

(51) 国際特許分類6 C04B 38/10	A1	(11) 国際公開番号 WO97/11925 (43) 国際公開日 1997年4月3日(03.04.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01814 (22) 国際出願日 1996年6月28日(28.06.96) (30) 優先権データ 特願平7/274908 1995年9月27日(27.09.95) JP 特願平8/99352 1996年3月27日(27.03.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべ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 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP) 積水ハウス株式会社(SEKISUI HOUSE, LTD.)[JP/JP] 〒531 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 Osaka, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてののみ) 開田進三(KAIDA, Shinzou)[JP/JP] 清水倫和(SHIMIZU, Tomokazu)[JP/JP] 〒605 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)		(74) 代理人 岡本美佐雄(OKAMOTO, Misao)[JP/JP] 〒531 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 積水ハウス株式会社内 Osaka, (JP) 弁理士 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE FOAM AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF (54)発明の名称 無機有機複合発泡体及びその製造法  (57) Abstract An inorganic-organic composite foam having a foam structure made from phosphates and a foaming agent for phosphates and improved in brittleness by a urethane prepolymer having NCO groups. Such a composite foam is produced by mixing phosphates with a foaming agent for phosphates, a urethane prepolymer having NCO groups, water, and, if necessary, an inorganic filler, and subjecting the obtained mixture to foaming and curing. This foam is a flexible and impact-resilient foam obtained by improving the brittleness of a phosphate foam which is substantially brittle in itself. The above foam is effectively usable as a heat insulator for the fire-resistant inner and outer wall panels of trains, automobiles, houses, buildings, and so on; sound insulator and fire-resistant material for floor and wall; heat insulator for fire-resistant safes, refrigerators, freezers, and so on; fire-resistant covering material; lightweight aggregate; space-filling material; fireproof synthetic wood, and so on.		

(57) 要約

リン酸類と、リン酸類の発泡剤とからの発泡体構造であり、NCO基を有するウレタンプレポリマーにより脆性が改善されてなる無機有機複合発泡体。リン酸類、リン酸類の発泡剤、NCO基を有するウレタンプレポリマー、水及び必要により無機充填材からなる成分を混合することにより発泡硬化させて得られる。

リン酸類の発泡体が本質的には脆性材料であるのを、脆さを改善するとともに、柔軟性、反発弾性のある発泡体とすることができる。

列車、自動車、住宅、ビル等防火性能が要求される外壁パネルや内壁パネルの断熱材、床面や壁面の防音材、防耐火材や、その他、耐火金庫、冷凍庫、冷蔵庫等の断熱材、耐火被覆材、軽量骨材、空隙充填材、防火性能を有する合成木材等に有効に用いられる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	VA	ヴァチカン共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明細書

無機有機複合発泡体及びその製造法

5 技術分野

本発明は無機有機複合発泡体及びその製造法に関する。

更に詳しくは、無機質の発泡体構造を持ち、且つ反応性の弾性ポリマーにより脆性が顕著に改善された無機有機複合発泡体であって、ウレタンフォームやスチレンフォームのような柔軟性、反発弾性のあるフォームと比べても遜色ないものとすることができ、且つ防火性能を兼備する無機有機複合発泡体；並びに、常温常圧条件下でも発泡体の形成が可能な前記無機有機複合発泡体の製造法に関する。

背景技術

15 従来、リン酸類の発泡体が常温常圧条件下でも発泡体の形成が可能な無機質発泡体として提案されている（例えば、特公昭56-36145号公報）。

この公報記載の発泡体は、リン酸金属塩等のリン酸類と、多価金属炭酸塩等の発泡剤とを攪拌混合し、発泡硬化させることにより発泡体を得るというものであって、次のような特徴を有するため、パネル等の定型材はもちろん、開口部を埋めるための不定形充填材にも適用が考えられる等、従来にない優れた材料として位置付けることができる。

（１）得られる発泡体は不燃性、耐火性に優れる。

（２）発泡体の作成においては、広範囲での比重コントロールを容易に行うことができる。

（３）自己発泡性をもつ。

しかし、リン酸類の発泡体は、完全な無機材料であるが故に脆くて、少々
の力でも泡が破壊されて元に戻らない欠点があり、特に、低比重の
大型パネルを作成した場合、触っただけで表層が崩れる、パネル強度が
弱すぎて持ち運びができない等の問題があるため、実用性にかなう材料
といえるものではなかった。

このようなリン酸類の発泡体の欠点を改善する手段として、SBR等
の樹脂エマルジョンを系内に添加する方法が提案されている（例えば、
特開平6-24869号公報）。

この方法では、リン酸類の発泡体の特徴である優れた不燃性、耐熱性
を損なわない程度の樹脂エマルジョンを添加することにより、発泡体の
強度を向上し、高発泡倍率の発泡体でも実用性に優れる材料を得ること
ができるとしている。

しかし、リン酸類の発泡体の強度は樹脂エマルジョン添加により、大
きく改善されたものの、本質的には脆性材料であって、高発泡倍率の発
泡体の脆さについては十分な改質は難かしく、更にウレタンフォームや
スチレンフォームのような柔軟性、反発弾性のあるフォームを得ること
はなおさら困難であった。

本発明者らは、従来のリン酸類の発泡体のこれらの問題点を解決すべ
く鋭意検討した結果、上記樹脂エマルジョンとは違って反応性を有し、
弾性も有するポリマーである、NCO基を有するウレタンプレポリマー
を用いた発泡体を得た。

