

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/121400 A1

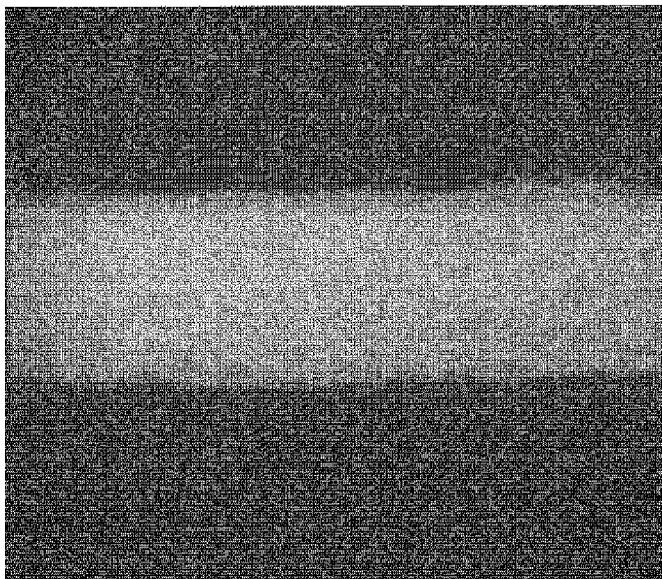
- (51) 国際特許分類:
C04B 38/00 (2006.01) *C03C 13/00* (2006.01)
C04B 38/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000446
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 28 日(28.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-014662 2015 年 1 月 28 日(28.01.2015) JP
- (71) 出願人: ニチアス株式会社(NICHIAS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村山 和貴(MURAYAMA, Kazutaka); 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP). 堀内 修(HORIUCHI, Osamu); 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 清(SATO, Kiyoshi); 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FOAM

(54) 発明の名称 : 発泡体



(57) Abstract: A porous foam which contains inorganic fibers other than asbestos, and which is characterized by having a compressive stress of 0.1 MPa or less when compressed at a compression rate of 80% at room temperature and a recovery ratio of 50% or more when compressed at a compression rate of 80% at room temperature.

(57) 要約: 石綿を除く無機繊維を含む多孔質の発泡体であって、常温において圧縮率 80% で圧縮した際の圧縮応力が 0.1 MPa 以下であり、常温で圧縮率 80% で圧縮した際の復元率が 50% 以上であることを特徴とする発泡体。

明 細 書

発明の名称：発泡体

技術分野

[0001] 本発明は、無機繊維質発泡体に関する。

背景技術

[0002] 無機繊維質発泡体は、無機繊維の水分散液を起泡させ、得られた含気泡水分散液を成形したのち乾燥して製造する。無機繊維質発泡体は、発泡ポリウレタンや発泡ポリエチレンに似た弾力性があり、軽量で断熱性及び吸音性にすぐれると共に不燃性であるため、航空機、ロケット、船舶、その他各種産業用機器等の高温部用断熱材に用いることができる。

[0003] この種の発泡体の製造に用いる無機繊維としては、石綿繊維が水中分散性及び絡合性において抜群にすぐれた性質を有し最も適している。一方、近年、環境衛生上の理由から石綿繊維の使用が困難になったため、使い難くても石綿繊維以外の無機繊維を用いて弾力発泡体を製造する必要性が生じ、そのための工夫が種々提案をされている（特許文献1）。

しかしながら、石綿繊維以外の他の無機繊維を用いた場合は分散性や絡合性が悪いため、製造される発泡体は、硬めで低反発性になってしまい例えば施工性に優れない等柔軟性や復元性といった変形特性の点で改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭60-141684号公報

発明の概要

[0005] 本発明の課題は、変形特性に優れる発泡体を提供することである。

[0006] 本発明者らは、鋭意研究の結果、石綿を原料として用いなくとも、変形特性に優れる発泡体を得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] 本発明によれば、以下の態様の発泡体が提供される。

