオン性基、例えばカルボン酸塩、リン酸塩および硫酸塩（独国特許出願公開第2359606号明細書を参照）を用いて修飾することによって改良される。このアプローチは、水性アルカリケイ酸塩および／またはコロイド状シリカゾルが使用される場合に特に適合する。

【0036】

本発明に従って使用すべきイソシアネート反応性化合物Pと反応させられるイソシアネートは、特に $106 \sim 4,000 \text{ g/mol}$ の分子量を有するポリエチレングリコールおよび／または $200 \sim 2,000 \text{ g/mol}$ の分子量を有するアルキルポリエチレングリ

50

コールを使用する場合は、水分散性である。

【0037】

本発明のまた別の実施形態では、イソシアネート系プレポリマーの乳化性は、界面活性剤および／または界面活性物質の使用によって達成される。そのような界面活性物質には、広範囲の湿潤剤および界面活性剤が含まれ、Handbook of Industrial Surfactants、第4版、第6279～6331頁に記載されているように、水中でのポリウレタンプレポリマーの分散性を改良する際に有効である。乳化補助剤には、以下の：ポリアルコキシレート、ポリアルキレングリコール、ポリウレア、ポリグリコシドおよび脂肪アルコールエステルが含まれるがそれらに限定されない。

【0038】

プレポリマーの分散液は、好ましくは水を用いて調製されるが、それは水がプレポリマーの粘度を劇的に低下させ、エアロゲル孔内には浸透せず、イソシアネートと反応してウレアを形成するからである。場合により、水ガラスまたは（水溶性）シリカゾルもまた水の代わりに使用することができる。これらの分散媒を使用することによって、該複合材料内の無機化合物の比率を増加させることができる。さらに、エアロゲルの湿潤化を改良する成分を水に加えることができる。該ゲルの孔内への水の浸透は一般には問題ではないが、それはエアロゲルが強度の水拒絶特性を有するからである。エアロゲルの湿潤化を改良する成分を水に加えることができる。

【0039】

ナノ多孔質粒子

好ましいナノ多孔質粒子は、顆粒状である。また別の好ましい実施形態におけるナノ多孔質粒子は、好ましくは発熱性シリカであるエアロゲルもしくはエアロジルである。これらは、有機、無機または有機－無機であってよい。

【0040】

エアロゲル

本発明の複合材料のために適するエアロゲルは、より詳細には酸化物をベースとする、より詳細には二酸化ケイ素および金属酸化物、より詳細にはアルミナ、チタニアおよびジルコニアをベースとするエアロゲル、または有機物質、例えばメラミン－ホルムアルデヒド凝縮物（米国特許第5086085号明細書）、レゾルシノールーホルムアルデヒド凝縮物（米国特許第4873218号明細書）をベースとするエアロゲル、およびさらにフェノールノボラック樹脂を用いたフルフラールの重合によって入手できるエアロゲルである。特に適合するのは、ゾルゲルテクノロジーのために適切な化合物（例えば、国際公開第97/10188号パンフレット、第7頁第1段落を参照）、例えばシリコンまたはアルミニウム化合物である。しかし、それらはさらに上述した材料の混合物をベースとすることもできる。好ましいのは、シリコン化合物を含むエアロゲルを使用することである。特に好ましいのは、 SiO_2 を含むエアロゲル、およびより詳細には場合により有機修飾されている SiO_2 エアロゲルである。

【0041】

好ましいエアロゲルは、以下のパラメータを有する。

【0042】

多孔率：50～99%、特別には70～99%、より好ましくは80～99%

密度：30～300 g/L、好ましくは ≤ 150 g/L

粒径：0.001～100 mm、好ましくは0.01～10 mm (d_{50})

孔径：0.1～500 nm、特別には < 200 nm、より好ましくは < 100 nm、特に1～100、好ましくは10～50 nm。

【0043】

さらに、エアロゲルの熱伝導率は、多孔率の増加および 0.1 g/cm^3 の領域内の密度への密度の低下に伴って低下する。顆粒状エアロゲルの熱伝導率は、好ましくは $40 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$ 未満およびより好ましくは $25 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$ 未満でなければならない。

【0044】

特に好ましいエアロゲルは、本質的に非晶質二酸化ケイ素からなるシリカエアロゲルであるが、それらの製造方法に依存して、また別の有機化合物を含むことができる。

【0045】

シリカエアロゲル粒子は、シリカヒドロゲル、溶媒交換およびその後の超臨界的乾燥の段階を経由して水ガラス溶液から公知の方法で入手できる。一般に存在するビーズ形は、特殊設計ダイからスプレーされる急速ゲル化シリカゾルおよび飛行中にゲル化する液滴の結果である。これについてのさらなる詳細は、独国特許第2103243号明細書に記載されている。ヒドロゲル水と二酸化ケイ素に関して化学的に不活性である他の液体との交換は、例えば、米国特許第2093454号明細書、同第3977993号明細書および特開昭53-025295号公報に記載されている。

10

【0046】

該エアロゲル粒子は、単峰性、二峰性または多峰性分布で使用できる。

【0047】

1つの好ましい実施形態では、該エアロゲル粒子は、表面上に疎水性基を有する。恒久的疎水性化のために適合する基は、例えば、一般式 $-Si(R)_3$ の三置換シリル基、好ましくはトリアルキル-および/またはトリアリールシリル基（各Rは、独立して非反応性有機部分、例えば C_1-C_{18} アルキルもしくは C_6-C_{14} アリール、好ましくは C_1-C_6 アルキルもしくはフェニル、より詳細にはメチル、エチル、シクロヘキシルもしくはフェニルであり、該部分は追加して官能基と置換されてよい）である。トリメチルシリル基の使用は、該エアロゲルを恒久的疎水性化するために特に有益である。これらの基を導入する工程は、該エアロゲルと、例えば活性化トリアルキルシラン誘導体、例えば、クロロトリアルキルシランもしくはヘキサアルキルジシラザンとの間の気相反応によって実施できる。