又、本発明者らの検討の結果、このプレポリマーを用いると、高発泡
倍率の発泡体とした場合は、有機無機複合体であるにもかかわらず、軟
質ウレタンフォームと見間違える程の柔軟性と反発弾性を有する発泡体
が得られ、この発泡倍率は軟質から硬質まで調整でき、且つ軟質、硬質
の何れの場合も脆性が著しく改善される知見を得た。

即ち、本発明は、優れた不燃性、耐熱性を有し、無機質の発泡体構造を持ち、且つ反応性の弾性ポリマーにより脆性が顕著に改善された無機有機複合発泡体、並びに、常温常圧条件下でも発泡体の形成が可能な前記無機有機複合発泡体の製造法を提供することを目的とする。

5

発明の開示

すなわち本発明は、下記無機有機複合発泡体<1>、<2>及び無機有機複合発泡体の製造法<3>に関するものである。

10

<1>リン酸類(a)と、リン酸類の発泡剤(b)とからの発泡体構造であり、NCO基を有するウレタンプレポリマー(c)により脆性が改善されてなる無機有機複合発泡体。

<2>更に無機充填材(d)を含有する上記発泡体。

15

<3>リン酸類(a)、リン酸類の発泡剤(b)、NCO基を有するウレタンプレポリマー(c)、水及び必要により無機充填材(d)からなる成分を混合することにより発泡硬化させる無機有機複合発泡体の製造法。

図面の簡単な説明

20

図1は、本発明の実施例1の発泡体の準不燃材料の試験(表面試験)の結果のグラフである。

図2は、本発明の実施例4の発泡体の不燃材料の試験(表面試験)の結果のグラフである。

図3は、本発明の実施例1の発泡体の電子顕微鏡写真である。

図4は、本発明の実施例1の発泡体の燃焼後の電子顕微鏡写真である。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明の無機有機複合発泡体は、リン酸類（a）と、リン酸類の発泡剤（b）とが反応して発泡した無機質の発泡体構造を有する。無機質の発泡体構造を有することは、実施例における、本発明の発泡体を燃焼後の発泡体断面の電子顕微鏡写真である図4により確認されている。

5 又、本発明の発泡体は、該プレポリマー（c）により脆性が改善されたものである。該プレポリマー（c）は反応性の弾性ポリマーであり、水等の活性水素を有する化合物との反応性を有するNCO基を有するため、本発明の発泡体は該プレポリマー（c）が反応硬化して形成される弾性ポリマーにより脆性が改善されたものである。

10 実施例における本発明の発泡体の断面の燃焼前の電子顕微鏡写真である図3によれば、本発明の発泡体内には該プレポリマー（c）からの被膜が形成されており、この被膜が発泡体に弾性を付与すると共に、脆性を改善する作用を果たしていると考えられる。

本発明の発泡体は、例えば、リン酸類（a）、該発泡剤（b）及び該
15 プレポリマー（c）からなる成分を水性混合物とすることにより、発泡硬化して得られるものである。即ち、この水性混合物とすることにより（a）と（b）との発泡硬化反応及び（c）の水による硬化反応が進行して、本発明の発泡体得られる。

本発明において、リン酸類（a）としては、例えば、リン酸、亜リン
20 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二種以上の混合物が挙げられる。このうちリン酸の多価金属塩としては、第一リン酸多価金属塩、第二リン酸多価金属塩、第三リン酸多価金属塩がある。

また、上記多価金属塩を構成する金属としては、マグネシウム、カル
25 シウム、アルミニウム、亜鉛、バリウム、鉄等が挙げられる。これら多価金属成分は、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ゲル、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水性混合物用成分として添加し、水性混合物中で反応させる方法をとることもできる。

リン酸類（a）として例示したもののうち好ましいものは、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、第一リン酸亜鉛およびこれらの二種以上の混合物であり、特に好ましいものは、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およびこれらの2種以上の混合物である。リン酸類（a）は、前記発泡剤（b）との反応性の点から、水中でのpHが通常4以下、好ましくは3以下、特に好ましくは2以下のものである。

リン酸類（a）の含有量は、本発明の発泡体を構成する全成分中通常3～50重量%であり、又、本発明の発泡体中のリン原子の含有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。リン原子の含有量が20重量%を超えると、該プレポリマー（c）の分散性が低下し、又均一な発泡構造が得られなくなることもある。

本発明において、該発泡剤（b）としては、例えば、下記（b1）及び（b2）が挙げられる。

（b1）炭酸塩化合物

（b2）酸またはアルカリと反応してガスを発生する軽金属

炭酸塩化合物（b1）の具体例としては、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、上記軽金属（b 2）の具体例としては、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛等が挙げられる。

5 該発泡剤（b）として例示したもののうち好ましいものは、塩基性炭酸マグネシウムである。

該発泡剤（b）の量は、軟質から硬質迄の幅広い範囲の所望の発泡倍率に応じて決めればよい。（b）の量は、水性混合物とした際（a）と（b）がよく混ざる範囲であれば特に制限はないが、リン酸類（a）100重量部に対して、通常0.1～200重量部、好ましくは1～100重量部である。

10 本発明において、該プレポリマー（c）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。

15 有機ポリイソシアネート化合物（n）としては、例えば、下記（n 1）～（n 5）が挙げられる。但し、（n 1）～（n 5）における炭素数は、NCO基中の炭素数を除く値である。

