

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5664669号  
(P5664669)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 18/48 (2006.01)** CO8G 18/48 F  
 CO8G 101/00 (2006.01) CO8G 101:00

請求項の数 19 (全 83 頁)

(21) 出願番号	特願2012-555960 (P2012-555960)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成24年2月2日(2012.2.2)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/052420		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02012/105657	(74) 代理人	100106909
(87) 国際公開日	平成24年8月9日(2012.8.9)		弁理士 棚井 澄雄
審査請求日	平成25年8月22日(2013.8.22)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	特願2011-21030 (P2011-21030)		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成23年2月2日(2011.2.2)	(74) 代理人	100094400
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 鈴木 三義
(31) 優先権主張番号	特願2011-21031 (P2011-21031)	(74) 代理人	100106057
(32) 優先日	平成23年2月2日(2011.2.2)		弁理士 柳井 則子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	清水 勝彦
(31) 優先権主張番号	特願2011-21032 (P2011-21032)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平成23年2月2日(2011.2.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質発泡合成樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール組成物(Pa)とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法であって、

前記ポリオール組成物(Pa)が下記ポリオール(Aa)を30~70質量%、ベースポリオール(Wa')中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるポリマー分散ポリオール(Wa)由来のポリマー粒子を0.5~5.0質量%含み、該ポリオール組成物(Pa)の平均水酸基数が2.5~7.5、平均水酸基価が300~600mg KOH/gであり、前記発泡剤が下式(I)で表されるハイドロフルオロオレフィン類(I)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基またはハロゲン原子である。)を含むことを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(Aa)：活性水素原子数が4~12の芳香族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールであって、該アルキレンオキシドの全量中におけるエチレンオキシドの含有量が0~60質量%であり、水酸基価が100~800mg KOH/gである、ポリエーテルポリオール。

【請求項2】

前記ポリオール組成物(Pa)が、下記ポリオール(Ba)を1~50質量%含む、請

求項 1 に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( B a ) : 活性水素原子数が 5 ~ 12 の多価アルコールを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールであって、該アルキレンオキシドの全量中におけるエチレンオキシドの含有量が 0 ~ 20 質量%であり、水酸基価が 100 ~ 800 mg KOH / g である、ポリエーテルポリオール。

【請求項 3】

前記ポリオール組成物 ( P a ) が、下記ポリオール ( C a ) を 10 ~ 40 質量%含む、請求項 1 または 2 に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( C a ) : 活性水素原子数が 2 ~ 4 の脂肪族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールであって、該アルキレンオキシドの全量中におけるエチレンオキシドの含有量が 0 ~ 50 質量%であり、水酸基価が 100 ~ 800 mg KOH / g である、ポリエーテルポリオール。

【請求項 4】

前記ポリオール組成物 ( P a ) が、下記ポリオール ( D a ) を 10 ~ 60 質量%含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( D a ) : 芳香族化合物を含むモノマー混合物を重縮合して製造された、平均水酸基数が 2 ~ 3、水酸基価が 100 ~ 500 mg KOH / g である、ポリエステルポリオール。

【請求項 5】

前記ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) が、 $Z - CF_3CH = CHCF_3$  を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項 6】

前記ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) が、 $E - CF_3CH = CHCl$  を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記製造方法が注入法である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項 8】

連続ボード成形法により、ポリオール組成物 ( P b ) とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応、発泡させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法であって、

前記ポリオール組成物 ( P b ) が下記ポリオール ( A b ) を 5 ~ 99.998 質量%、ベースポリオール ( W b ' ) 中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるポリマー分散ポリオール ( W b ) 由来のポリマー粒子を 0.02 ~ 3.8 質量%含む、該ポリオール組成物 ( P b ) の平均水酸基数が 2.2 ~ 4.0、平均水酸基価が 257 ~ 531 mg KOH / g であり、前記発泡剤が下式 ( I ) で表されるハイドロフルオロオレフィン類 ( I )



(式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であり、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基またはハロゲン原子である。) を含むことを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( A b ) : フェノール類および/または芳香族アミン類と、アルデヒド類と、アルカノールアミン類とを反応させて得られるマンニヒ縮合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【請求項 9】

前記ポリオール組成物 ( P b ) が、下記ポリオール ( B b ) を 20 ~ 70 質量%含む、請求項 8 に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( B b ) : 脂肪族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記ポリオール組成物 ( P b ) が、下記ポリオール ( C b ) を 20 ~ 60 質量% 含む、請求項 8 または 9 に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( C b ) : 芳香族アミン ( マンニヒ縮合物を除く ) を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【請求項 11】

前記ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) が、 $Z - CF_3CH = CHCF_3$  を含む、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項 12】

前記ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) が、 $E - CF_3CH = CHCl$  を含む、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

10

【請求項 13】

ポリオール組成物 ( P c ) とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法であって、

前記ポリオール組成物 ( P c ) が下記ポリオール ( A c ) を 20 ~ 99.998 質量%、ベースポリオール ( W c ' ) 中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるポリマー分散ポリオール ( W c ) 由来のポリマー粒子を 0.3 ~ 3.75 質量% 含む、該ポリオール組成物 ( P c ) の平均水酸基数が 2.5 ~ 7.5、平均水酸基価が 200 ~ 600 mg KOH / g であり、前記発泡剤が下記 ( I ) で表されるハイドロフルオロオレフィン類 ( I )



20

( 式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であり、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基またはハロゲン原子である。 ) を含むことを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( A c ) : フェノール類、アルデヒド類、およびアルカノールアミン類を反応させて得られるマンニヒ縮合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【請求項 14】

前記ポリオール組成物 ( P c ) が、下記ポリオール ( B c ) を 0 質量% 超、70 質量% 以下含む、請求項 13 に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( B c ) : アミン化合物 ( マンニヒ縮合物を除く ) を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