20

【0048】

ナノ多孔質粒子の官能化

ナノ多孔質粒子、より詳細にはエアロゲルは、発泡体内に固定することができる。メラミン樹脂発泡体内への該ナノ多孔質粒子の固定は、該ナノ構造内への反応性基の導入または少量の結合剤を組み込むことによって強化できる。

【0049】

官能化化学化合物、例えばアルコキシシラン、例えば3-アミノプロピルトリエトキシシランもしくは3-アミノプロピルトリメトキシシランは、例えば、該ナノ構造を化学的に官能化するために有用である。これらの反応性基は、第1工程においてエアロゲルにシラン単位を介して接着させられ、および第2工程では該アミノ基は、メラミン樹脂発泡体の表面上に残留している反応性基への化学的付着を可能にする。

30

【0050】

官能化のために適切な系は、国際公開第2005103107号パンフレット、第9頁18行～第15頁第4行に極めて長く記載されており、参照により本出願に明示的に組み込まれる。

【0051】

有用な結合剤には、ポリマー物質、例えばメラミン-ホルムアルデヒド樹脂が含まれる。適切なポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂は、当業者には公知である。そのような樹脂は、例えば、Encyclopedia of Polymer Science und Technology (Wiley社)の中の下記の章：a) ポリエステル、不飽和、第3版、第11巻、2004年、第41～64頁；b) ポリウレタン、第3版、第4巻、2003年、第26～72頁およびc) エポキシ樹脂：第3版、第9巻、2004年、第678～804頁の下に見いだされる。さらに、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley社)は、下記の記事：a) ポリエステル樹脂、不飽和：第6版、第28巻、2003年、第65～74頁；b) ポリウレタン、第6版、第28巻、2003年、第667～722頁およびc) エポキシ樹脂：第6版、第12巻、2003年、第285～303

40

50

頁を含んでいる。さらに、アミノーもしくはヒドロキシルー官能化ポリマー、より詳細にはポリビニルアミンもしくはポリビニルアルコールを使用することも可能である。メラミンおよびフェノール樹脂およびさらにアクリルアミドをベースとする例は、欧州特許第0451535号明細書および独国特許出願公開第19649796号明細書に記載されている。

【0052】

該ナノ多孔質粒子は、含浸させる工程の前に接着剤結合補助剤で、または該発泡体構造内で直接的に含浸させることができる。

【0053】

該エアロゲル粒子は、単峰性、二峰性または多峰性分布で使用できる。該材料を製造する工程は、様々なサイズを有する微粒子を生成する。粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ ～ 100mm まで様々であってよい。微粒子は、様々な細孔サイズを用いてふるいにかけることによって分粒できる。該微粒子は、いわゆるふるい分率に分離できる。特に好ましいのは、 10m までの径を有する微粒子である。

【0054】

特に好ましいエアロゲルは、Cabot Corporation社（米国ボストン）によって市販されている、製造業者のデータによると下記の特性：

熱伝導率： $9\sim 20\text{mW}/\text{m}^{\circ}\text{K}$

多孔率： $>90\%$

バルク密度： $65\sim 85\text{kg}/\text{m}^3$

粒子密度： $120\sim 180\text{kg}/\text{m}^3$

孔径： $10\sim 40\text{nm}$

表面積： $\text{約}600\sim 800\text{m}^2/\text{g}$

粒径： $7\mu\text{m}\sim 4\text{mm}$ (d_{50})

表面特性：疎水性

不透過性：半透明

を備える、 SiO_2 をベースとするAerogel（登録商標）TLD 302である。

【0055】

1つの特に好ましい複合材料では、該プレポリマーは、a) イソシアネート、好ましくはジイソシアネートをb) 少なくとも1つのポリオールと、場合によりc) 乳化補助剤または界面活性剤の存在下で反応させることによって入手可能である。

【0056】

特に好ましい実施形態では、該プレポリマーは、各場合において少なくとも

a) イソシアネート、特にジイソシアネートと

b 1) それにより該プレポリマーが界面活性剤もしくは乳化補助剤を使用せずに水乳化性であるポリオールB 1との、

b 2) それにより該プレポリマーが界面活性剤もしくは乳化補助剤を使用せずに水乳化性ではなく、この場合には、該プレポリマーは界面活性剤もしくは乳化補助剤を用いて乳化されるポリオールB 2との、または

b 3) ポリオールB 1およびB 2の混合物であって、好ましくは5：95～95：5の範囲内の重量比にある、より詳細にはそれにより該プレポリマーが水中に乳化性である量のB 1を備える混合物との反応によって入手できる。

【0057】

1つの好ましい実施形態では、該ポリオールB 1は、詳細には $200\sim 6,000\text{g}/\text{mol}$ を有するポリエチレングリコール、および／または $200\sim 2,000\text{g}/\text{mol}$ の分子量を有するアルキルポリエチレングリコールである。

【0058】

さらに別の特に好ましい実施形態では、該ポリオールB 2は、ポリプロピレングリコール、アルキレンオキシドの付加生成物、より詳細には多価アルコール、より詳細には1, 2-プロパンジオールおよびグリセロール上のプロピレンオキシド、アルキレンオキシド

10

20

30

40

50

の付加生成物およびより詳細には2～8の官能価F_nを備える少なくとも1つのスターター分子上のプロピレンオキシド、または脂肪酸のヒドロキシル基含有グリセリド、または本質的にそのようなグリセリドを含む組成物、例えば特にヒマシ油などである。

【0059】

好ましい実施形態は、以下の物質を乳化補助剤および界面活性剤として利用する：ポリグリコシド、脂肪アルコールエステル、ポリシロキサン、より詳細にはポリエーテル基で修飾されたポリシロキサン、およびさらにシリコン非含有界面活性剤および／またはイオン性基を含む添加物、例えばカルボン酸塩、リン酸塩および硫酸塩。例として、本明細書では、BASF S. E. 社（独国ルードヴィヒスハーフェン）によってLutensol（登録商標）、Plurafac（登録商標）、Pluronic（登録商標）、Emulphor（登録商標）およびLutensit（登録商標）の商標名を付して市販されている界面活性剤を挙げることができる。