1. 石綿を除く無機繊維からなる多孔質の発泡体であって、以下の特性（1）～（8）から選択される少なくとも1以上を有する発泡体。

（1）常温で圧縮率0～90％における各圧縮率で圧縮した際の圧縮応力が全て1 MPa以下である

（2）常温において圧縮率80％で圧縮した際の圧縮応力が0.1 MPa以下である

（3）常温で圧縮率80％で圧縮した際の復元率が50％以上である

（4）常温で圧縮率0～90％における各圧縮率で圧縮した際の復元率が全て80％以上である

（5）常温において圧縮率80％で圧縮した際の見かけヤング率が1 MPa以下である

（6）常温において圧縮率80％で圧縮した際の見かけヤング率が0.05 MPa以下である

（7）常温でかさ密度が0.005～0.1 g/cm³である

（8）常温において圧縮率40～80％で圧縮した際のかさ密度と圧縮応力との積算値 [MPa・g/cm³] が0.3以下である

（9）常温において圧縮率80％で圧縮した際の前記積算値が0.005以下である

2. 前記無機繊維がガラス繊維である1に記載の発泡体。

3. 無機繊維の表面を負又は正に荷電させ、

前記荷電した無機繊維と界面活性剤を含む分散液を攪拌して発泡させて湿潤発泡体を得、

前記湿潤発泡体を乾燥し、

前記乾燥発泡体にカップリング剤を付与する

無機繊維発泡体の製造方法。

4. 前記無機繊維の表面を負に荷電させたときは、前記荷電した無機繊維とカチオン性界面活性剤を含む分散液を攪拌して発泡させて湿潤発泡体を得、

前記無機繊維の表面を正に荷電させたときは、前記荷電した無機繊維とアニオン性界面活性剤を含む分散液を攪拌して発泡させて湿潤発泡体を得る、

3に記載の無機繊維発泡体の製造方法。

5. 無機繊維の表面を、アルカリ性又は酸性の処理液に接触させることにより、負又は正に荷電させる3又は4に記載の無機繊維発泡体の製造方法。

6. 前記分散液が、前記処理液を含み、前記処理液と接触させながら攪拌して発泡させる5に記載の無機繊維発泡体の製造方法。

7. 前記無機繊維を、予め、前記処理液で開繊、分散して荷電する5又は6に記載の無機繊維発泡体の製造方法。

8. 前記湿潤発泡体を乾燥した後、カップリング剤を付与する前、加熱して、前記界面活性剤を除去する3～7のいずれかに記載の無機繊維発泡体の製造方法。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1で得られた発泡体の断面の写真である。

[図2]比較例1で得られた発泡体の断面の写真である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の発泡体の実施形態について説明する。尚、以下に記載する特性は、特記されていない限り常温での特性である。本実施形態の発泡体は、無機繊維からなる多孔体である。

[0010] 本実施形態の無機繊維は、石綿繊維を含まないで構成され、例えばセラミック繊維、生体溶解性繊維（アルカリアースシリケート繊維、ロックウール等）及びガラス繊維から選択される1以上を用いることができる。

[0011] 生体溶解性無機繊維は、例えば、40℃における生理食塩水溶解率が1%以上の無機繊維である。

生理食塩水溶解率は、例えば、次のようにして測定される。すなわち、先ず、無機繊維を200メッシュ以下に粉碎して調製された試料1g及び生理食塩水150mLを三角フラスコ（容積300mL）に入れ、40℃のインキュベーターに設置する。次に、三角フラスコに、毎分120回転の水平振

動を50時間継続して加える。その後、ろ過により得られた濾液に含有されている各元素（主要元素でよい）ケイ素（Si）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）及びアルミニウム（Al）の濃度（mg/L）をICP発光分析装置により測定する。そして、測定された各元素の濃度と、溶解前の無機繊維における各元素の含有量（質量%）と、に基づいて、生理食塩水溶解率（%）を算出する。すなわち、例えば、測定元素が、ケイ素（Si）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）及びアルミニウム（Al）である場合には、次の式により、生理食塩水溶解率C（%）を算出する； $C(\%) = [\text{ろ液量}(L) \times (a_1 + a_2 + a_3 + a_4) \times 100] / [\text{溶解前の無機繊維の質量}(mg) \times (b_1 + b_2 + b_3 + b_4) / 100]$ 。この式において、 a_1 、 a_2 、 a_3 及び a_4 は、それぞれ測定されたケイ素、マグネシウム、カルシウム及びアルミニウムの濃度（mg/L）であり、 b_1 、 b_2 、 b_3 及び b_4 は、それぞれ溶解前の無機繊維におけるケイ素、マグネシウム、カルシウム及びアルミニウムの含有量（質量%）である。

[0012] 生体溶解性繊維は例えば以下の組成を有する。

SiO₂とZrO₂とAl₂O₃とTiO₂の合計 50重量%～82重量%
アルカリ金属酸化物とアルカリ土類金属酸化物との合計 18重量%～50重量%

[0013] また、生体溶解性繊維は例えば以下の組成を有して構成されることも可能である。

SiO₂ 50～82重量%
CaOとMgOとの合計 10～43重量%

[0014] 平均繊維径は限定されないが細い方が好ましい。例えば、0.08μm～4.0μm、0.1μm～2.0μm、又は0.2μm～1.0μmとできる。平均繊維径はランダムに選択した繊維100本について測定した繊維径から求めることができる。

[0015] また、本実施形態の発泡体は、無機成分の他、有機成分を含むことができ

る。一方、発泡体に含まれる全ての無機成分のうち、例えば50重量%～100重量%を無機繊維が占める。無機繊維は、全無機成分中、好ましくは80重量%以上、90重量%以上、96重量%以上、又は97重量%以上占める。

[0016] 本実施形態の発泡体は、無機成分として酸化ホウ素、窒化ホウ素、金属ホウ化物等の無機バインダーを含まないで構成されることができる。

また、本実施形態の発泡体は、有機成分として有機バインダーを含まないで構成されることができる。ここで、有機バインダーは、常温のかさ密度、圧縮応力、圧縮復元率を向上させ得る一方、高温条件下（例えば450℃）では焼失するためかさ密度、圧縮応力、圧縮復元率を低下させ得る。つまり、本実施形態の発泡体は、有機バインダーを含まないため、例えば有機バインダーを含むロックウールマット等とは異なり、高温条件下でもかさ密度、圧縮応力、圧縮復元率を低下させることなく担保できる。なお、本実施形態の発泡体は、有機バインダーを含んで構成されることも可能である。