- （n 1）炭素数2～12の脂肪族ポリイソシアネート
- （n 2）炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート
- （n 3）炭素数8～12の芳香脂肪族ポリイソシアネート
- 20 （n 4）炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネート
- （n 5）（n 1）～（n 4）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（n 1）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、
- 25 • 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。

5 脂環族ポリイソシアネート (n 2) 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、
- 10 • 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 (n 3) の具体例としては、

- p-キシリレンジイソシアネート、
- 15 • 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 (n 4) 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)、
- 20 • 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、

- 25 • 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。

5 (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。

10 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。

15 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又はそれ以上、好ましくは350～800である。又、(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50～200である。

20 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又はそれ以上である。

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。

25 (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

(h 1 - 3) 3 価アルコール類

(h 1 - 4) 4 官能以上の多価アルコール類

(h 1 - 5) アルカノールアミン類

5 (h 1 - 6) (h 1 - 1) ~ (h 1 - 5) の化合物の、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の低モル付加物
 一方高分子量ポリオール (h 2) としては下記 (h 2 - 1) ~ (h 2
 - 6) が挙げられる。

(h 2 - 1) ポリオキシアルキレンポリオール

(h 2 - 2) ポリエステルポリオール

10 (h 2 - 3) ポリオレフィンポリオール

(h 2 - 4) アクリルポリオール

(h 2 - 5) ヒマシ油系ポリオール

(h 2 - 6) 重合体ポリオール

15 低分子量ポリオール (h 1) のうち、脂肪族 2 価アルコール類 (h 1
 - 1) の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、
 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
 メチレングリコール等が挙げられる。

20 環状基を有する低分子ジオール類 (h 1 - 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 (h 1 - 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 (h 1 - 4) の具体例としては、ソル
 ビトール、シュクローズなどが挙げられる。

25 アルカノールアミン類 (h 1 - 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 (h 1 - 6) の具体例としては、これら (h 1 - 1) ~ (h 1 - 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 3 0 0 以上となる範囲内で低モル付加させたものが挙げられる。

5 一方、高分子量ポリオール (h 2) のうち、ポリオキシアルキレンポリオール (h 2 - 1) としては、低分子量ポリオール (h 1) の項で説明した (h 1 - 1) ~ (h 1 - 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。

10 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、ステアシ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。

15 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。

20 ポリオキシアルキレンポリオール (h 2 - 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 (h 2 - 2) としては、例えば、下記 (h 2 - 2 1) ~ (h 2 - 2 3) が挙げられる。

25 (h 2 - 2 1) 2 官能以上の多価アルコール類とジカル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

(h 2 - 2 2) 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

(h 2 - 2 3) 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

5 縮合ポリエステルポリオール (h 2 - 2 1) を構成するジカルボン酸類としては、例えば、

- ・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)、

- ・芳香族ジカルボン酸 (テレフタル酸、イソフタル酸等)、

10 ・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 (h 2 - 2 2) の原料成分に用いられ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。

15 これらのポリエステルポリオール (h 2 - 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、ポリブチレンセバケート、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。

25 ポリオレフィンポリオール (h 2 - 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、ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。

アクリルポリオール（h 2 - 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体、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体等があげられる。

5 ヒマシ油系ポリオール（h 2 - 5）としては、（h 2 - 5 1）ヒマシ油；（h 2 - 5 2）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。

10 （h 2 - 5 2）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（h 2 - 6）としては、（h 2 - 1）～（h 2 - 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3 3 8 3 3 5 1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（h 2 - 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. 1～90重量%、好ましくは5. 0～80重量%である。

20 重合体ポリオール（h 2 - 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3 3 8 3 3 5 1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（h 2 - 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。

25 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（c）の分散性が向上する。

低分子量ポリオール（h 1）と高分子量ポリオール（h 2）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（h 1）と高分子量ポリオール（h 2）との使用比率は特に制限はなく、例えば、発
5 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、（h 1）：（h 2）＝（0～50）：（50～100）となるよう、（h 2）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、（h 1）：（h 2）＝
10 （50～100）：（0～50）となるよう、（h 1）の使用比率を多くするとよい。

又、該プレポリマー（c）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（h 3）を併用してもよい。モノオール（h 3）としては、

15 ・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、
20 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（h 3）の分子量は、通常（h 1）又は（h 2）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（h 3）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。

25 該プレポリマー（c）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（c）の性状については、

特に限定はないが、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く、(c)の分子量は好ましくは1,000～50,000である。

5 該プレポリマー(c)の製法を例示すると、例えば、反応缶に有機ポリイソシアネート(n)と活性水素含有化合物(h)を仕込み、反応温度50～120℃で反応すれば製造できる。

本発明の発泡体中の該ウレタンプレポリマー(c)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(c)の含有量は、5～30重量%、特に10～25重量%であることが好ましい。含有量が5%
10 未満では発泡体の脆性改善効果が低下し、30%より多いと防火性能が低下する。

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(d)を含有させても良い。無機充填材(d)としては、例えば下記(d1)～(d5)が挙げられる。

15 (d1) セメント：ポルトランドセメント、シリカセメント、アルミナセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、白色セメント等

(d2) 粘土鉱物：モリロナイト、ベントナイト、雲母、セリサイト、カオリン、タルク、フィライト、ゼオライト等

20 (d3) 無機質軽量骨材：パーライト、シラスバルーン等

(d4) 無機繊維：カーボン繊維、アスベスト、ロックウール、ガラス繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウム繊維、スチール繊維等