10

【0060】

追加の反応性成分

本発明の1つの実施形態では、従来型鎖延長剤および／または架橋剤をイソシアネート基とイソシアネート反応性基との反応において使用できる。有用な鎖延長剤には、好ましくは60～490 g/molの分子量を備えるジオール、より詳細にはブタンジオールが含まれる。1つの好ましい実施形態では、イソシアネートは、イソシアネート反応性化合物と酸または酸分離化合物、より詳細にはジグリコールビスクロロホルメート（DIBIS）の存在下で反応させられる。さらに、この反応は、それ自体は公知である触媒を使用して触媒されてよいが、触媒は、一般には芳香族イソシアネートを用いる場合は必要とされない。1つの実施形態は、水ガラスおよび／またはシリカゾルを利用する。水ガラスは、その基本的性質のために触媒作用を有する。

20

【0061】

添加物

該複合体は、有効量のさらに別の添加剤、例えば染料、顔料、充填剤、難燃剤、難燃剤の共力剤、耐電防止剤、安定剤、可塑剤、発泡剤、界面活性剤（例、シリコン）およびIR不透過剤を含むことができる。

【0062】

熱伝導率への放射線の寄与を低下させるために、該複合材料は、IR不透過剤、例えば、カーボンブラック、膨張性黒鉛、二酸化チタン、酸化鉄もしくは二酸化ジルコンおよびさらにそれらの混合物を含むことができ、これは特に高温で使用するために有益である。

30

【0063】

亀裂および破断強度に関して、該複合材料は、繊維を含むのがさらに有益な場合がある。繊維材料としては、有機繊維、例えばセルロース、セルロースエステル、ポリアクリロニトリルおよびそれらのコポリマー、ならびにさらにポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロンもしくはメラミンホルムアルデヒド繊維および／または無機繊維、例えばガラス、鉱物およびさらにSiC繊維および／または炭素繊維を使用できる。

【0064】

乾燥後に得られる該複合材料の燃焼クラスは、エアロゲルおよび無機結合剤の燃焼クラス、およびさらに場合によっては任意選択の繊維材料の燃焼クラスによって決定される。該複合材料にとって極めて好都合の燃焼クラス（低可燃性もしくは不燃性）を達成するためには、繊維は、不燃性材料、例えば鉱物、ガラスまたはSiC繊維から成らなければならない。

40

【0065】

加えられた繊維に起因する熱伝導率の上昇を回避するために

a) 繊維の体積分率は0.1～30%および好ましくは1～10%でなければならない、および

b) 繊維材料の熱伝導率は、好ましくは<1 W/m * Kでなければならない。

50

【0066】

繊維径および／または材料の適切な選択は、熱伝導率への放射線の寄与を低下させ、機械的強度を増加させる。このため、繊維径は、好ましくは0.1～30 μmの範囲内でなければならない。

【0067】

熱伝導率への放射線の寄与は、特に、炭素繊維または炭素含有繊維を使用した場合に減少させることができる。

【0068】

機械的強度は、さらに該複合材料内の繊維の長さおよび分布によって影響を受ける可能性がある。好ましいのは、長さが0.5～10 cmの繊維を使用することである。繊維から織られた織物もまたプレート状製品のために使用できる。

10

【0069】

該複合体は、その製造方法において使用される、および／またはその製造方法で形成される添加剤、例えば圧縮成形のためのスリップ剤、例えばステアリン酸亜鉛、または樹脂を使用する場合の酸性もしくは酸分離硬化促進剤の反応生成物をさらに含むことができる。

【0070】

該複合材料の燃焼クラスは、エアロゲル、繊維および結合剤、およびさらに場合により存在するまた別の物質の燃焼クラスによって決定される。該複合材料にとって極めて好都合の燃焼クラスを達成するためには、不燃性タイプの繊維、例えばガラスもしくは鉱物繊維、または低可燃性タイプの繊維、例えばTREVIRA C（登録商標）もしくはメラミン樹脂繊維、無機物およびより好ましくはSiO₂をベースとするエアロゲル、および低可燃性結合剤、例えば無機結合剤またはウレアーもしくはメラミンホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂接着剤、ポリイミド樹脂およびポリベンズイミダゾール樹脂を使用するのが好ましい。

20

【0071】

該複合材料は、添加剤として難燃剤、例えばポリリン酸アンモニウム（APP）、三水酸化アルミニウムまたは当業者には公知の他の適切な難燃剤をさらに含むことができる。

【0072】

加工処理

30

該材料がシート体、例えばプレートもしくはマットの形態で使用される場合は、該材料は少なくとも片側に、該表面の特性を改良できるように、例えば頑丈性を増加させ、それを蒸気障壁に変換させるため、または汚染し易さから保護するために少なくとも1つの被覆層が積層されていてよい。該被覆層は、該複合成形の機械的安定性をさらに改良することができる。被覆層を用いたコーティングは、さらにより詳細には該プレートもしくはマットが、例えば外部素子への接着に有害作用を有する可能性があるほこりで汚染する可能性を防ぐことができる。被覆層が両面上で使用される場合、これらの被覆層は、同一であっても相違していてもよい。

【0073】

有用な被覆層には、当業者に公知の任意の材料が含まれる。それらは無孔性であってよく、このため、蒸気障壁として機能することができ、例えばポリマー箔、好ましくは熱放射を反射する金属箔もしくは金属化ポリマー箔であってよい。しかしさらに空気が該材料内に貫入することを可能にし、このため優れた防音をもたらす多孔質被覆層を使用することもまた可能であり、例は多孔質の箔、紙、織布もしくは不織布である。