[0017] また、本実施形態の発泡体では、常温（JIS Z 8703による5～35℃）における圧縮率0～90%における各圧縮率で圧縮した際の圧縮応力が全て好ましくは2.0MPa以下である。例えば、1.5MPa以下、1.3MPa以下、1.0MPa以下、0.8MPa以下、0.6MPa以下、0.4MPa以下、0.2MPa以下、0.05MPa以下、又は0.02MPa以下とできる。下限は0MPaである。さらに好ましくは、本実施形態の発泡体では、高温下（450℃）における圧縮率0～90%の各圧縮率で圧縮した際の圧縮応力が全て好ましくは2.3MPa以下である。例えば、2.0MPa以下、1.7MPa以下、1.5MPa以下、1.3MPa以下、1.0MPa以下、0.8MPa以下、0.6MPa以下、0.4MPa以下、0.2MPa以下又は0.04MPa以下とできる。下限は0MPaである。

[0018] また、本実施形態の発泡体では、常温における圧縮率80%における圧縮した際の圧縮応力（又は圧縮率0～80%における各圧縮率で圧縮した際の

圧縮応力が全て)が好ましくは0.5 MPa以下である。例えば、0.3 MPa以下、0.1 MPa以下、0.08 MPa以下、0.06 MPa以下、0.04 MPa以下、0.02 MPa以下、0.01 MPa以下、0.008 MPa以下、又は0.005 MPa以下とできる。下限は限定されないが、通常0.0001 MPa以上又は0.00001 MPa以上である。

[0019] ここで、発泡体においては、かさ密度、圧縮応力が各々、高い値であるとき、硬く反発性(復元性)が低くなりがちである。これに対して、本発泡体では、上記のように圧縮率0~90%における各圧縮率で圧縮した際の圧縮応力が全て低いため、柔軟性を高くでき変形特性を向上できる。よって、例えば発泡体に取り付けられる被取付部に対して馴染み易く発泡体と被取付部との間の隙間を抑制してシール性(施工性)を向上させることができる。より具体的には、かかる発泡体では、常温から高温下(例えば450℃)において高い柔軟性を発現でき、発泡体に取り付けられる被取付部に対して馴染み易く発泡体と被取付部との間の隙間を抑制して常温から高温下におけるシール性を確保及び向上できる。

[0020] また、本実施形態の発泡体では、好ましくは常温での圧縮率40~80%における見かけヤング率が0.7 MPa以下である。例えば、0.6 MPa以下、0.3 MPa以下、0.1 MPa以下、0.05 MPa以下、又は0.01 MPa以下とできる。下限は限定されないが、通常0.0001 MPa以上である。より好ましくは、本発泡体では、好ましくは高温下(450℃)における圧縮率40~80%における見かけヤング率が0.8 MPa以下である。例えば、0.6 MPa以下、0.1 MPa以下、0.08 MPa以下、又は0.05 MPa以下とできる。下限は限定されないが、通常0.0001 MPa以上である。さらに好ましくは、本発泡体では、常温及び高温下(450℃)における圧縮率0~90%の各圧縮率で圧縮した際の見かけヤング率が上記の低い値である。このように本実施形態の発泡体では、見かけヤング率が低いため、柔軟性を高くでき変形特性を向上できる。

[0021] ここで、本発明における見かけヤング率とは、圧縮率を歪量とみなして、

所定の圧縮率で圧縮したときの圧縮応力を前記所定の圧縮率で除した値である。

[0022] 本実施形態の発泡体では、好ましくは常温での圧縮率80%における見かけヤング率が0.7MPa以下である。例えば、0.6MPa以下、0.3MPa以下、0.1MPa以下、0.05MPa以下、又は0.01MPa以下とできる。下限は限定されないが、通常0.0001MPa以上である。

[0023] また、本実施形態の発泡体では、かさ密度（常温、圧縮率0%）が好ましくは0.001~0.13g/cm³である。例えば、0.002~0.12g/cm³、0.003~0.1g/cm³、0.004~0.09g/cm³、0.005~0.08g/cm³、又は0.006~0.05とできる。かさ密度が上記の範囲であると、柔軟性を高くでき変形特性を向上できる。

[0024] また、本実施形態の発泡体では、好ましくは圧縮率40~80%における又は圧縮率80%におけるかさ密度と圧縮応力との積算値[MPa・g/cm³]が0.30以下である。より好ましくは、前記積算値[MPa・g/cm³]は、0.28以下である。例えば、0.1以下、0.05以下、0.01以下、0.001以下、又は0.0005以下とできる。かさ密度と圧縮応力との積算値[MPa・g/cm³]が低いと、発泡体のかさ密度及び圧縮応力を低くでき、柔らかいだけでなく高い復元性を発現できる。