25 (d5) その他非水溶性の無機粉末材料：フライアッシュ、シリカフェーム、珪石粉、セラミック粉、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等

以上（d）として例示したものの選択には特に限定はなく、発泡体の物性、コスト等の要求に合わせて単独もしくは任意の組み合わせで添加すればよい。

例えば、セメント（d 1）の添加により発泡体の硬度が向上する。セメント（d 1）の内では、アルミナセメントが、セメントの内でもアルカリ性が低いため、該リン酸類（a）との反応性が低い点で好ましい。

無機繊維（d 4）の添加により、発泡体の引張強度、曲げ強度等の向上や発泡体中の有機物が仮に燃えてしまった後の形状保持性を向上させる。又、（d 5）のうちの水酸化アルミニウムや炭酸カルシウムは、添加することにより防火性能を向上させる。その他（d）として例示したものは、主としてコスト・ダウンのための増量材的な用い方ができる。

（d）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500重量部以下である。また、添加量の下限は（d）を添加しなくてもよいことから、特に制限はないし、添加する場合幾ら少量でも差し支えはない。充填材として使用してコストダウンを計る目的の場合は50重量部以上使用することが好ましい。

上記無機繊維（d 4）に代えるか併用して、有機繊維の使用も可能であり、有機繊維も発泡体の引張強度、曲げ強度等の向上効果がある。有機繊維としては、ビニロン繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、セルロース繊維等が挙げられる。但し、有機繊維の使用量は、発泡体の防火性能の要求レベルを考慮して支障のない範囲とする必要がある。

本発明の発泡体は、（c）の含有量を前記好ましい範囲とすれば、かなり高い防火性を有しているが、更に高い防火性を付与するため、難燃剤を成分に加えて発泡硬化させることもできる。

難燃剤としては、非ハロゲン燐酸エステル（トリフェニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、アンモニウムポリフォスフェートなど）、ハロゲン含有燐酸エステル（トリスクロロエチルフォスフォネート、トリスジクロロプロピルフォスフェート、トリス（トリブ
5 ロモフェニル）フォスフェート、トリスジブromoproピルフォスフェートなど）、活性水素含有難燃剤（ジ（イソプロピル）N、Nビス（2ヒドロキシエチル）アミノメチルフォスフェート、臭素化ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物など）、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化亜鉛、等があげられる。以上例示したものは、一種または二種以上でもよい。

難燃剤の使用量は通常ウレタンプレポリマー100重量部に対して、40重量部以下、好ましくは、0.1～30重量部である。

本発明の方法によって、リン酸類（a）、該発泡剤（b）、該プレポリマー（c）、水及び必要により無機充填材（d）からなる成分を混合
15 して水性混合物とすることにより発泡硬化させると、本発明の発泡体が得られる。

この水性混合物中の水の量は混合水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。水の量は特に制限はないが、通常水性混合物
20 の濃度が50～90重量％程度となる量である。

本発明の方法において、該プレポリマー（c）の硬化速度をコントロールするためには、例えば、触媒を添加すればよい。触媒としては、

・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
25 属化合物

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。触媒は、金属系およびアミン系単独または金属系およびアミン系を併用して使用してもよい。触媒の配合量は、通常プレポリマー（c）100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.001～5重量部である。

- 10 本発明の方法において、発泡体のセル構造をコントロールするためには、整泡剤を添加すればよい。

整泡剤としては、従来公知のシリコン系界面活性剤が挙げられ、例えば、

- ・トーレ・シリコーン社製の“SH-192”、“SH-193”、“SH-194”等、
- ・東芝シリコーン社製の“TFA-4200”等、
- ・日本ユニカー社製の“L-5320”、“L-5340”、“L-5350”等、
- ・信越シリコン社製の“F-121”、“F-122”等

- 20 等が挙げられる。整泡剤の添加量は、ウレタンプレポリマー100重量部に対して、通常3重量部以下、好ましくは0.001～1重量部である。

- 25 本発明の方法において、各成分を混合することにより発泡硬化させる方式としては、下記の〔1〕から〔4〕に例示するような種々の方式がある。

〔1〕リン酸類（a）、該発泡剤（b）、該プレポリマー（c）、水

及び必要により無機充填材（d）を一括に投入混合し、発泡硬化させる方式。

5 〔2〕リン酸類（a）、該プレポリマー（c）および水を混合した後、該発泡剤（b）および必要により無機充填材（d）を併せて投入し混合、発泡硬化させる方式。

〔3〕リン酸類（a）と該プレポリマー（c）を混合した後、この混合物に、あらかじめ該発泡剤（b）、水および必要により無機充填材（d）を混合してスラリー化したものを投入混合し、発泡硬化させる方式。

10 〔4〕リン酸類（a）、該プレポリマー（c）と水の一部を混合した後、あらかじめ該発泡剤（b）および必要により無機充填材（d）と水の残りとを混合してスラリー化したものを投入混合し、発泡硬化させる方式。

15 これらの内、好ましいのは、〔1〕、〔2〕および〔4〕の方式であり、特に好ましいのは〔2〕の方式である。

本発明の発泡体は、本発明の方法により常温常圧条件下、上記方式に基づき各成分を混合後、静置することにより得られる。混合溶液（スラリー）は、静置後、数分～数十分の内に発泡し、次いで硬化が終了し、発泡体を形成する。但し、冬期、気温が低いケースや、工程上発泡硬化時間を短縮したいケースについては、静置中に、50℃程度に加熱してもよい。