40

【0074】

該複合材料の表面は、さらにまた燃え易さを、例えば膨張層を用いて低下させるための材料を用いてコーティングすることができる。

【0075】

適用された層は、さらに他の基質、例えばコンクリートへの接着を改良することができる。吸湿は、適切な層を適用することによって低下させることができる。そのような層は

50

、さらにまた反応性系、例えば場合によりスプレー法、ブレードコーティング法、キャスト法またはブラッシング法などによって適用できるエポキシ樹脂もしくはポリウレタンから成ってよい。

【0076】

該被覆層は、それら自体が2つ以上の層から成ってもよい。該被覆層は、それを用いて繊維およびエアロゲル粒子がそれに、および相互の間で接着させられる結合剤を用いて固定することができるが、さらにまた他の何らかの接着剤を使用することも可能である。

【0077】

該複合材料の表面は、表面層内に少なくとも1つの適切な材料を組み込むことによって閉鎖して硬化させることができる。有用な材料には、例えば、熱可塑性ポリマー、例えば

10

【0078】

本発明の複合材料は、 $10 \sim 100 \text{ mW/m}^* \text{K}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ mW/m}^* \text{K}$ の範囲内およびより好ましくは $13 \sim 30 \text{ mW/m}^* \text{K}$ の範囲内にある熱伝導率を有する。

【0079】

使用

本発明の複合材料は、抜群の機械的特性（例えば強化された破壊強度）および断熱特性（一般に $0.025 \text{ W/m}^* \text{K}$ 未満の熱伝導率を達成できる）を有するので、広範囲の分野において使用できる。

20

【0080】

それらの例は、建築物、燃料ボイラー、冷却電化製品、ベーキングオーブン（欧州特許第0475285号明細書を参照）、暖房用パイプ、地域暖房ライン、液体ガス容器、夜間貯蔵オーブンの断熱ならびにさらに様々な種類の技術的電化製品における真空断熱である。

【0081】

より詳細には、本発明の複合材料は、低エネルギー基準を達成するための内部断熱のため、場合によりセメント質および無機接着剤と結び付けられた外部断熱のため、およびさらに下塗り材、補強用モルタルおよび上塗り材の組み合わせの一部として、屋根断熱のため、ならびにさらに冷蔵庫、輸送箱、サンドイッチ素子、パイプ断熱および工業用発泡材における技術的用途においても有用である。

30

【実施例】

【0082】

以下の成分を本発明の実施例および比較例において使用した：

【0083】

【表 1】

省略名	組成物
イソシアネート 1	Lupranat (登録商標) M50、BASF SE 社 (独国ルードヴィヒスハーフェン) 製、相当に高い官能価および 500 cP の粘度を備えるポリマー MDI、NCO = 31.5%
イソシアネート 2	Lupranat (登録商標) M200R、BASF SE 社 (独国ルードヴィヒスハーフェン) 製、相当に高い官能価および 2,000 cP の粘度を備えるポリマー MDI、NCO = 31.0%
イソシアネート 3	Lupranat (登録商標) M20、BASF SE 社 (独国ルードヴィヒスハーフェン) 製、相当に高い官能性オリゴマーおよびイソマーを備える 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) をベースとする溶媒非含有生成物、NCO = 31.5%
イソシアネート 4	Basonat (登録商標) LR 9056、BASF SE 社 (独国ルードヴィヒスハーフェン)、ポリマー分散液の架橋結合のための、MDI をベースとする水乳化性多官能性イソシアネート、NCO = 18%
イソシアネート 5	Lupranat (登録商標) MI、BASF SE 社 (独国ルードヴィヒスハーフェン) 製、2,4'-および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) の混合物、NCO = 33.5%
ポリオール 1	Mw = 2,000 g/mol を備えるポリプロピレングリコール

10

20

30

40

【0084】

【表 2】

ポリオール 2	Pluriol (登録商標) A500E、BASF SE社 (独 国ルーデヴィヒスハーフェン) 製、メチルポリエチレングリコール、 $M_w = 500 \text{ g/mol}$
ポリオール 3	$M_w = 600 \text{ g/mol}$ を備えるポリエチレングリコール
ポリオール 4	$M_w = 420 \text{ g/mol}$ を備える、グリセロールへのプロピレンオキシドの添加によって得られるポリオール
ポリオール 5	エチレンオキシドキャップを備える、グリセロールへのプロピレンオキシドの添加によって得られるポリオール、ヒドロキシ数：35 mg KOH/g
ポリオール 6	スクロース、ペンタエリトリトールおよびジエチレングリコールの混合物へのプロピレンオキシドの添加によって得られるポリオール、ヒドロキシ数：405 mg KOH/g、官能価 3.9
ポリオール 7	$M_w = 1,000 \text{ g/mol}$ を備えるポリプロピレングリコール
ポリオール 8	$M_w = 1,000 \text{ g/mol}$ を備えるポリオキシプロピレントリオール
ポリオール 9	回収ヒマシ油、VWR International社製、ヒドロキシ数：179 mg KOH/g
安定剤 1	Silbyk (登録商標) 9204、BYK-Chemie社 (独 国ヴェーゼル) 製、ポリエーテル改質ポリシロキサン
安定剤 2	9 mol のエチレンオキシドを備える 1 mol のノニルフェノール
安定剤 3	Dabco (登録商標) DC 193 ポリシロキサンシリコーン、A ir Products社 (独 国ハッティンゲン)