[0025] また本実施形態の発泡体では、細孔径の平均円相当径は、好ましくは150μm~1000μmである。例えば、180μm~800μm、200μm~700μm、250μm~600μmとできる。細孔径の平均円相当径が上記の範囲にあると、構造的強度を保持しつつも圧縮後の復元力を確保（換言すれば、圧縮復元率を担保・調整）してシール性を確保・向上できる。さらに、細孔径の平均円相当径が小さいため、対流による熱伝導を抑制して断熱性を向上させると共に、圧力損失を高めてシール性を向上できる。細孔径の平均円相当径は発泡時の発泡倍率、気泡量、気泡径等により調整できる。

[0026] なお、上記の圧縮応力、かさ密度、見かけヤング率、平均円相当径は、例

例えば無機繊維に対する界面活性処理方法、無機繊維の濃度（含有割合）、発泡倍率、気泡量、気泡径等により調整（制御）できる。

[0027] 本実施形態の発泡体は、好ましくは、常温で、圧縮率80%（好ましくは0～90%）で圧縮した際の復元率が50%以上である。例えば、60%、70%、80%以上、85%以上、90%以上、又は95%以上とできる。上限は限定されないが、通常99%以下である。より好ましくは高温下（450℃）における圧縮率80%（好ましくは0～90%）で圧縮した際の復元率が50%以上である。例えば、60%、70%、80%以上、85%以上、90%以上、又は95%以上とできる。上限は限定されないが、通常99%以下である。

[0028] 本実施形態の発泡体は、好ましくは、常温で、圧縮率40%における各圧縮率で圧縮した際の復元率が87%以上（より好ましくは90%以上）である。上限は限定されないが、通常99%以下である。

[0029] かかる発泡体では、復元率が高いため、復元性を高くでき変形特性を向上できる。より具体的には、発泡体に取り付けられる被取付部に対して馴染み易く発泡体と被取付部との間の隙間を抑制して常温から高温下におけるシール性を確保及び向上できる。

[0030] 本発明の発泡体は上記の特性を任意に組み合わせることで有することができる。

[0031] 以上のような本発明の発泡体は、後述の方法で気泡を形成する。そのため、上記実施形態の発泡体は、気泡形成を助長するためのフッ素雲母や、アラビアゴムを含まないで構成されることができる。なお、異なる実施形態として、発泡体はフッ素雲母やアラビアゴムを含んで構成されることも可能である。

[0032] 次に、上記実施形態の無機繊維質発泡体の製造方法について説明する。本製造方法は、無機繊維分散液を作成する作成工程と、無機繊維分散液を発泡させる発泡工程と、発泡体を乾燥する脱水工程（分散媒の除去工程）と、カップリング剤を付与するカップリング剤付与工程とを含んで構成される。カップリング剤の付着を促すために、発泡体を所定温度で焼成を行う焼成工程

を、カップリング剤付与工程の前に追加してもよい。

[0033] 前記作成工程の一態様は、無機繊維の表面をアルカリ性又は酸性の処理液に接触させることにより、負又は正に荷電させる荷電ステップと、荷電した無機繊維に界面活性剤を添加させて分散液を作成する界面活性剤添加ステップとを含む。無機繊維の表面を負に荷電させたときは、カチオン性界面活性剤を、又は、無機繊維の表面を正に荷電させたときは、アニオン性界面活性剤を添加することが好ましい。

[0034] 前記荷電ステップでは、アルカリ性又は酸性の処理液を用いてpH調整することにより、無機繊維の表面のゼータ電位を制御する。具体的には、無機繊維の表面のゼータ電位をマイナス又はプラスとする。

[0035] 界面活性剤添加ステップでは、好ましくは、前記荷電した無機繊維に対し、逆符号の親水基を有する界面活性剤を添加し、界面活性剤の親水基側を無機繊維の表面に吸着させて疎水基側を無機繊維の表面と反対側に配置させることで無機繊維（最外面）を疎水化する。このように界面活性剤を無機繊維の表面に吸着させて無機繊維表面を疎水化した状態において、後述の発泡工程によって空気を導入して発泡させると、無機繊維表面の疎水基側に泡の形成が助長されて良好に発泡した発泡体を得ることができる。換言すれば、無機繊維表面のゼータ電位を制御することで、無機繊維に界面活性剤を相互作用させて繊維を疎水化させ、無機繊維の周りに泡を係止（付着）し易くして発泡させた発泡体（スポンジ構造）を形成する。

[0036] なお、前記無機繊維にはセラミック繊維、生体溶解性繊維（アルカリアースシリケート繊維、ロックウール等）、ガラス繊維等を用いることができる。また、前記処理液には、水に溶解してpHを変化させることができるものであればよく、無機化合物の酸又は塩基、有機化合物の酸又は塩基を用いることができる。無機繊維の表面のゼータ電位は、0でない値を示すこと、例えば $-5\text{ mV} \sim -70\text{ mV}$ 、 $-7\text{ mV} \sim -60\text{ mV}$ 、 $-10\text{ mV} \sim -45\text{ mV}$ 、 $+5\text{ mV} \sim +65\text{ mV}$ 、 $+7\text{ mV} \sim +60\text{ mV}$ 又は、 $+10\text{ mV} \sim +45\text{ mV}$ とする。繊維の種類により、所定のゼータ電位にするためのpHは異