本発明の方法により、

①型枠中に混合物を流し込んで成形した本発明の発泡体とすることもでき、

25 ②壁面等の任意の基材へ塗布したり、任意の空隙へ充填した本発明の発泡体

とすることもできる。成型体の場合は、任意の形状の型枠等（例えば、大型パネルの型枠等）を用いて上記に例示した方式で発泡体とすればよい。塗布する場合は、上記の方式で混合したものを吹き付けやこて塗等で、発泡体とすればよい。

5 本発明の発泡体は、該発泡剤（b）の添加量を加減することにより、その比重を広範囲に調整できる。また、得られる発泡体は比重0.1以下の低比重時においても、発泡表面に脆さはなく、組成および配合上の調整から、硬質から軟質ものまで、幅広い材質の発泡体を得ることができる。

10 また、発泡体の断熱性能も比重のコントロールにより、例えば、0.03 kcal/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等、グラスウール、硬質ウレタンフォームといった既存の断熱材と比較しても、優れた特性を持つ材料と位置づけられる。

15 したがって、本発明の発泡体は、大型外壁パネルや内壁パネルの断熱材、防音材、防耐火材、耐火被覆材、軽量骨材、耐火金庫用の断熱材等として用いることが出来る。

20 更に詳しくは、本発明の発泡体は、その防火性能、断熱性、弾性、柔軟性、強度、低密度等を兼備する特性を生かし、例えば、以下のような用途に使用するのに好適である。

①列車、自動車、住宅、ビル等防火性能が要求される用途において、従来ALC（オートクレーブドライトウェイトコンクリート）、珪酸カルシウム板、無機繊維板等の無機質発泡体が用いられていたものの代替；例えば、鉄骨被覆材、耐火レンガ、台所や厨房を含めた内壁パネル、防火性を有する外装パネル、ボイラー等の燃焼機械の熱遮蔽材、自動車等のシートクッション材や排気ラインの熱遮蔽材、船舶等の内装パネルや

25

空隙充填材、耐火金庫の充填剤。

②住宅、ビル、列車、航空機、船舶等の断熱性能が要求される用途において、従来ウレタンフォーム、スチレンフォーム等の有機質発泡体を用いられていたものの代替；例えば、天井、壁、床、屋根等の住宅・ビル等の内外装断熱ボードやパネル、畳心材、ドア等の空隙充填材、屋根瓦や屋根材の断熱裏材、自動車や列車・航空機・船舶等の屋根内張り材、エンジン周囲の内装材、ハニカム使用部分の代替材、冷蔵庫・エアコン・冷凍庫・空調設備や空調ラインの断熱材、LNG等の天然ガスのタンクやパイプラインの断熱被覆材、工場でのユーティリティラインの断熱材、冷凍品等の輸送用断熱パッキング材。

③低密度が要求される用途；例えば、合成木材およびその心材、軽量骨材、包装用のパッキング材。

④連通気泡発泡体であって、表面積が大であることを要求される用途；例えば、サンドドレン工法用サンドの代替、排ガス燃焼触媒の担体、消臭剤や芳香剤用の担体。

⑤吸音を要求する用途；住宅用の吸音パネル、トンネル内の防音内壁材、列車軌道の防音高欄被覆材、エンジンや機械類の防音内張り材やハウジング内張り材。

⑥発泡体で有機系にない難生分解性や有機系に比べて低い環境汚染性が要求される用途；軽量盛土の代替、トンネルの裏込め材、植生用ブロック、生け花用剣山、園芸用パーミキュライト等の代替。

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定される物ではない。製造例、実施例及び比較例中の部は重量部を示し、また、％は重量％を示す。

製造例1 [該プレポリマー(c)の製造]

4口セパラブルコルベンに必要な原材料成分を仕込み、90℃で5時間反応させる方法により、下記のNCO基を有するウレタンプレポリマー(c-1)～(c-3)を得た。

5 (c-1) : TDI [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20重量%とプロピレンオキサイド80重量%とのブロックコポリマー、三洋化成工業(株)製、商品名:ニューポールPE-62] 420重量部を反応
10 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。

(c-2) : 粗製MDI (日本ポリウレタン(株)製、商品名「ミリオネートMR-100」) 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トリオール (分子量3000、グリセリンプロピレンオキサイド付加物にエチレンオキサイドを付加したもの、三洋化成工業(株)製、商品名サンニックスGL-3000) 150重量部を反応
15 させプレポリマーとしたもの。プレポリマーのNCO含量は10.0重量%、数平均分子量1276で、常温で粘調な樹脂溶液。

(c-3) : MDI (BASF製:商品名ルプラネートMI) 100
20 重量部に対して、エチレンブチレンアジペート [分子量1000、三洋化成工業(株)製、商品名:サンエスタNo. 22] 133重量部とポリエチレングリコール [分子量400、三洋化成工業(株)製、商品名:PEG400] 26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6.5重量%、数平均分子量1300で、常温で
25 粘調な樹脂溶液。

製造例 2 [実施例 1～4、比較例 1～2 の発泡体の製造]