10

20

30

40

【表 3】

安定剤 4	Tegostab (登録商標) B 8404 ポリエーテル改質ポリシロキサン、Evonik Goldschmidt 社 (独国エッセン)	
安定剤 5	Dabco (登録商標) LK443E シリコーン非含有界面活性剤、Air Products 社 (独国ハッティンゲン)	10
触媒 1	Jeffcat (登録商標) ZR70、Huntsman Polyurethanes 社 (ベルギー国エヴァーバーク)、2- (2-ジメチルアミノエトキシ) エタノール	
触媒 2	Dabco (登録商標) 33 LV ジアザビスシクロオクタン、ジプロピレングリコール中で 33%、Air Products 社 (独国ハッティンゲン)	20
触媒 3	Dabco (登録商標) DMEA ジメチルエタノールアミン、Air Products 社 (独国ハッティンゲン)	
触媒 4	Dabco (登録商標) BL11 ビス (ジメチルアミノエチル) エーテル、ジプロピレングリコール中で 70%、Air Products 社 (独国ハッティンゲン)	30
触媒 5	N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、BASF SE 社 (独国ルーデヴィヒスハーフェン)	
触媒 6	Lupragen (登録商標) N600 N, N', N''-トリスジメチルアミノプロピルヘキサヒドロトリアジン、BASF SE 社 (独国ルーデヴィヒスハーフェン)	40
水ガラス	係数 2.6 ~ 3.2、固体含量 43.5% のナトリウム水ガラス、van Baerl AG 社 (スイス国ミュンヘンシュタイン)	
エアロゲル	Cabot Nanogel (登録商標) TLD302 非晶質シリカ、粒径 1.2 ~ 4 mm、孔径約 20 nm、および多孔率 > 90	

【実施例 1】

【0086】

スターラーを装備した1 Lのガラスフラスコ内で絶え間なく攪拌しながら、289.5 gのイソシアネート1を60℃へ加熱し、0.05 gのジグリコールビスクロロホルメート(DIBIS)と混合した。その後、195.5 gのポリオール1と15 gのポリオール2の混合物を徐々に加えた。温度は、4時間にわたり80℃で一定に保持した。これは、NCO含量16%を有する500 gの透明プレポリマーを生じさせた。160 gのイソシアネートプレポリマーを160 gの水と混合し、薄い乳状の均質エマルジョンを形成した。このエマルジョンは、ブレードスターラーを用いて攪拌することによって80 gのエアロゲルと混合した。このようにして得られた塊を50℃に加熱し、ポリエチレンの薄膜でライニングした金属金型内に導入した。金型の寸法は20 cm×20 cm×20 cmであり、それを用いて閉鎖できる可動蓋を有する。この蓋を閉鎖すると、過剰なエマルジョンが締め出された。1時間後、該複合材料を離型させ、60℃の加熱キャビネット内に一晩保存した。このプレートを引き続いて恒量へ80℃で乾燥させた。プレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

10

【実施例2】

【0087】

スターラーを装備した1 Lのガラスフラスコ内で絶え間なく攪拌しながら、289.5 gのイソシアネート2を60℃へ加熱し、0.05 gのジグリコールビスクロロホルメート(DIBIS)と混合した。その後、195.5 gのポリオール1と15 gのポリオール2の混合物を徐々に加えた。温度は、4時間にわたり80℃で一定に保持した。これは、NCO含量16%を有するわずかに濁った500 gの透明プレポリマーを生じさせた。96 gのイソシアネートプレポリマーを224 gの水と混合し、乳状の均質エマルジョンを形成した。このエマルジョンは、ブレードスターラーを用いて攪拌することによって80 gのエアロゲルと混合した。このようにして得られた塊を50℃に加熱し、ポリエチレンの薄膜でライニングした金属金型内に導入した。金型の寸法は20 cm×20 cmであり、それを用いて閉鎖できる可動蓋を有する。この蓋を閉鎖すると、過剰なエマルジョンが締め出された。1時間後、該複合材料を離型させ、60℃の加熱キャビネット内で一晩保存した。このプレートを引き続いて恒量へ80℃で乾燥させた。プレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

20

【実施例3】

【0088】

スターラーを装備した1 Lのガラスフラスコ内で絶え間なく攪拌しながら、293.8 gのイソシアネート2を60℃へ加熱し、0.05 gのジグリコールビスクロロホルメート(DIBIS)と混合した。その後、156.2 gのポリオール1と50 gのポリオール2の混合物を徐々に加えた。温度は、4時間にわたり80℃で一定に保持した。これは、NCO含量16%を有する500 gの透明プレポリマーを生じさせた。22 gのイソシアネートプレポリマーを22 gの水と混合し、乳状の均質エマルジョンを形成した。このエマルジョンは、ブレードスターラーを用いて攪拌することによって88 gのエアロゲルと混合した。このようにして得られた塊を60℃に加熱し、ポリエチレンの薄膜でライニングした金属金型内に導入した。金型の寸法は20 cm×20 cm×20 cmであり、それを用いて閉鎖できる可動蓋を有する。1時間後、該複合材料を離型させ、60℃の加熱キャビネット内に一晩保存した。このプレートを引き続いて恒量へ80℃で乾燥させた。プレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

30

40

【実施例4】

【0089】

スターラーを装備した1 Lのガラスフラスコ内で絶え間なく攪拌しながら、293.8 gのイソシアネート2を60℃へ加熱し、0.05 gのジグリコールビスクロロホルメート(DIBIS)と混合した。その後、156.2 gのポリオール1と50 gのポリオール2の混合物を徐々に加えた。温度は、4時間にわたり80℃で一定に保持した。これは、NCO含量16%を有する500 gの透明プレポリマーを生じさせた。25 gのイソシ

50

アネートプレポリマーを75 gの水と混合し、乳状の均質エマルジョンを形成した。このエマルジョンは、ブレードスターラーを用いて攪拌することによって100 gのエアロゲルと混合した。このようにして得られた塊を60℃に加熱し、ポリエチレンの薄膜でライニングした金属金型内に導入した。金型の寸法は20 cm×20 cm×20 cmであり、それを用いて閉鎖できる可動蓋を有する。1時間後、該複合材料を離型させ、60℃の加熱キャビネット内に一晚保存した。このプレートを引き続いて恒量へ80℃で乾燥させた。プレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

【実施例5】

【0090】

スターラーを装備した3 Lのガラスフラスコ内で絶え間なく攪拌しながら、1,520 gのイソシアネート2を60℃へ加熱し、0.1 gのジグリコールビスクロロホルメート(DIBIS)と混合した。その後、433 gのポリオール3と47 gのポリオール2の混合物を徐々に加えた。このプレポリマーは、20.2%のNCO含量および23℃で9,370 mPa sの粘度を有した。このようにして得られた96.3 gのプレポリマーを4.8 gの安定剤1とともに900 rpmで20秒間攪拌した。300 gの水を加え、次に900 rpmで20秒間新たに攪拌した。150 gのエアロゲルを加え、スパチュラを用いて2分間混合した。この塊を金型内に圧縮し、金型を閉鎖して50℃で70分間保存した。該複合材料から形成されたプレートを離型させ、50℃で15時間にわたり乾燥させた。プレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