なるため、pHを一義的に特定することはできないが、pHは、例えばpH 7.5～13で負に荷電し、pH 2～6で正に荷電させ得る。尚、ゼータ電位は、所定のpHに調整した水系の分散媒中に繊維を分散させ、繊維の汎用ゼータ電位計（例えばModel FPA、AFG Analytik社製）を用いて測定することで得られる。

[0037] また、前記作成工程における荷電ステップと界面活性剤添加ステップとは経時的又は同時に実施し得る。荷電ステップと界面活性剤添加ステップとを同時に実施する場合、処理液、無機繊維及び界面活性剤と一緒に混ぜることができる。一方、荷電ステップと界面活性剤添加ステップとを経時的に実施する場合、無機繊維を、予め処理液で開繊、分散して荷電し、その後、界面活性剤と混ぜることができる。また、前記作成工程の他の態様としては、界面活性剤を用いることなく、両親媒性物質、疎水性の官能基を有するシランカップリング剤、疎水性の官能基を有するチタンカップリング剤等による表面処理によって少なくとも表面を疎水化した無機繊維を分散液（分散媒）に入れて作成することも可能である。尚、この工程のカップリング剤は発泡体を形成するために疎水化の状態にするためのものである。後のカップリング剤付与工程で用いるカップリング剤は発泡体の形態が水に濡れることにより崩壊することを防止するためのものである。

[0038] 分散液における界面活性剤の量は無機繊維より適宜調整できるが、例えば、ガラス繊維100重量部に対し、界面活性剤を0.01～1.0重量部としてよい。前記界面活性剤は、好ましくは0.1～0.8重量部、より好ましくは0.2～0.7重量部とすることが可能である。尚、界面活性剤の添加量は、少なすぎると無機繊維の表面を十分に疎水化できず発泡性が低下する恐れがあり、一方で界面活性剤の量が多すぎると界面活性剤同士が付着し無機繊維の表面を十分に疎水化できない恐れがある点に鑑みて調整され得る。

[0039] また、分散液は、有機結合剤（樹脂エマルジョン、ゴム（エラストマー）成分（アラビアゴム等）又はマグネシウム酸化物若しくは水酸化物を含まな

いで構成され得る。

[0040] 前記発泡工程では、処理液と無機繊維と界面活性剤とが混合されてなる無機繊維分散液に気泡供給装置から空気（気泡）を供給して発泡させる。なお、気泡供給装置を用いることなく、攪拌によって無機繊維分散液に空気（気泡）を供給して発泡させてもよい。かかる気泡供給装置や攪拌によって、気泡倍率、気泡量、気泡径を調整できる。

[0041] 前記脱水工程では、発泡体を所定時間（例えば4時間）、常温又は常温外の所定温度下で分散液に含まれていた分散媒を乾燥（自然乾燥を含む）することによって脱水する。

[0042] 前記焼成工程では、発泡体を高温（例えば450℃）で焼成し、界面活性剤を除去する。なお、焼成工程は、前記脱水工程と同時に実施することが可能である。

[0043] 前記カップリング剤付与工程では、発泡体と、カップリング剤と水蒸気を反応させて付与する。具体的には、カップリング剤を加熱して発生した蒸気を発泡体に付着させて、水蒸気と反応させる。水蒸気で処理することにより、カップリング剤が加水分解、脱水縮合されて、発泡体に付着する。例えば、閉鎖容器（外から容器内に気体は混入しないが、内部の加熱による圧力の上昇が可能な程度の密閉容器）内で発泡体とカップリング剤蒸気を接触させる。接触後、閉鎖容器に水を入れて水蒸気を発生させてカップリング剤と反応させる。尚、カップリング剤を多く付与させるときは、前記の処理に代えて又は前記の処理に加えて、発泡体にカップリング剤を直接含浸させて加熱してもよい。その後水蒸気と接触させる。

[0044] カップリング剤としてシランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。シランカップリング剤としてメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。カップリング剤の量は無機繊維により適宜調整でき限定されないが、例えば、1～10重量%程度である。

[0045] 本発明の発泡体は、無機繊維、界面活性剤及びカップリング剤、又は無機繊維及びカップリング剤から本質的になってもよく、これらのみからなって

もよい。ここで本質的になるとは95重量%以上、98重量%以上又は99重量%以上がこれらからなることをいう。また、本発明の発泡体の96重量%以上、97重量%以上、98重量%以上又は99重量%以上を無機繊維としてもよい。

実施例

[0046] 以下、具体的な実施例を示すが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0047] 実施例 1