30

【請求項 15】

前記ポリオール組成物 ( P c ) が、下記ポリオール ( C c ) を 0 質量% 超、40 質量% 以下含む、請求項 13 または 14 に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( C c ) : 活性水素原子数が 2 ~ 6 の多価アルコールを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【請求項 16】

前記ポリオール組成物 ( P c ) が、下記ポリオール ( D c ) を 0 質量% 超、70 質量% 以下含む、請求項 13 ~ 15 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール ( D c ) : 芳香族化合物を含むモノマー混合物を重縮合して製造されたポリエステルポリオール。

40

【請求項 17】

前記ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) が、 $Z - CF_3CH = CHCF_3$  を含む、請求項 13 ~ 16 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項 18】

前記ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) が、 $E - CF_3CH = CHCl$  を含む、請求項 13 ~ 16 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項 19】

スプレー法を用いる、請求項 13 ~ 18 のいずれか一項に記載の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は硬質発泡合成樹脂の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリオール等の活性水素化合物とポリイソシアネート化合物とを整泡剤、触媒および発泡剤の存在下で反応させて、硬質ポリウレタンフォーム、硬質ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームまたは硬質ポリウレアフォーム等の硬質発泡合成樹脂（以下総称して、硬質フォームという。）を製造することは広く行われている。

10

## 【0003】

発泡剤に関しては、従来用いられてきた塩素化フッ素化炭素化合物（クロロフルオロカーボン化合物、 $CCl_3F$ 等のいわゆる $CFCl$ 類）および塩素化フッ素化炭化水素化合物（ハイドロクロロフルオロカーボン化合物、 $CCl_2FCH_3$ 等のいわゆる $HCFCl$ 類は、環境保護（オゾン層保護）の観点から使用が規制されているため、これらに代わる発泡剤が求められてきた。

## 【0004】

上記問題の解決策として、水素化フッ素化炭化水素化合物（ $CHF_2CH_2CF_3$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_3$ 等のハイドロフルオロカーボン（ $HFC$ ）類）が用いられている。しかしながら、該 $HFC$ 類はオゾン層破壊係数（ $ODP$ ）がゼロであるが、高い地球温暖化係数（ $GW P$ ）を有するため、さらなる代替発泡剤が求められている。その候補物質の1つとしてハイドロフルオロオレフィン（ $HFO$ ）類が提唱されている。

20

## 【0005】

下記、特許文献1～4には、大気中に放出された場合にもオゾン層を破壊しない発泡剤として、ハイドロフルオロオレフィン類が記載されている。

すなわち、特許文献1には、シス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンが記載されており、特許文献2には、 $R^FCH=CHR^{F'}$ （ $R^F$ 、 $R^{F'}$ はパーフルオロアルキル基）で表されるハイドロフルオロオレフィン、または臭素化ハイドロフルオロオレフィン等が記載されている。特許文献3には、ハイドロクロロフルオロオレフィンが記載されており、特許文献4には、発泡剤の一部としてトランス-1,1,1,3-テトラフルオロプロペンを用いることが記載されている。

30

## 【0006】

特許文献1には発泡剤としてシス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（ $HFO-1336$ ）を用い、ポリオールとして芳香族アミン系ポリオールを用いてフリーライズで得られた硬質フォームが記載されている。特許文献2には発泡剤として $HFO-1438mz$ または $HFO-1336mmz$ を用い、ポリオールとして一般的なシュークロース/グリセリン系ポリオールを用いて密閉金型内で発泡（以降注形法とも記載する）して得られた硬質フォームが記載されている。特許文献3には $HFO-1233zd$ または $HFO-1234ze$ を用い、ポリオールとしてノニルフェノール系マンニツヒポリオールをポリオールの一部に用いてフリーライズで得られた硬質フォームが記載されている。特許文献4には $HFO1234ze$ を発泡剤として用いた硬質フォームが記載されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開平5-179043号公報

【特許文献2】特表2009-513815号公報

【特許文献3】米国特許出願公開第2010/0105788号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2009/0253820号明細書

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかし、特許文献1～4では、発泡剤であるハイドロフルオロオレフィン類（以降HFOと記載することもある）とポリオールとの組み合わせについての検討はほとんどなされておらず、必ずしも特性が良好な硬質フォームが得られるわけでない。特に近年求められるフォームの軽量化については検討がなされていない。

## 【0009】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、本発明Aは、発泡剤としてハイドロフルオロオレフィン類を用いて、良好な特性、特に軽量化した場合でも寸法安定性が良好な硬質フォームを得ることを目的とする。

10

また発泡剤としてHFOを用いて、特に注入法を用いて良好な特性を有する硬質フォームを得ることを目的とする。

本発明Bは、発泡剤としてハイドロフルオロオレフィン類を用いて、良好な特性を有する連続ボード法により製造される硬質フォーム、特に軽量化した場合でも寸法安定性が良好な硬質フォームを得ることを目的とする。

## 【0010】

本発明Cは前記事情に鑑みてなされたもので、発泡剤としてハイドロフルオロオレフィン類を用いて、良好な特性を有する硬質フォームが得られるようにすることを目的とする。発泡剤としてHFOを用いて、特にスプレー法を用いて良好な特性を有する硬質フォームを得ることを目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

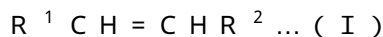
## 【0011】

本発明Aは以下の[1]～[7]を要旨とする。

[1] ポリオール組成物(Pa)とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法であって、

前記ポリオール組成物(Pa)が下記ポリオール(Aa)を30～70質量%、ベースポリオール(Wa')中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるポリマー分散ポリオール(Wa)由来のポリマー粒子を0.5～5.0質量%含み、該ポリオール組成物(Pa)の平均水酸基数が2.5～7.5、平均水酸基価が300～600mg KOH/gであり、前記発泡剤が下式(I)で表されるハイドロフルオロオレフィン類(I)