【実施例6】

【0091】

13.9%のNCO含量を有するプレポリマーは、226 gのイソシアネート4と24 gのポリオール3との45 mgのジブチルスズジラウレートの存在下での反応によって得られた。このようにして得られた24.6 gのプレポリマーを1.4 gの安定剤1とともに900 rpmで20秒間攪拌した。78.5 gの水を3.5 gの水ガラスおよび30 mgの触媒1と混合し、900 rpmで5分間攪拌した。このようにして得られた2つの成分を相互に900 rpmで30秒間混合した。82 gのエアロゲルを加え、スパチュラを用いて混合した。この塊を30秒間にわたりBraun Multimix M830 Trio手動式スターラーを用いて約630 rpmで混合し、次に上部が開いている金型(23 cm×23 cm)内へ軽く押し入れ、50℃で16時間にわたり乾燥させた。このプレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

【実施例7】

【0092】

スターラーを装備した1 Lのガラスフラスコ内で、934.5 gのイソシアネート1を絶え間なく攪拌しながら60℃へ加熱した。その後、65.5 gのポリオール8を徐々に加えた。このプレポリマーは、28%のNCO含量および25℃で670 mPa sの粘度を有した。

【0093】

このようにして得られた79.84 gのプレポリマーを7.97 gの安定剤1、149.56 gの水ガラスおよび206.52 gの水とともに20秒間にわたりBraun Multimix M830 Trio手動式スターラーを用いて約900 rpmで攪拌した。

【0094】

133.79 gのエアロゲルを加え、その後にBraun Multimix M830 Trio手動式スターラーを用いて約650 rpmで1分間攪拌した。この塊を金型内に圧縮し、金型を閉鎖して50℃で70分間保存した。該複合材料から形成されたプレートを離型させ、50℃で24時間にわたり乾燥させた。このプレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

【実施例8】

【0095】

10

20

30

40

50

23%のNCO含量を有するプレポリマーは、820gのイソシアネート1と180gのポリオール9との反応によって得られた。

【0096】

このようにして得られた148.5gのプレポリマーを14.86gの安定剤5および488.38gの水ガラス1とともに20秒間にわたりBraun Multimix M830 Trio手動式スターラーを用いて約900rpmで攪拌した。

【0097】

248.82gのエアロゲルを加え、その後にBraun Multimix M830 Trio手動式スターラーを用いて約650rpmで1分間攪拌した。この塊を金型内に圧縮し、金型を閉鎖して50℃で70分間保存した。該複合材料から形成されたプレートを離型させ、80℃で24時間にわたり乾燥させた。プレートを物理的測定にかけ、その結果を表2に要約した。

【0098】

表2

該エアロゲル質量分率は、金型内に測り入れたエアロゲルの質量と乾燥複合材料の全質量の商として計算した。

【0099】

【表4】

	単位	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8
エアロゲル質量分率	%	54.0	51.0	82.0	82.0	n. m.	72.0	52.0	n. m.
コア密度	kg/m ³	186.7	208.7	131.6	149.5	132.0	116.0	200.3	180.0
圧縮強度／10%圧縮での応力	N/mm ²	0.145	0.278	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.
E弾性率	N/mm ²	2.41	5.14	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.
曲げ強度／応力	N/mm ²	0.11	0.27	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.
沈下	mm	1.6	1.9	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.
熱伝導率	mW/m*K	28.9	24.3	19.3	20.1	21.6	20.6	27.8	25.3

n. m. は、測定されなかったことを意味する。

【0100】

III. 比較例

[比較例1]

エアロゲルは、様々な有機溶媒（メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトンおよびヘキサン）と混合した。これらの粒子は、常に特定溶媒で充填されることが観察された。同一のことは様々なスターター分子ならびにプロピレンオキシドとエチレンオキ

シドの様々な比率に基づいたポリオールの添加で観察された。水だけは、それらの強度の疎水性のために該粒子内に浸透することができない。

【0101】

[比較例2]

148.4gのポリオール4を0.4gの触媒2と混合し、次に83.5gのイソシアネート5および55.7gのイソシアネート3の混合物とともにSpeedmixer（登録商標）内で2,000rpmで1分間攪拌した。この反応系をスパチュラで40gのエアロゲルと混合し、20cm×20cm×1cmの寸法の金型内へ押し入れ、45℃へ加熱した。30分後、まだ軟質のプレートを離型させ、室温で一晩硬化させた。これは極めて硬質の材料を生じさせたが、このとき該ナノゲル粒子はポリウレタンで充填されたので、得られた材料はほぼ緻密で、およそ1,000g/Lの密度および発泡材料についての通常の方法による決定のためには大き過ぎる、しかし80mW/m²・Kより高い任意の速度で熱伝導率を有した。

10

【0102】

[比較例3]

以下に記載する変形a)～c)に従ってエアロゲルおよび典型的なポリウレタン硬質発泡体反応性系から複合材料を生成する試みを企てたが、このとき該ポリウレタン反応性系は以下の組成（重量部）を有していた：

成分A：ポリオール6：61.4

ポリオール7：31.7

安定剤4：2.01

水：4.77

触媒4：0.03

触媒5：0.10

触媒6：0.05

成分B：100%のイソシアネート3

混合比：100重量部のA対162重量部のB

20

【0103】

【表5】

30

変形	工程
a)	金型にエアロゲル、次に上記の液体ポリウレタン反応性系を充填した。
b)	エアロゲルは、その中で上記の液体ポリウレタン反応性系がちょうど発泡の工程中にある金型内へ導入した。
c)	エアロゲルを上記の液体ポリウレタン反応性系と混合し、この混合物を次に密閉金型内に導入した。