実施例 1～4、比較例 1～2 各々下記表 1 の組成に基づき、リン酸類 (a)、該プレポリマー (c) および水道水をホモミキサーで均一に攪拌した。

5 得られた攪拌混合物に更に、実施例 1、2、比較例 1 は該発泡剤 (b) を添加し、一方実施例 3、4、比較例 2 は該発泡剤 (b) 及び無機充填材 (d) を添加して、各々攪拌混合した後、型枠 (50×30×3 cm) に流し込み、自由発泡させて実施例 1～4 及び比較例 1～2 の成形した発泡体を得た。

10

15

20

25

表 1

5	配合成分	配 合 量 (重 量 部)					
		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
10	(a) a-1	521	552	271			
	a-2				300		400
	a-3	521	552	271	300		400
15	(b) b-1	625	662	217	240		320
	(c) c-1	292	132			2500	
	c-2			614			
20	c-3				360		
	水道水	1042	1104	542	600	250	800
	(d) d-1			1085	700		930
25	d-2				400		530
	d-3				100		130
	難燃剤					250	
25	P (%)	15.3	16.8	6.3	7.5	0	8.9
	(C)(%)	14.9	7.0	25	15	83	0

注1) 表1中、略記号で示す化合物は次のとおり。

(a) リン酸類

a-1 : 第一リン酸アルミニウム

a-2 : リン酸

5 a-3 : 第一リン酸マグネシウム

(b) 発泡剤

b-1 : 塩基性炭酸マグネシウム

(c) 該プレポリマー

10 c-1、c-2、c-3 : 製造例1で得られたそれぞれのプレポリマー

(d) 無機充填材

d-1 : 水酸化アルミニウム

d-2 : アルミナセメント

15 d-3 : シラスバルーン [サンキ工業 (株), 商品名: サンキライト Y o.2]

2) 比較例1については、難燃剤として日本油脂 (株) 製、ハロゲン含有リン酸エステル (商品名; アランフラー M 70) を予め該プレポリマー (c) に添加して均一攪拌して用いた。

20 3) 表1中の (C) (%) は、発泡体製造時における全固形分に対する該プレポリマー (c) の量 (重量%) であり、P (%) は、得られる発泡体中のリン原子の含量 (重量%) の計算値である。

試験例1 [実施例1~4、比較例1~2の発泡体の評価]

25 製造例2で得た実施例1~4及び比較例1~2の発泡体を、通気のよい室内に1カ月放置し、次いで40℃の乾燥機中で120時間乾燥させた後、デシケータ中に24時間放置したものを、下記試験方法による試

験に供した。

[発泡体の物性等の試験方法]

(1) 圧縮強度

J I S K - 7 2 2 0 (硬質発泡プラスチックの圧縮試験方法)

5 (2) 熱伝導率

J I S A - 1 4 1 2 (保温板の熱伝導率測定方法)

(3) 発泡体の柔軟性

J I S Z 1 5 3 6 (ポリスチレンフォーム包装用緩衝材)に規定
される柔軟性試験に準拠。試験片を40mm円筒の円周に沿って巻き付
けた時の状態観察から判定した。

(4) 不燃・準不燃・難燃性(以下防火性と総称する)

日本国建設省公示第1231号(準不燃材料及び難燃材料の試験方
法)、日本国建設省公示第1828号(不燃性材料の試験方法)にそれ
ぞれ規定される表面試験方法に準拠して測定した。

15 [試験結果]

各発泡体の物性試験および外観観察の結果を表2にまとめる。又、
(4)項の不燃・準不燃・難燃性の試験の具体的内容と結果の内訳につ
いては、代表例として、下記防火性の試験結果の補足データ(4-1)、
(4-2)を特掲する。

20

25

表 2

		密度	熱伝導率	圧縮強度	柔軟性試験 (試験片外観)	防火性能	発泡体の外観上 の特徴
実 施 例	1	29	0.036	30	外観変化なし	準不燃	軟質で、柔軟性、 反発性高い。
	2	45	0.041	40	外観変化なし	準不燃	軟質で、柔軟性、 反発性高い。
	3	28	0.034	20	若干裂け目	準不燃	軟質で、柔軟性、 反発性あり。
	4	41	0.038	105	折れて分離	不燃	硬質で柔軟性、 反発性低い。
比 較 例	1	28	0.034	40	外観変化なし	難燃	軟質で、柔軟性、 反発性高い。
	2	80	0.050	20	折れて分離	不燃	脆性が高い。

注) 単位：密度は kg/m^3 、熱伝導率は $\text{kcal/mhr}^\circ\text{C}$ 、圧縮強度は kPa 。

〔防火性の試験結果の補足データ（４－１）〕

防火性の試験結果の詳細については、代表例として実施例１の発泡体（軟質）及び実施例４の発泡体（硬質）の各表面試験結果のグラフである図１、図２により説明する。

図１は実施例１の発泡体について、日本国建設省公示第１２３１号に規定される表面試験方法に準拠して測定した結果のグラフである。図１において、１は標準温度、２は排気温度、３は発煙係数の曲線である。試験体サイズは表３のとおり。

図１から下記表３記載の測定データが得られたことにより、実施例１の発泡体は準不燃材相当の判定結果を得た。

表 ３

試験体サイズ	221×222×26.6mm		
測定データ	温度時間面積（℃・分）	16.8	
	発煙係数（CA）	16.7	
	残煙時間（秒）	0	

〔防火性の試験結果の補足データ（４－２）〕

図２は実施例４の発泡体について、日本国建設省公示第１８２８号に規定される表面試験方法に準拠して測定した結果のグラフである。図２において１は標準温度、２は排気温度、３は発煙係数の曲線である。試験体サイズは表４のとおり。