30



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基またはハロゲン原子である。)を含むことを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(Aa)：活性水素原子数が4～12の芳香族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールであって、該アルキレンオキシドの全量中におけるエチレンオキシドの含有量が0～60質量%であり、水酸基価が100～800mg KOH/gである、ポリエーテルポリオール。

## 【0012】

40

[2] 前記ポリオール組成物(Pa)が、下記ポリオール(Ba)を1～50質量%含む、[1]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(Ba)：活性水素原子数が5～12の多価アルコールを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールであって、該アルキレンオキシドの全量中におけるエチレンオキシドの含有量が0～20質量%であり、水酸基価が100～800mg KOH/gである、ポリエーテルポリオール。

[3] 前記ポリオール組成物(Pa)が、下記ポリオール(Ca)を10～40質量%含む、[1]または[2]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(Ca)：活性水素原子数が2～4の脂肪族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールであって、該アルキ

50

レンオキシドの全量中におけるエチレンオキシドの含有量が0～50質量%であり、水酸基価が100～800mg KOH/gである、ポリエーテルポリオール。

[4] 前記ポリオール組成物(Pa)が、下記ポリオール(Da)を10～60質量%含む、[1]～[3]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(Da)：芳香族化合物を含むモノマー混合物を重縮合して製造された、平均水酸基数が2～3、水酸基価が100～500mg KOH/gである、ポリエステルポリオール。

【0013】

[5] 前記ヒドロフルオロオレフィン類(I)が、Z-CF<sub>3</sub>CH=CHCF<sub>3</sub>を含む、[1]～[4]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

[6] 前記ヒドロフルオロオレフィン類(I)が、E-CF<sub>3</sub>CH=CHClを含む、[1]～[4]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

[7] 前記製造方法が注入法である、[1]～[6]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【0014】

本発明Bは以下の[1]～[5]を要旨とする。

[1] 連続ボード成形法により、ポリオール組成物(Pb)とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応、発泡させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法であって、

前記ポリオール組成物(Pb)が下記ポリオール(Ab)を5～99.998質量%、ベースポリオール(Wb')中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるポリマー分散ポリオール(Wb)由来のポリマー粒子を0.02～3.8質量%含む、該ポリオール組成物(Pb)の平均水酸基数が2.2～4.0、平均水酸基価が257～531mg KOH/gであり、前記発泡剤が下式(I)で表されるヒドロフルオロオレフィン類(I)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基またはハロゲン原子である。)を含むことを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(Ab)：フェノール類および/または芳香族アミン類と、アルデヒド類と、アルカノールアミン類とを反応させて得られるマンニヒ縮合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【0015】

[2] 前記ポリオール組成物(Pb)が、下記ポリオール(Bb)を20～70質量%含む、[1]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(Bb)：脂肪族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

[3] 前記ポリオール組成物(Pb)が、下記ポリオール(C)を20～60質量%含む、[1]または[2]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール(C)：芳香族アミン(マンニヒ縮合物を除く)を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【0016】

[4] 前記ヒドロフルオロオレフィン類(I)が、Z-CF<sub>3</sub>CH=CHCF<sub>3</sub>を含む、[1]～[3]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

[5] 前記ヒドロフルオロオレフィン類(I)が、E-CF<sub>3</sub>CH=CHClを含む、[1]～[3]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【0017】

本発明Cは以下の[1]～[7]を要旨とする。

[1] ポリオール組成物(Pc)とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法であって、

前記ポリオール組成物(Pc)が下記ポリオール(Ac)を20～99.998質量%

10

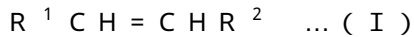
20

30

40

50

、ベースポリオール（ $Wc'$ ）中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるポリマー分散ポリオール（ $Wc$ ）由来のポリマー粒子を0.3～3.75質量%含み、該ポリオール組成物（ $Pc$ ）の平均水酸基数が2.5～7.5、平均水酸基価が200～600mg KOH/gであり、前記発泡剤が下式（I）で表されるハイドロフルオロオレフィン類（I）



（式中、 $R^1$ は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基であり、 $R^2$ は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基またはハロゲン原子である。）を含むことを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール（ $Ac$ ）：フェノール類、アルデヒド類、およびアルカノールアミン類を反応させて得られるマンニヒ縮合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

【0018】

[2]前記ポリオール組成物（ $Pc$ ）が、下記ポリオール（ $Bc$ ）を0質量%超、70質量%以下含む、[1]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール（ $Bc$ ）：アミン化合物（マンニヒ縮合物を除く）を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

[3]前記ポリオール組成物（ $Pc$ ）が、下記ポリオール（ $Cc$ ）を0質量%超、40質量%以下含む、[1]または[2]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール（ $Cc$ ）：活性水素原子数が2～6の多価アルコールを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール。

[4]前記ポリオール組成物（ $Pc$ ）が、下記ポリオール（ $Dc$ ）を0質量%超、70質量%以下含む、[1]～[3]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

ポリオール（ $Dc$ ）：芳香族化合物を含むモノマー混合物を重縮合して製造されたポリエステルポリオール。

【0019】

[5]前記ハイドロフルオロオレフィン類（I）が、 $Z-CF_3CH=CHCF_3$ を含む、[1]～[4]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

[6]前記ハイドロフルオロオレフィン類（I）が、 $E-CF_3CH=CHCl$ を含む、[1]～[4]の硬質発泡合成樹脂の製造方法。

[7]スプレー法を用いる、[1]～[6]のいずれかの硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明A、B、Cによれば、発泡剤としてハイドロフルオロオレフィン類を用いて、良好な特性、特に軽量化した場合でも寸法安定性が良好な硬質フォームを製造することができる。特に注入法において良好な特性を有する硬質フォームを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例においてパネルフォームの製造に用いた金型を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