40

【0104】

全変形a)～c)は、圧縮されたが発泡ポリウレタンによって浸透も付着さえされなかった、ほとんど発泡湿潤していない、完全に非付着ナノゲル粒子を生じさせた。よって、有用な複合材料は、これらの場合のいずれにおいても得られなかった。

【0105】

[比較例3d]

50

10. 4 g のポリオール 5、3. 2 g のポリオール 6、2. 4 g の安定剤 2、3. 2 g の水、0. 16 g の安定剤 3、0. 32 g の触媒 3 および 0. 046 g の触媒 4 の混合物を 19. 2 g のイソシアネート 3 と混合し、サイズが 20 cm × 20 cm × 4 cm の金型内に配置し、上部まで 128 g のエアロゲルを充填した。10 分後、超高密度のポリウレタンフォームの薄層を該ナノゲル上にゆるく置くことによって得られたが、これは該発泡体が後者に浸透できないためであった。該ポリウレタンには極めて小数の粒子だけが弱く付着した。

【0106】

これらの比較例は、ポリウレタンフォームのエアロゲルへの付着が複合材料を得るためには低過ぎることを証明している。それに反して、液体有機反応成分が該ナノゲルと接触させられると、該粒子はそれで充填されるが、これは該ナノゲルの密度および熱伝導率に関する特殊特性が失われることを意味する。

【0107】

驚くべきことに、水中のプレポリマーのエマルジョンの使用は、ポリウレタン成分のナノゲル粒子内への浸透を防止する。

【手続補正書】

【提出日】平成24年8月17日(2012.8.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

結合剤およびエアロゲルもしくはエアロジルを含む複合材料であって、前記結合剤は遊離イソシアネート基を有する水乳化性ポリウレタン系プレポリマーと水溶液系、より詳細には水との反応生成物であることを特徴とする複合材料。

【請求項2】

前記プレポリマーは、a) イソシアネート、好ましくはジイソシアネートを b) 少なくとも一種のポリオールと、任意に c) 乳化補助剤または界面活性剤の存在下で反応させる工程によって得られる請求項1に記載の複合材料。

【請求項3】

前記プレポリマーは、

a) イソシアネートに、少なくとも

b1) 前記プレポリマーが乳化補助剤を用いずとも水乳化性であるポリオール B1、

b2) 前記プレポリマーが界面活性剤もしくは乳化補助剤を用いないと水乳化性を示さず、この場合には、前記プレポリマーは界面活性剤もしくは乳化補助剤を用いて乳化されるポリオール B2、または

b3) ポリオール B1 および B2 を好ましくは 5 : 95 ~ 95 : 5 の範囲内の質量比で混合した混合物であって、より詳細には B1 は前記プレポリマーが水中に乳化性を示す量が含まれている混合物を反応させて得られる請求項2に記載の複合材料。

【請求項4】

前記ポリオールは、200 ~ 6,000 g/mol の分子量 (Mn) を有するポリエチレングリコール、および/または 200 ~ 2,000 g/mol の分子量を有するアルキルポリエチレングリコールである、請求項1から3のいずれかに記載の複合材料。

【請求項5】

前記ポリオールは、ポリプロピレングリコールもしくはポリブチレングリコール、多価アルコールへのアルキレンオキシドおよびより詳細にはプロピレンオキシドもしくはブチレンオキシドの付加物、Fn 2 ~ 8 のスター分子へのアルキレンオキシドおよびより詳細にはプロピレンオキシドの付加生成物、または脂肪酸のヒドロキシル含有グリセリド

である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 6】

使用される前記界面活性剤もしくは乳化補助剤は、ポリエーテル改質シロキサンまたはシリコン非含有界面活性剤である、請求項 2 に記載の複合材料。

【請求項 7】

前記イソシアネートは、芳香族イソシアネート、より詳細には MDI もしくはポリマー MDI である、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 8】

前記イソシアネートは、脂肪族イソシアネート、より詳細には HDI もしくはポリマー HDI である、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 9】

使用される前記イソシアネート反応性化合物は、少なくとも一種のポリアルキレングリコールおよびアルコキシ化ポリアルキレングリコールの混合物である、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 10】

前記粒子は、任意に有機改質 SiO_2 エアロゲルである、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 11】

前記改質エアロゲルは、疎水性である請求項 10 に記載の複合材料。

【請求項 12】

前記複合材料は、被覆されたプレートまたは被覆された繊維状不織布の形態で存在する、および／または前記複合材料は、 $13 \sim 30 \text{ mW/mK}$ の熱伝導率を有する、および／または前記複合材料の表面は、コーティングで被覆されている、および／または前記複合材料の表面は、積層されている、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 13】

エアロゲルもしくはエアロジル、イソシアネート基を含むプレポリマーおよび水ガラスを含む、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の複合材料を製造するための組成物。

【請求項 14】

イソシアネート基を有するプレポリマーとエアロゲルもしくはエアロジルとを、添加された水の存在下で前記プレポリマーと前記添加された水を反応させるために混合する工程を含む、請求項 1 から 13 のいずれかに記載の複合材料を製造するための方法。

【請求項 15】

断熱または防音のための、請求項 1 から 14 のいずれかに記載の複合材料を使用する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/071877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J3/03 C08K3/34
ADD.