マイクロガラス繊維（平均繊維径0.4 μm ）を、pH10のアンモニア水に濃度0.5重量%となるように分散させて繊維表面のゼータ電位を-55 mVに調整して処理した。次に、カチオン性界面活性剤（ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド（商品名；コータミン24P、花王株式会社製））を、繊維100重量部に対して、界面活性剤の固形物換算で0.5重量部添加して、攪拌混合した。このとき空気を取り込み発泡させた。得られた湿潤発泡体を乾燥させ、電気炉を用いて450℃にて1時間処理し、発泡体に付着している界面活性剤を除去した。次に、カップリング剤を付与した。カップリング剤はメチルトリエトキシシラン（商品名；KBE-13、信越化学工業製）を用い、密閉容器内にシランカップリング剤を入れ、160℃程度に加熱し、シランカップリング剤の蒸気を発生させ、発泡体へ4時間処理した。次に、カップリング剤の反応を進行させるため、閉鎖容器内へ水を8g添加し、水蒸気を発生させ、発泡体へ2時間処理した。さらに閉鎖容器内にて、発泡体重量1gあたり10g程度のカップリング剤を直接塗布し、105℃にて4時間加熱した。その後、上記と同様にカップリング剤の半分の質量に相当する水を容器にいれ、105℃にて2時間処理した。常温（20℃）の非圧縮時における発泡体細孔径の平均円相当径は、257 μm 程度であった。

[0048] 得られた発泡体の断面の写真を図1に示す。発泡体について以下の評価をした。結果を表1に示す。なお、得られた発泡体は、下記評価の他、熱伝導

率（断熱性）や吸音性についても優れていた。

[0049] （１）かさ密度と圧縮応力との積算値

下記かさ密度と圧縮応力とを積算して算出した。

（a）かさ密度

作成した発泡体からサンプルを切断し、寸法計測装置（例えばノギス）を用いて、前記サンプルの縦、横、高さの寸法を計測した。次に、前記サンプルの重量を計測し、以下の式によりかさ密度を測定した。

$$\text{かさ密度 (g / cm}^3\text{)} = \text{重量} \div \text{縦寸法} \div \text{横寸法} \div \text{高さ}$$

（b）圧縮応力

以下の式に示すように、試験時のサンプル圧縮時の荷重値を上記サンプル寸法計測により求めた面積（縦寸法と横寸法）で除算して算出した。圧縮時の荷重は、上記のかさ密度と同じようにサンプルの寸法を計測し、このサンプルの厚さを１００％として圧縮率を設定（０～９０％）して、材料試験機（オートグラフ、島津製作所）を用いて所定厚さまで圧縮（２mm/min）した際の加重値とした。

$$\text{圧縮応力 N / m}^2 = \text{測定荷重 (N)} \div \text{サンプル面積 (m}^2\text{)}$$

[0050] （２）復元率

上記のかさ密度と同じようにサンプルの寸法を計測した。このサンプルの厚さを１００％として圧縮率を設定（０～９０％）して、材料試験機（オートグラフ、島津製作所）を用いて所定厚さまで圧縮（２mm/min）した。試験終了後のサンプルの厚さを計測し、以下の式から復元率を算出した。

$$\text{復元率 (\%)} = \text{圧縮試験後の厚さ} \div \text{試験前の厚さ} \times 100$$

[0051] （３）細孔径の平均円相当径

作成した発泡体からサンプルを切断し、断面をマイクロスコープ（ハイロックス社製MODEL KH2200）を用いて２０倍にて撮影した。撮影した画像内の全細孔（１２～３３２個）を画像解析ソフトImage Pro Plus（Media Cybernetics社製）を用いて計測した。計測は、細孔と認められる部分が楕円形状となっていることから、細孔の長

径と短径を計測し、断面積を以下の式により算出した。

$$\text{細孔断面積} = \text{長径} \div 2 \times \text{短径} \div 2 \times \pi$$

また、前記断面積から真円相当となる径を円相当径として以下の式により算出した。そして、前記画像内の全細孔についての円相当径の平均を算出した。

$$\text{円相当細孔径} = 2 \times \sqrt{(\text{細孔断面積} \div \pi)}$$

[0052] (4) 見かけヤング率

前記圧縮応力と、サンプルの寸法計測によって計測した歪量とに基づき見かけヤング率を算出した。

[0053] (5) シール性

発泡体を内径 15 mm × 外形 30 mm のリング状に打ち抜いてサンプルを作成した。一对の挟持部で、サンプルとスペーサーを挟み、所定の圧縮率（0～90%）の厚さになるようにボルト締結した。N₂ボンベから差圧計を用いてガス圧を 20 kPa に調整して N₂ ガスを一对の挟持部の一方の内部から試料を貫通するように流した。一对の挟持部の他方の内部に設置した流量計により、系内の N₂ ガスの流量を測定した。該測定した N₂ ガスの流量を挟持部の他方の断面から流出している N₂ ガスの漏れ量 L / min · mm とした。