<本発明Aについての説明>

本明細書における「ポリオール組成物（ $Pa$ ）」とは、ポリイソシアネート化合物との反応に用いるポリオール（ポリマー分散ポリオールを含む）の全部の混合物である。

本明細書における「ポリオールシステム液」とは、ポリイソシアネート化合物と反応させる相手の液であり、ポリオール組成物（ $Pa$ ）のほかに発泡剤、整泡剤、触媒等、必要に応じた配合剤を含む液である。

本明細書における「マンニヒ縮合物」とは、一般にアニリン、フェノール類等の芳香族化合物と、アルデヒド類と、アミン類とを縮合反応させて得られる化合物を意味する。

本発明Aにおける「ポリマー分散ポリオール」とは、ポリエーテルポリオールまたはポ

10

20

30

40

50

リエステルポリオール等のベースポリオール(Wa')中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるもので、該ベースポリオール(Wa')中に該ポリマー粒子を分散させたポリオール(Wa)である。

【0023】

[ポリオール(Aa)]

本発明Aにおけるポリオール組成物(Pa)は、ポリオール(Aa)を含む。

ポリオール(Aa)は、芳香族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。ポリオール(Aa)は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】

開始剤である芳香族アミンは、活性水素原子数が4~12の、芳香環を有するアミン類である。その具体例としては、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、マンニヒ縮合物等が挙げられる。

マンニヒ縮合物は、フェノール、ノニルフェノール等のフェノール類；ホルムアルデヒド等のアルデヒド類；および、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類を反応させて得られる化合物が好ましい。マンニヒ縮合物の分子量は、200~10,000程度が好ましい。

これらの開始剤のうち、低い熱伝導率が得られる点から、トリレンジアミンが特に好ましい。トリレンジアミンとしては、o-トリレンジアミン、m-トリレンジアミンが好ましい。

【0025】

ポリオール(Aa)の製造に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド(以下、EOともいう。)および/またはプロピレンオキシド(以下、POともいう。)を用いることが好ましい。そのほかにブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、スチレンオキシド等を併用してもよい。EOおよび/またはPOを使用する場合、以下のいずれの方法を用いてもよい。(1)EOを単独で開環付加重合する方法。(2)POを単独で開環付加重合する方法。(3)POとEOの混合物を開環付加重合する方法。(4)上記(1)~(3)の方法を任意に組み合わせて開環付加重合する方法。

硬質フォームに良好な物性を付与するためには、(1)と(2)の組合せまたは、(2)の方法によることが好ましい。(1)と(2)を組み合わせる場合、(1)-(2)-(1)の順で開環付加重合を行うことがより好ましい。

ポリオール(Aa)の製造に用いるアルキレンオキシドの全量中における、エチレンオキシドの含有量(全EO含有量)は0~60質量%が好ましく、0~45質量%がより好ましく、0~30質量%が特に好ましい。上記範囲の上限値以下であると、適度な反応性を有するため成形性が良好となる。

開始剤の活性水素原子にアルキレンオキシドを反応させることにより、アルキレンオキシドが開環付加してオキシアルキレン基を有するポリオールが生成する。活性水素原子に1分子のアルキレンオキシドが開環付加することによりヒドロキシアルキル基が生成し、また、その水酸基に引き続きアルキレンオキシドが開環付加し、この反応が繰り返されてオキシアルキレン基の連鎖が生成する。アルキレンオキシドがEOの場合は、オキシエチレン基が連鎖し、アルキレンオキシドがPOの場合は、オキシプロピレン基が連鎖する。

上記(1)-(2)-(1)の順で開環付加重合を行う場合、EO、POの順に付加した後に開環付加重合させるEOの量(末端のEO含有量)は、ポリオール(Aa)の製造に用いるアルキレンオキシドの全量中1~40質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、1~20質量%が特に好ましい。上記範囲の上限値以下であるとポリオール(Aa)の粘度が高くなりすぎず、下限値以上であると、ポリオール(Aa)の反応性が向上する。(1)-(2)-(1)の順で開環付加重合を行って得られるポリオール(Aa)は、開始剤にオキシエチレン基が連鎖し、続いてオキシプロピレン基が連鎖し、末端にオキシエチレン基が連鎖したポリオールである。

【0026】

10

20

30

40

50

ポリオール (A a) の水酸基数は 4 ~ 12 であり、4 ~ 10 が好ましく、4 ~ 8 が特に好ましい。ポリオール (A a) の水酸基数が上記範囲の下限値以上であると硬質フォームの収縮が抑制されやすく、上限値以下であると粘度が適度な範囲となり、取り扱いが容易である。

ポリオール (A a) の水酸基価は 100 ~ 800 mg KOH / g であり、200 ~ 600 mg KOH / g が好ましく、300 ~ 500 mg KOH / g が特に好ましい。ポリオール (A a) の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると硬質フォームの圧縮強さが向上し、独立気泡率も向上して熱伝導率も良好となる。上記範囲の上限値以下であると硬質フォームの脆性が抑えられる。

ポリオール組成物 (P a) におけるポリオール (A a) の含有量は、30 ~ 70 質量% であり、30 ~ 60 質量% が好ましく、30 ~ 50 質量% が特に好ましい。ポリオール (A a) の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、独泡率が向上して良好な熱伝導率が得られる。上記範囲の上限値以下であるとポリオールシステム液の粘度が高くなりすぎず取り扱いが容易である。

特に注形法の場合、ポリオール (A a) の含有量が上記範囲の上限値以下であるとセル荒れが発生しにくい。

#### 【0027】

##### [ ポリオール (B a) ]

ポリオール (B a) は活性水素原子数が 5 ~ 12 の多価アルコールを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。