図２から下記表４記載の測定データが得られたことにより、実施例４

の発泡体は不燃材相当の判定結果を得た。

表 4

試験体サイズ	220×223×26.4mm		
測定データ	温度時間面積 (℃・分)		0
	発煙係数 (CA)		26.9
	残煙時間 (秒)		0

〔試験結果の補足説明〕

①実施例1～4の本発明の発泡体のうち、実施例1～3の発泡体は、反発性があり、柔軟性も大きな軟質発泡体であり、実施例4の発泡体は、反発性、柔軟性の少ない硬質発泡体であった。

②実施例1～4の発泡体の表面状態は、手で擦っても粉分等が剥離することはなく、脱型した成形体も大型パネルとして運用するに十分な強度性能を兼ね備えるものであった。また、防火性のレベルも不燃材から準不燃材相当のかなり高いものであった。

③比較例1については、難燃剤を添加したものの、防火性のレベルが難燃材相当であった。

④比較例2については防火性のレベルが不燃材相当とかなり高いものであったものの、発泡体が非常に脆く、表面の剥離等が認められる上、脱型時に成形体に割が発生する等、パネルとして使用するほどの強度性能を持つものといえるものではなかった。

試験例2 [発泡体の構造解析]

図3は実施例1の発泡体切断表面の35倍拡大電子顕微鏡写真であり、
図4は実施例1の発泡体を燃焼後の35倍拡大電子顕微鏡写真である。
この図4は実施例1の発泡体を400℃の電気炉内に2時間放置して燃
5 焼したものの写真である。

図4より、該プレポリマーである(c-1)は燃焼して無くなり、第
一リン酸アルミニウム(a-1)、第一リン酸マグネシウム(a-3)
と塩基性炭酸マグネシウム(b-1)とからの無機質の発泡体構造が形
成されていることが確認された。又、図3、4を対比すると、図3中の
10 膜状のものが図4では消滅していることから、該プレポリマーである
(c-1)からの被膜が発泡体内で形成されていることが確認された。

実施例1の発泡体(軟質)に代え、実施例4の発泡体(硬質)につい
ても上記と同様にして燃焼前後の電子顕微鏡写真による構造解析を行っ
た結果、無機質の発泡体構造の密度がより高く、より小さい気孔構造で
15 あることを除き、実施例1と同様の解析結果を得た。

本発明の無機有機複合発泡体及びその製造法は、以下の効果を奏する。

(1) 本発明の発泡体は、従来のリン酸類の発泡体の問題点であった
脆性を大幅に改善するものであり、

20 ①高発泡倍率の発泡体とした場合は、有機無機複合体であるにも拘らず、
軟質ウレタンフォームと見間違える程の柔軟性と反発弾性を有する発泡
体であり、

②この発泡倍率は軟質から硬質まで調整でき、且つ

③軟質・硬質の何れの場合も脆性が改善されている。

25 (2) 低比重、高発泡倍率の発泡体でも、運用上全く問題ない程度の
強度を有するため、断熱性に優れた軽量のパネル等が作製できる。

(3) 常温常圧下での条件でも製造することができるため、オートクレーブ養生等の特殊な反応装置を必要としない。

5 (4) 所望の形状の型枠中で容易に多孔化でき、硬化させることができる。また、壁面にこて塗りや吹き付け等を行い、硬化させることも可能である。

(5) 外観および性能上は、既存のポリウレタンフォーム、ポリスチレンフォームとほぼ同等のレベルにあるものの、材料の防火性は、これら既存の有機系断熱材以上の不燃材～準不燃材に相当するレベルの材料であり、防災上、安全性の高い材料を市場に供給することができる。

10

産業上の利用可能性

以上の効果を奏することから、本発明の発泡体は、その防火性能、断熱性、弾性、柔軟性、強度等を兼備する特性を生かし、例えば、以下のような用途に使用するのに好適である。

15

①列車、自動車、住宅、ビル等防火性能が要求される用途において、従来ALC（オートクレーブドライトウェイトコンクリート）、珪酸カルシウム板、無機繊維板等の無機質発泡体が用いられていたものの代替。