[0054] 実施例 2

セラミック繊維（アルミナ約 50 重量%、シリカ約 50 重量%）（平均繊維径 2.0 μm）を、pH 10 のアンモニア水に濃度 2 重量%となるように分散させて繊維表面のゼータ電位を -32 mV にした。次に、カチオン性界面活性剤（ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド（商品名；コータミン 24 P、花王株式会社製））を、繊維 100 重量部に対して界面活性剤の固形物換算重量で 0.5 重量部添加して、攪拌混合した。このとき空気を取り込み発泡させた。得られた発泡体を実施例 1 と同様に乾燥、焼成およびカップリング剤付与処理を行った。常温の非圧縮時における発泡体細孔径の平均円相当径は、312 μm 程度であった。得られた発泡体について実施例 1 と同様に評価をした。結果を表 2 に示す。

[0055] 実施例 3

実施例 1 において、カチオン性界面活性剤の代わりに、アニオン性界面活性剤（ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム（商品名；ネオペレックス G 65、花王株式会社製））を用いた他は、実施例 1 と同様にして発泡体を作製して評価した。結果を表 3 に示す。

[0056] 実施例 4

実施例 2 において、カチオン性界面活性剤の代わりに、アニオン性界面活性剤（ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム（商品名；ネオペレックス G 65、花王株式会社製））を用いた他は、実施例 2 と同様にして発泡体を作製して評価した。結果を表 4 に示す。

[0057] 比較例 1

実施例 1 と同様に繊維の分散液を作製した上で、繊維表面のゼータ電位調整も発泡操作も行わずに脱水・乾燥を行った。得られた未発泡体（常温の非圧縮時）の細孔径の平均円相当径は、 $143\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。

得られた未発泡体の断面の写真を図 2 に示す。さらに未発泡体について実施例 1 と同様に評価をした。結果を表 5 に示す。

[0058] 比較例 2

実施例 1 において、カップリング剤を付与しなかった他は、実施例 1 と同様にして発泡体を作製した。得られた発泡体は脆く、評価できなかった。

[0059]

[表1]

実施例1												
圧縮率 (%)	常温						450℃加熱時					
	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa・g/cm ³)	復元率 (%)	見かけヤング率 (Pa)	20kPaのシール 性(L/min・mm)	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa・g/cm ³)	復元率 (%)	見かけヤング率 (Pa)	20kPaのシール性 (L/min・mm)
0	0.008	0	0	100	—	30.1	0.010	0	0	100	—	28.4
20	0.010	1,414	1.4×10^{-5}	97.8	7,070	28.8	0.014	1,998	2.8×10^{-5}	96.8	9,990	22.1
40	0.016	1,840	2.9×10^{-5}	92.3	4,599	25.7	0.024	3,494	8.4×10^{-5}	95.9	8,735	20.4
60	0.024	2,203	5.3×10^{-5}	95.1	3,671	20.2	0.041	5,544	2.3×10^{-4}	95.5	9,240	16.5
80	0.050	4,036	2.0×10^{-4}	96.6	5,045	14.7	0.073	12,573	9.2×10^{-4}	95.7	15,716	9.5
90	0.100	13,253	1.3×10^{-3}	93.2	14,725	4.1	0.168	44,332	7.4×10^{-3}	91.1	49,258	3.8

[0060] [表2]

圧縮率 (%)	実施例2							
	常温				450°C加熱時			
	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa·g/cm ³)	見かけヤング率 (Pa)	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa·g/cm ³)	見かけヤング率 (Pa)
0	0.054	0	0	-	0.051	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-
40	0.101	3,605	3.6×10^{-4}	9,013	0.104	4,037	4.2×10^{-4}	10,091
60	0.131	7,214	9.5×10^{-4}	12,024	0.142	8,105	1.2×10^{-3}	13,509
80	0.250	36,181	9.0×10^{-3}	45,226	0.285	49,779	1.4×10^{-2}	62,224
90	0.517	457,363	2.4×10^{-1}	508,181	0.500	546,184	2.7×10^{-1}	606,871

[0061]

[表3]

圧縮率 (%)	実施例3				
	常温				
	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa・g/cm ³)	見かけヤング率 (Pa)	復元率(%)
0	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—
40	0.044	4,180	1.8×10^{-4}	10,450	91.4
60	0.066	7,762	5.1×10^{-4}	12,937	79.7
80	0.131	40,649	5.3×10^{-3}	50,812	73.3
90	0.262	165,719	4.3×10^{-2}	184,132	—

[0062] [表4]

圧縮率 (%)	実施例4				
	常温				
	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa・g/cm ³)	見かけヤング率 (Pa)	復元率(%)
0	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—
40	0.075	4,442	3.3×10^{-4}	11,106	88.6
60	0.113	12,267	1.4×10^{-3}	20,445	80.1
80	0.225	82,495	1.9×10^{-2}	103,118	55.2
90	—	—	—	—	—

[0063]

[表5]