ポリオール組成物 (P a) は、ポリオール (A a) のほかにポリオール (B a) を含むことが好ましい。ポリオール (B a) は硬質フォームの圧縮強さの向上および良好な寸法安定性に寄与する。またポリオール (A a) のほかにポリオール (B a) を用いることによりポリオール組成物 (P a) の粘度が高くなりすぎるのを防止することもできる。

ポリオール (B a) は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0028】

開始剤である、活性水素原子数が 5 ~ 12 の多価アルコールとして糖類を用いることが好ましい。該糖類の具体例としてはフルクトース、ソルビトール、シュクロース等が挙げられる。このうちソルビトールまたはシュクロースが好ましい。

ポリオール (B a) の製造に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が例示できる。少なくとも、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドを含むことが好ましく、少なくともプロピレンオキシドを含むことが特に好ましい。

ポリオール (B a) の製造に用いるアルキレンオキシドは、プロピレンオキシド単独の使用、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの併用が好ましい。併用する場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドは、混合してから反応させても、順次反応させてもよい。

ポリオール (B a) の製造に用いるアルキレンオキシドの全量中における、エチレンオキシドの含有量 (全 EO 含有量) は 0 ~ 20 質量% であり、0 ~ 10 質量% が好ましく、0 質量%、すなわち PO 単独が特に好ましい。エチレンオキシドの含有量が上記範囲の上限値以下であると反応性の制御が容易である。

#### 【0029】

ポリオール (B a) の水酸基数は 5 ~ 12 であり、5 ~ 10 が好ましく、5 ~ 8 が特に好ましい。ポリオール (B a) の水酸基数が上記範囲の下限値以上であると硬質フォームの収縮が抑制されやすく、上限値以下であると粘度が適度な範囲となり、取り扱いが容易である。

ポリオール (B a) の水酸基価は 100 ~ 800 mg KOH / g であり、200 ~ 600 mg KOH / g が好ましく、300 ~ 500 mg KOH / g が特に好ましい。ポリオール (B a) の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの収縮が抑制でき、寸法安定性が良好となる。上記範囲の上限値以下であると、硬質ポリウレタンフォーム

10

20

30

40

50

の脆性が抑制できる。

ポリオール組成物 ( P a ) におけるポリオール ( B a ) の含有量は、1 ~ 50 質量%が好ましく、2 ~ 45 質量%がより好ましく、5 ~ 45 質量%が特に好ましい。ポリオール ( B a ) の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの圧縮強さが向上し、また、収縮が抑制されて、良好な寸法安定性が得られやすい。上記範囲の上限値以下であると硬質フォームの成形時において良好な硬化特性 ( キュアー性 ) が確保されやすい。

【 0 0 3 0 】

[ ポリオール ( C a ) ]

ポリオール ( C a ) は、脂肪族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。

ポリオール組成物 ( P a ) は、ポリオール ( A a ) のほかにポリオール ( C a ) を含むことが好ましい。ポリオール ( C a ) は成形性および反応性の向上に寄与する。また、ポリオール ( A a ) のほかにポリオール ( C a ) を用いることによりポリオール組成物 ( P a ) の粘度が高くなりすぎるのを防止することもできる。

ポリオール ( C a ) は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 1 】

開始剤である脂肪族アミンは、活性水素原子数が 2 ~ 4 の脂肪族アミンである。具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 6 - ヘキサレンジアミン等のアルキルアミン類が挙げられる。これらのうち、エチレンジアミン、モノエタノールアミンまたはジエタノールアミンが好ましい。

ポリオール ( C a ) の製造に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が例示できる。プロピレンオキシド単独の使用、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの併用が好ましい。併用する場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドは、混合してから反応させても、順次反応させてもよい。

ポリオール ( C a ) の製造に用いるアルキレンオキシドの全量中における、エチレンオキシドの含有量 ( 全 E O 含有量 ) は 0 ~ 50 質量%であり、0 ~ 48 質量%が好ましく、0 ~ 45 質量%がより好ましく、0 質量%、すなわち P O 単独が特に好ましい。エチレンオキシドの含有量が上記範囲の上限値以下であると発泡時の反応性を制御しやすく、良好な成形性を確保できる。

【 0 0 3 2 】

ポリオール ( C a ) の水酸基数は 2 ~ 4 である。ポリオール ( C a ) の水酸基数が上記範囲の上限値以下であると粘度が適度な範囲となり、取り扱いが容易である。

ポリオール ( C a ) の水酸基価は 100 ~ 800 mg KOH / g であり、200 ~ 600 mg KOH / g が好ましく、300 ~ 500 mg KOH / g が特に好ましい。ポリオール ( C a ) の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、硬質ポリウレタンフォームの圧縮強さが向上し、収縮も抑制され、良好な寸法安定性となる。上記範囲の上限値以下であると、粘度が高くなりすぎず取り扱いが容易である。

ポリオール組成物 ( P ) におけるポリオール ( C a ) の含有量は、10 ~ 40 質量%が好ましく、10 ~ 30 質量%がより好ましく、10 ~ 25 質量%が特に好ましい。ポリオール ( C a ) の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、キュアー性が良好となり、脱型する際の作業性が向上しやす。上記範囲の上限値以下であると、発泡時の反応性の制御がしやすい。

【 0 0 3 3 】

[ ポリオール ( D a ) ]

ポリオール ( D a ) は、芳香族化合物を含むモノマー混合物を重縮合して製造されたポリエステルポリオールである。

ポリオール組成物 ( P a ) は、必要に応じてポリオール ( D a ) を含有してもよい。ポリオール ( D a ) は難燃性の向上に寄与する。

10

20

30

40

50

ポリオール ( D a ) は、 1 種のみを用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 4 】

ポリオール ( D a ) の製造に用いるモノマー混合物は、ジカルボン酸化合物と多価アルコールとを含み、該ジカルボン酸化合物および多価アルコールの一方または両方が、芳香環を有する化合物を含むことが好ましい。