②住宅、ビル、列車、航空機、船舶等の断熱性能が要求される用途において、従来ウレタンフォーム、スチレンフォーム等の有機質発泡体が用いられていたものの代替。

20

③低密度が要求される用途。

④連通気泡発泡体であって、表面積が大であることを要求される用途。

⑤吸音を要求する用途。

⑥発泡体で有機系にない難生分解性や有機系に比べて低い環境汚染性が要求される用途。

25

請 求 の 範 囲

1. リン酸類 (a) と、リン酸類の発泡剤 (b) とからの発泡体構造であり、NCO基を有するウレタンプレポリマー (c) により脆性が改善されてなる無機有機複合発泡体。
5
2. (a)、(b) 及び (c) からなる水性混合物が発泡硬化してなる特許請求の範囲第1項記載の発泡体。
3. 該水性混合物中の (c) の固形分換算含有量が5～30重量%である特許請求の範囲第2項記載の発泡体。
- 10 4. リン酸類 (a) が、リン酸、無水リン酸、亜リン酸、縮合リン酸及びこれらの多価金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物である特許請求の範囲第1項記載の発泡体。
5. 該発泡剤 (b) が、炭酸塩化合物である特許請求の範囲第1項記載の発泡体。
- 15 6. リン原子の含有量が、3～20重量%である特許請求の範囲第1項記載の発泡体。
7. 更に無機充填材 (d) を含有する特許請求の範囲第1項記載の発泡体。
8. リン酸類 (a)、リン酸類の発泡剤 (b)、NCO基を有するウレタンプレポリマー (c)、水とからなる成分を、無機充填材 (d) を併用し、又は、併用せずして混合することにより発泡硬化させる無機有機複合発泡体の製造法。
20
9. リン酸類 (a) が、リン酸、無水リン酸、亜リン酸、縮合リン酸及びこれらの多価金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物である特許請求の範囲第8項記載の発泡体の製造法。
25
10. 該発泡剤 (b) が、炭酸塩化合物である特許請求の範囲第8項

記載の発泡体の製造法。

5

10

15

20

25

図 1

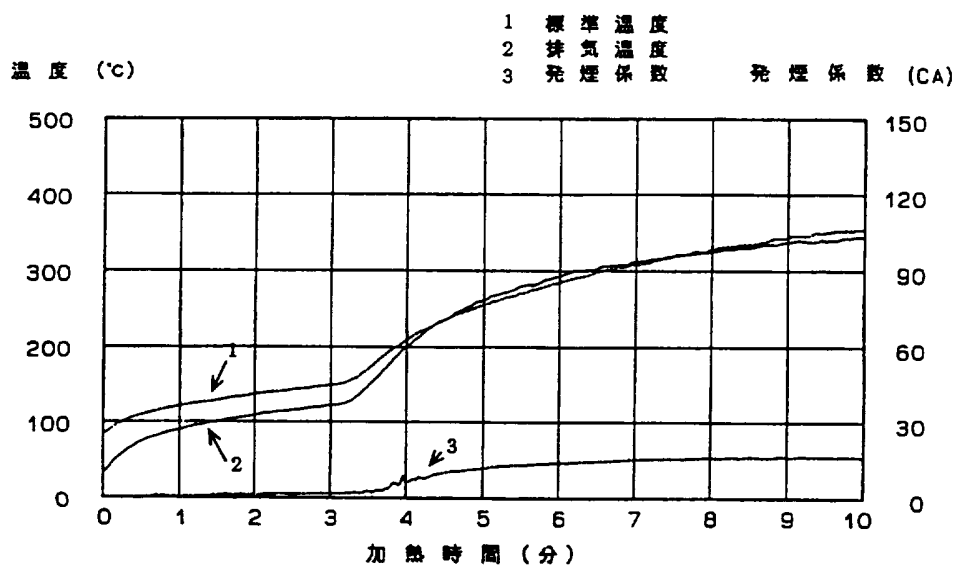


図 2

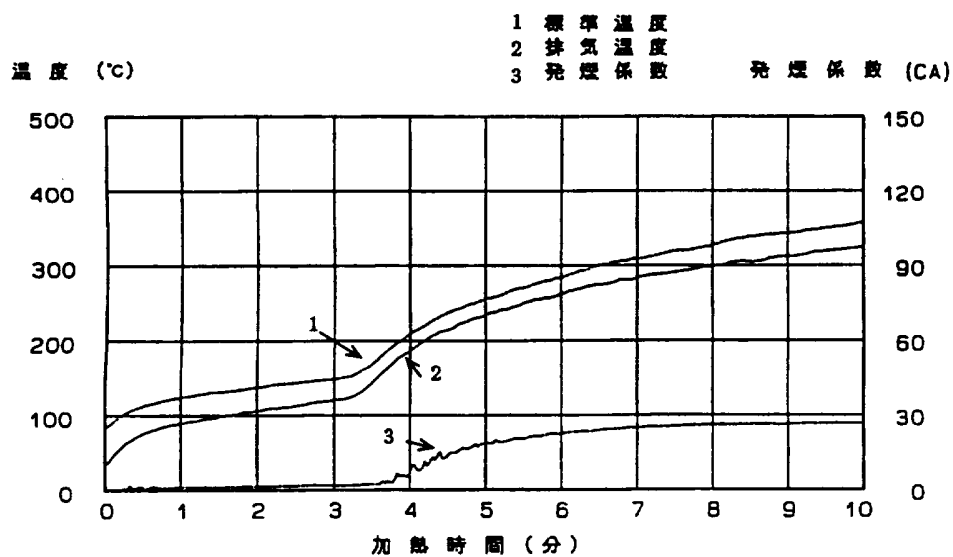


図 3



図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C04B38/10

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. Cl⁶ C04B38/00-38/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

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.
A	JP, 6-24869, A (Sekisui House, Ltd. and another), February 1, 1994 (01. 02. 94), Page 2, left column, lines 2 to 5 (Family: none)	1 - 10

☐ 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

September 20, 1996 (20. 09. 96)

Date of mailing of the international search report

October 1, 1996 (01. 10. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C04B38/10

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. Cl⁶ C04B38/00-38/10

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 1971-1996年

日本国登録実用新案公報 1994-1996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
A	JP, 6-24869, A (積水ハウス株式会社, 外1名) 1. 2月. 1994 (01. 02. 94), 第2頁左欄第2-第5行 (ファミリーなし)	1-10

☐ 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」先行文献ではあるが、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

20. 09. 96

国際調査報告の発送日

01.10.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3432

4F

9268