圧縮率 (%)	比較例1											
	常温						450℃加熱時					
	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa・g/cm ³)	復元率 (%)	見かけヤング率 (Pa)	20kPaのシール性 (L/min・mm)	嵩密度 (g/cm ³)	圧縮応力 (Pa)	嵩密度×圧縮応力 (MPa・g/cm ³)	復元率 (%)	見かけヤング率 (Pa)	20kPaのシール性 (L/min・mm)
0	0.146	0	0	100	-	33.1	0.106	0	0	100	-	35.7
20	0.161	6211	1.0×10 ⁻³	92.8	31,055	30.5	0.124	7731	9.6×10 ⁻²	93.4	38,655	32.1
40	0.178	27,912	5.0×10 ⁻³	84.7	69,780	25.1	0.162	35,269	5.7×10 ⁻³	89.6	88,172	28.9
60	0.267	77,267	2.1×10 ⁻²	90.1	128,778	22	0.220	87,894	1.9×10 ⁻²	88.8	146,489	25.7
80	0.534	613,321	3.3×10 ⁻¹	85.0	766,651	19.8	0.478	721,650	3.4×10 ⁻¹	83.1	902,062	22.6
90	1.069	2,155,794	2.3	75.8	2,395,327	13.7	1.026	2,427,337	2.5	77.1	2,697,041	15.8

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の発泡体は、例えば断熱材、シール材、吸音材等として使用できる。

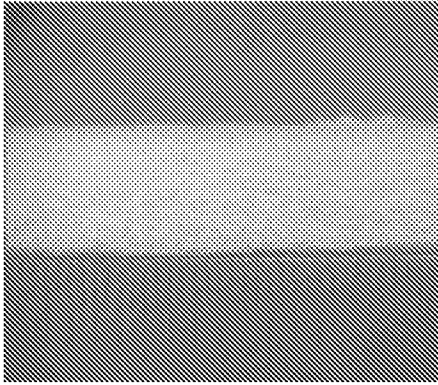
[0065] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献及び本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 石綿を除く無機繊維を含む多孔質の発泡体であって、常温において圧縮率80%で圧縮した際の圧縮応力が0.1 MPa以下であり、常温で圧縮率80%で圧縮した際の復元率が50%以上であることを特徴とする発泡体。
- [請求項2] 常温において圧縮率80%で圧縮した際の見かけヤング率が1 MPa以下である請求項1記載の発泡体。
- [請求項3] 常温でかさ密度が0.005～0.1 g/cm³である請求項1又は2記載の発泡体。
- [請求項4] 常温において圧縮率40～80%で圧縮した際のかさ密度と圧縮応力との積算値 [MPa・g/cm³] が0.3以下である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の発泡体。
- [請求項5] 前記無機繊維がガラス繊維である請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発泡体。
- [請求項6] 石綿を除く無機繊維からなる多孔質の発泡体であって、常温で圧縮率0～90%における各圧縮率で圧縮した際の復元率が全て80%以上であることを特徴とする発泡体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B38/00(2006.01)i, C04B38/10(2006.01)i, C03C13/00(2006.01)n

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)

C04B38/00, C04B38/10, C03C13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2014-12821 A (Nitto Denko Corp.), 23 January 2014 (23.01.2014), claims; paragraphs [0037] to [0038]; table 1, example 1 & US 2015/0118481 A1 claims; paragraph [0075]; table 1, example 1 & WO 2013/183662 A1 & CN 104350093 A & KR 10-2015-0029611 A	1-6

☒ 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 application or patent 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
08 March 2016 (08.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000446

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-92467 A (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 30 November 1973 (30.11.1973), claims; page 3, lower left column, lines 13 to 20; page 3, lower right column, lines 19 to 20 & US 3865661 A claims; column 3, lines 47 to 55; column 4, lines 7 to 8 & GB 1418753 A & DE 2310991 A1 & FR 2175876 A & IT 979606 B	1-6
X	JP 60-141684 A (Nichias Corp.), 26 July 1985 (26.07.1985), claims; page 1, lower left column, lines 17 to 18; page 3, upper left column, lines 12 to 18 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B38/00(2006.01)i, C04B38/10(2006.01)i, C03C13/00(2006.01)n

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. C04B38/00, C04B38/10, C03C13/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 請求項の番号
X	JP 2014-12821 A（日東電工株式会社）2014.01.23, 特許請求の範囲, [0037] - [0038], 表1 実施例1 & US 2015/0118481 A1 特許請求の範囲, [0075], 表1 実施例1 & WO 2013/183662 A1 & CN 104350093 A & KR 10-2015-0029611 A	1-6
X	JP 48-92467 A（徳山積水工業株式会社）1973.11.30, 特許請求の範囲, 3頁左下欄13-20行, 3頁右下欄19-20行 & US 3865661 A 特許請求の範囲, 3欄47-55行, 4欄7-8行 & GB 1418753 A & DE 2310991 A1 & FR 2175876 A & IT 979606 B	1-6

☑ 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

08.03.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 武

4 T

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 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 請求項の番号
X	JP 60-141684 A (ニチアス株式会社) 1985. 07. 26, 特許請求の範囲, 1 頁左下欄 1 7 - 1 8 行, 3 頁左上欄 1 2 - 1 8 行 (ファミリーな し)	1-6