特にポリオール ( D a ) が、芳香環を有するジカルボン酸と、芳香環を有しない多価アルコールとを重縮合反応させて得られる芳香族ポリエステルポリオールを含むことが好ましい。

芳香環を有するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等が挙げられる。耐熱性が向上する点でテレフタル酸がより好ましい。

芳香環を有しない多価アルコールとしては、エチレングリコール ( E G )、ジエチレングリコール ( D E G )、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール ( D P G )、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール ( 1, 6 - H D )、ネオペンチルグリコール等のジオール化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール化合物が挙げられる。ポリオール ( D a ) の粘度を低くでき、かつ、良好な難燃性向上効果が得られやすい点で、エチレングリコールまたはジエチレングリコールがより好ましく、ジエチレングリコールが特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

ポリオール ( D a ) の平均水酸基数は 2 ~ 3 であり、 2 であることが好ましい。該平均水酸基数が 3 以下であると粘度を低く抑えることができ、取り扱いが容易である。

ポリオール ( D a ) の水酸基価は 1 0 0 ~ 5 0 0 m g K O H / g であり、 1 5 0 ~ 3 5 0 m g K O H / g が好ましく、 1 8 0 ~ 3 0 0 m g K O H / g が特に好ましい。ポリオール ( D a ) の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると硬質フォームの収縮が抑制されやすく、上記範囲の上限値以下であると硬質フォームの脆性が抑制されて良好な物性が得られやすい。

ポリオール組成物 ( P a ) におけるポリオール ( D a ) の含有量は、 1 0 ~ 6 0 質量% が好ましく、 1 0 ~ 5 0 質量% がより好ましく、 1 0 ~ 4 0 質量% が特に好ましい。ポリオール ( D a ) の含有量が、上記範囲の下限値以上であると難燃性の向上効果が十分に得られやすい。上記範囲の上限値以下であると硬質フォームの収縮が抑制され、良好な寸法安定性が得られやすい。

【 0 0 3 6 】

[ ポリマー分散ポリオール ( W a ) ]

ポリオール組成物 ( P a ) はポリマー粒子を含有する。具体的には、ベースポリオール ( W a ' ) 中にポリマー粒子が分散しているポリマー分散ポリオール ( W a ) を調製し、該ポリマー分散ポリオール ( W a ) をポリオール組成物 ( P a ) に含有させることが好ましい。

ポリオール組成物 ( P a ) 中にポリマー粒子を存在させることにより、硬質フォームの収縮を抑制して、寸法安定性を向上させることができる。この効果は、より低密度の硬質ウレタンフォームを製造する際に、特に有用である。ポリマー分散ポリオール ( W a ) は 1 種でもよく、 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 7 】

ポリオール組成物 ( P a ) 全体におけるポリマー粒子の含有量は 0 . 0 0 2 ~ 3 0 質量% が好ましく、 0 . 0 2 ~ 2 0 質量% がより好ましく、 0 . 5 ~ 1 0 質量% が特に好ましい。上記範囲内であると、断熱性能を維持しながら、得られる硬質フォームの収縮を効果的に抑制できる。また、常温の貯蔵安定性および高温の貯蔵安定性が良好となる。

ポリマー分散ポリオール ( W a ) の平均水酸基価は 1 0 0 ~ 8 0 0 m g K O H / g が好ましく、 1 5 0 ~ 8 0 0 m g K O H / g がより好ましい。本明細書におけるポリマー分散ポリオール ( W a ) の平均水酸基価とは、ベースポリオール ( W a ' ) 中にポリマー粒子が分散しているポリオールについて平均水酸基価を測定して得られる値であり、通常は、ベースポリオール ( W a ' ) の平均水酸基価よりも低くなる。

ポリマー分散ポリオール (Wa) の平均水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、他のポリオールとの相溶性が良好であり、上記範囲の上限値以下であると、ポリマー粒子の分散安定性が良好である。

【0038】

ポリマー分散ポリオール (Wa) は、必要に応じて溶媒の存在下、ベースポリオール (Wa') 中で重合性不飽和基を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を析出させる方法で製造される。

ポリマー粒子の形成に用いられる、重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、通常、重合性不飽和結合を1個有するモノマーが使用されるが、これに限らない。

該モノマーの具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1等のシアノ基含有モノマー；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸またはそれらのアルキルエステルやアクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル系モノマー；イソプレン、ブタジエン、その他のジエン系モノマー；マレイン酸ジエステル、イタコン酸ジエステル等の不飽和脂肪酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；およびこれら以外のオレフィン、ハロゲン化オレフィンなどがある。

好ましくはアクリロニトリル20～90質量%と他のモノマー10～80質量%の組み合わせであり、他のモノマーとして好ましいのはスチレン、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、または酢酸ビニルである。これら他のモノマーは2種以上併用してもよい。

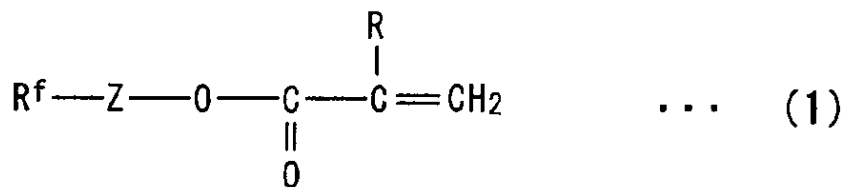
【0039】

また、上記に挙げたモノマーのほかに、該重合性不飽和基を有するモノマーの一部または全部として、含フッ素アクリレートまたは含フッ素メタクリレート（以下、「含フッ素モノマー」ということがある。）を用いることも好ましい。該含フッ素モノマーを用いることにより、ベースポリオール (Wa') 中でのポリマー粒子の分散安定性がより良好となる。また、ポリマー分散ポリオール (Wa) と他のポリオールとの相溶性が高まって、硬質フォームにおける寸法安定性の向上、断熱性能の向上が期待できる。