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)
C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 59 606 A1 (BAYER AG) 5 June 1975 (1975-06-05) cited in the application page 28, line 14 - line 30 page 44, paragraph 3 examples 9-20; table 1 claim 1	1-15
X	DE 26 02 985 A1 (ICI LTD) 29 July 1976 (1976-07-29) cited in the application page 11, paragraph 2 page 12 - page 13, paragraph 2 example 3 claims 20-23,26 ----- -/--	1-15

☒ 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

9 February 2012

Date of mailing of the international search report

22/02/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, Graham

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/071877

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 25 090 A1 (BAYER AG) 28 November 1974 (1974-11-28) page 39, paragraph 2 examples claims -----	1-15
X	US 4 273 908 A (BLOUNT DAVID H) 16 June 1981 (1981-06-16) column 13, line 17 - line 19 examples 5,6,9-11 claims 1,2,6,9,10,14-21,23 -----	1-15
X	US 3 975 316 A (VILLA JOSE L) 17 August 1976 (1976-08-17) examples claims -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/071877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2359606	A1	05-06-1975	BE 822642 A1 27-05-1975
			DE 2359606 A1 05-06-1975
			DK 620374 A 28-07-1975
			FR 2253049 A1 27-06-1975
			GB 1445940 A 11-08-1976
			IE 40272 B1 25-04-1979
			IT 1023381 B 10-05-1978
			IT 1046337 B 30-06-1980
			JP 1039220 C 31-03-1981
			JP 50087195 A 14-07-1975
			JP 55030531 B 12-08-1980
			LU 71386 A1 20-08-1975
			NL 7415629 A 03-06-1975
			US 4042536 A 16-08-1977
DE 2602985	A1	29-07-1976	DE 2602985 A1 29-07-1976
			FR 2298565 A1 20-08-1976
			GB 1528612 A 18-10-1978
DE 2325090	A1	28-11-1974	AT 339614 B 25-10-1977
			AU 6643074 A 11-09-1975
			BE 811623 A4 27-08-1974
			CA 1064199 A1 09-10-1979
			CA 1064200 A1 09-10-1979
			CH 610341 A5 12-04-1979
			DD 108105 A5 05-09-1974
			DE 2325090 A1 28-11-1974
			ES 423822 A2 01-07-1977
			FR 2229734 A2 13-12-1974
			GB 1421894 A 21-01-1976
			HU 169478 B 28-12-1976
			IT 1048267 B 20-11-1980
			JP 985604 C 07-02-1980
			JP 50019885 A 03-03-1975
			JP 54018719 B 10-07-1979
			LU 68889 A1 29-01-1974
			NL 7402835 A 19-11-1974
			PL 93447 B1 30-05-1977
			SE 416056 B 24-11-1980
			SU 725568 A3 30-03-1980
			US 4052347 A 04-10-1977
			US 4097422 A 27-06-1978
US 4273908	A	16-06-1981	NONE
US 3975316	A	17-08-1976	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/071877

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08J3/03 C08K3/34
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 23 59 606 A1 (BAYER AG) 5. Juni 1975 (1975-06-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 28, Zeile 14 - Zeile 30 Seite 44, Absatz 3 Beispiele 9-20; Tabelle 1 Anspruch 1	1-15
X	DE 26 02 985 A1 (ICI LTD) 29. Juli 1976 (1976-07-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, Absatz 2 Seite 12 - Seite 13, Absatz 2 Beispiel 3 Ansprüche 20-23,26	1-15

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, Graham

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/071877

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 23 25 090 A1 (BAYER AG) 28. November 1974 (1974-11-28) Seite 39, Absatz 2 Beispiele Ansprüche -----	1-15
X	US 4 273 908 A (BLOUNT DAVID H) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Spalte 13, Zeile 17 - Zeile 19 Beispiele 5,6,9-11 Ansprüche 1,2,6,9,10,14-21,23 -----	1-15
X	US 3 975 316 A (VILLA JOSE L) 17. August 1976 (1976-08-17) Beispiele Ansprüche -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/071877

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2359606	A1	05-06-1975	BE 822642 A1 27-05-1975
			DE 2359606 A1 05-06-1975
			DK 620374 A 28-07-1975
			FR 2253049 A1 27-06-1975
			GB 1445940 A 11-08-1976
			IE 40272 B1 25-04-1979
			IT 1023381 B 10-05-1978
			IT 1046337 B 30-06-1980
			JP 1039220 C 31-03-1981
			JP 50087195 A 14-07-1975
			JP 55030531 B 12-08-1980
			LU 71386 A1 20-08-1975
			NL 7415629 A 03-06-1975
			US 4042536 A 16-08-1977
DE 2602985	A1	29-07-1976	DE 2602985 A1 29-07-1976
			FR 2298565 A1 20-08-1976
			GB 1528612 A 18-10-1978
DE 2325090	A1	28-11-1974	AT 339614 B 25-10-1977
			AU 6643074 A 11-09-1975
			BE 811623 A4 27-08-1974
			CA 1064199 A1 09-10-1979
			CA 1064200 A1 09-10-1979
			CH 610341 A5 12-04-1979
			DD 108105 A5 05-09-1974
			DE 2325090 A1 28-11-1974
			ES 423822 A2 01-07-1977
			FR 2229734 A2 13-12-1974
			GB 1421894 A 21-01-1976
			HU 169478 B 28-12-1976
			IT 1048267 B 20-11-1980
			JP 985604 C 07-02-1980
			JP 50019885 A 03-03-1975
			JP 54018719 B 10-07-1979
			LU 68889 A1 29-01-1974
			NL 7402835 A 19-11-1974
			PL 93447 B1 30-05-1977
			SE 416056 B 24-11-1980
			SU 725568 A3 30-03-1980
			US 4052347 A 04-10-1977
			US 4097422 A 27-06-1978
US 4273908	A	16-06-1981	KEINE
US 3975316	A	17-08-1976	KEINE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 アウフファルト、シュテファン

ドイツ、49451 ホルドルフ、ヴィルヘルム-ブッシュ-シュトラッセ 16

(72)発明者 マクドネル、シェーン、オリバー

ドイツ、81673 ミュンヘン、ベルク アム ライム シュトラッセ 100

Fターム(参考) 4J002 CK021 CK041 DJ016 FB086 GL00 GQ00

4J034 AA06 BA08 DA01 DB04 DB07 DG03 DG04 DG05 HA07 HC12

HC64 HC67 JA01 JA32 JA42 JA44 KA01 KB02 KC17 KD02

KE02 MA03 QA01 QA03 QB01 QB14 QC05 QD03 RA10 RA14