含フッ素モノマーの好適なものとしては、下記式(1)で表されるモノマーが挙げられる。

【0040】

【化1】



【0041】

式(1)中において、 $\text{R}^f$  は、炭素数1～18のポリフルオロアルキル基である。 $\text{R}^f$  において、炭素数は1～18であり、1～10が好ましく、3～8がより好ましい。

$\text{R}^f$  は、アルキル基中のフッ素原子の割合（アルキル基中の水素原子がフッ素原子に置換されている個数の割合）が、80%以上であることが好ましく、全部の水素原子がフッ素原子で置換されていることが特に好ましい。炭素数が18以下であると、硬質フォーム製造における発泡時、フォームの安定性が良好となり好ましい。

R は、水素原子またはメチル基である。

Z は、フッ素原子を含まない2価の連結基であり、炭化水素基が好ましく、たとえばア

10

20

30

40

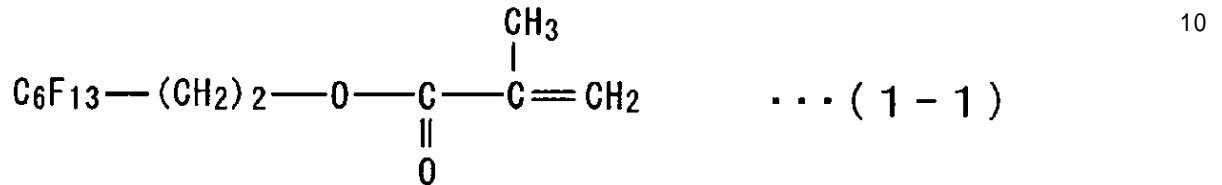
50

ルキレン基、アリーレン基が挙げられ、アルキレン基がより好ましい。該アルキレン基は、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基が特に好ましく、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。なお、式(1)におけるZとR<sup>f</sup>はR<sup>f</sup>の炭素数が少なくなるように区切る。

前記式(1)で表されるモノマーの具体例として、下記式(1-1)～(1-3)で表される化合物が挙げられる。

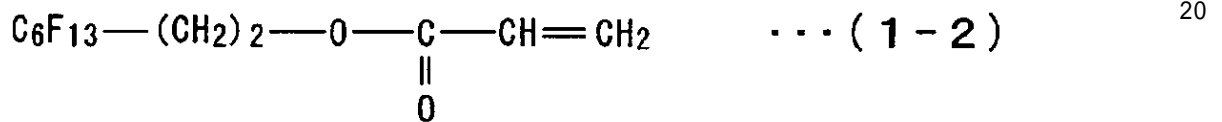
【0042】

【化2】



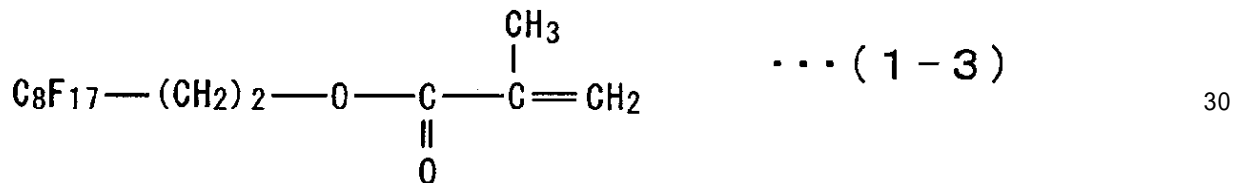
【0043】

【化3】



【0044】

【化4】



【0045】

前記含フッ素モノマーは、1種を単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

含フッ素モノマーを用いる場合、その使用量は、重合性不飽和基を有する全モノマーに対し、10～100質量%であることが好ましく、30～80質量%であることがより好ましい。

特に、前記式(1)で表されるモノマーを用いる場合は、重合性不飽和基を有する全モノマー中において20～100質量%であることが好ましく、30～60質量%であることがより好ましく、40～60質量%であることが最も好ましい。 40

該式(1)で表されるモノマーの割合が、20質量%以上、特に30質量%以上であると、硬質フォームとした際に良好な断熱性能が得られやすい。

【0046】

含フッ素モノマーを用いる場合、上記に挙げた重合性不飽和結合を有するモノマーのほかに、マクロモノマーを併用してもよい。「マクロモノマー」とは、片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマーまたはオリゴマーのことをいう。

【0047】

ポリマー粒子の形成に用いられる、重合性不飽和結合を有するモノマーの合計の使用量 50

は特に限定されないが、ポリマー分散ポリオール(Wa)中におけるポリマー粒子の含有量が1~50質量%、より好ましくは2~45質量%、特に好ましくは10~30質量%となる量であることが好ましい。

【0048】

重合性不飽和結合を有するモノマーの重合は、遊離基を生成して重合を開始させる重合開始剤が好適に用いられる。該重合開始剤の具体例としては2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル(AMBN)、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、アセチルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過硫酸塩等が挙げられる。特にAMBNが好ましい。

10

【0049】

ベースポリオール(Wa')としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマー等が挙げられる。特にポリエーテルポリオールのみからなるか、またはポリエーテルポリオールを主成分として、少量のポリエステルポリオールや末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマー等を併用することが好ましい。

該ポリエーテルポリオールとしては、例えば多価アルコール、多価フェノール等のポリヒドロキシ化合物やアミン類等の開始剤にアルキレンオキシド等の環状エーテルを付加して得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。ベースポリオール(Wa')として用いるポリエーテルポリオールは、前記ポリオール(Aa)~(Da)のいずれかと同じであつてもよい。

20

【0050】

ベースポリオール(Wa')のうちの5質量%以上が、下記ポリエーテルポリオール(X)であることが好ましい。該ポリエーテルポリオール(X)は、水酸基価が84mg KOH/g以下であり、かつポリエーテルポリオール(X)全体に対するオキシエチレン基含有量が40質量%以上であるものをいう。

ポリエーテルポリオール(X)は、開始剤として多価アルコールを使用し、エチレンオキシドまたはエチレンオキシドと他の環状エーテルを付加して得られるものが好ましい。

多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール等が好ましい。他の環状エーテルとしてはプロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシドが好ましく、プロピレンオキシドが特に好ましい。

30

【0051】

ポリエーテルポリオール(X)において、水酸基価の上限は84mg KOH/g以下が好ましく、67mg KOH/g以下が好ましく、60mg KOH/g以下が特に好ましい。上記上限であると、ポリマー粒子が安定に分散したポリマー分散ポリオール(Wa)が得られやすい。水酸基価の下限は5mg KOH/g以上が好ましく、8mg KOH/g以上がより好ましく、20mg KOH/g以上がさらに好ましく、30mg KOH/g以上が特に好ましい。上記下限であると、ポリマー粒子の分散安定性が良好になる。

【0052】

ポリエーテルポリオール(X)において、ポリエーテルポリオール(X)全体に対するオキシエチレン基含有量の下限は、40質量%以上であり、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上が特に好ましい。上記下限であると、ポリマー分散ポリオール(Wa)におけるポリマー粒子の分散が安定しやすい。オキシエチレン基含有量の上限は、100質量%、すなわち開始剤にエチレンオキシドのみを付加させたポリエーテルポリオール(X)であつてもよい。ポリマー粒子の分散安定性の点からは、該オキシエチレン基含有量が90質量%以下であることがより好ましい。

40

ベースポリオール(Wa')のうちのポリエーテルポリオール(X)の含有量の下限は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上が特に好ましい。上記下限であると、分散性のよいポリマー分散ポリオール(Wa)が得られやすい。ポリエーテルポリオール(X)

50

の含有量の上限は特にないが、ポリマー分散ポリオール (W a) 全体の水酸基価が上記の好ましい範囲となるように設定することが好ましい。

【0053】

ベースポリオール (W a') は、上記ポリエーテルポリオール (X) の5~90質量%と、水酸基価が400~850 mg KOH / gであるポリオール (Y) の10~95質量%との混合物であることが好ましく、ポリエーテルポリオール (X) の30~80質量%と、前記ポリオール (Y) の20~70質量%との混合物であることがより好ましい。

ポリオール (Y) の水酸基価は400~800 mg KOH / gがより好ましい。

【0054】

ポリエーテルポリオール (Y) は、上記ベースポリオール (W a') として挙げたポリエーテルポリオールのうち、水酸基価が上記の範囲であるものを用いることができる。そのうち、開始剤として多価アルコールまたはアミン類を用い、プロピレンオキシドを付加して得られるものが好ましい。ポリエーテルポリオール (Y) は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0055】

ポリオール組成物 (P a) にポリマー分散ポリオール (W a) を含有させる場合は、その含有量は、ポリオール組成物 (P a) 全体におけるポリマー粒子の含有量が上記の好ましい範囲となるように設定される。例えばポリオール組成物 (P a) 全体におけるポリマー分散ポリオール (W a) の含有量は0.01~50質量%が好ましく、0.1~30質量%がより好ましく、0.1~20質量%が特に好ましい。

20

【0056】

[その他のポリオール (E a)]

ポリオール組成物 (P a) に、ポリオール (A a)、ポリオール (B a)、ポリオール (C a)、ポリオール (D a)、またはポリマー分散ポリオール (W a) のいずれにも属さない、その他のポリオール (E a) を含有させてもよい。

その他のポリオール (E a) としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール等が例示できる。ポリオール (E a) の水酸基価は5~1,000 mg KOH / gが好ましく、10~800 mg KOH / gがより好ましく、20~700 mg KOH / gが特に好ましい。

ポリオール組成物 (P a) におけるポリオール (E a) の含有量は30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。

30

【0057】

<ポリオール組成物 (P a)>

ポリオール組成物 (P a) は、ポリオール (A a) と、ポリマー粒子を含み、さらにポリオール (B a)、ポリオール (C a)、ポリオール (D a) から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。任意にその他ポリオール (E a) を含んでもよい。ポリマー粒子はポリマー分散ポリオール (W a) 由来であることが好ましい。

ポリオール組成物 (P a) 全体としての平均水酸基数は2~8であり、2.5~7.5が好ましい。該平均水酸基数が上記範囲の下限値以上であると硬質フォームの圧縮強さが向上し、収縮も抑制できるため寸法安定性が良好となり、上限値以下であると発泡、成形時の急激な増粘挙動が抑制され、流動性、成形性が良好となる。

40

ポリオール組成物 (P a) 全体としての平均水酸基価は100~800 mg KOH / gであり、200~700 mg KOH / gが好ましく、300~600 mg KOH / gが特に好ましい。該平均水酸基価が上記範囲の下限値以上であると硬質フォームの収縮が抑制され、寸法安定性が良好となり、上限値以下であると硬質フォームの脆性が抑制される。

【0058】

本発明 A において、ポリオール組成物 (P a) の全部がポリオール (A a) とポリマー粒子であってもよい。

ポリオール組成物 (P a) の好ましい組み合わせを以下に示す。

(組み合わせ3)

50

ポリオール (A a) の 30 ~ 50 質量%と、ポリオール (B a) の 5 ~ 45 質量%と、ポリオール (C a) の 10 ~ 20 質量%と、ポリマー分散ポリオール (W a) とからなり、ポリマー粒子の含有量が 0.01 ~ 20 質量%。

(組み合わせ 4)

ポリオール (A a) の 30 ~ 50 質量%と、ポリオール (B a) の 5 ~ 45 質量%と、ポリオール (C a) の 10 ~ 30 質量%と、ポリオール (D a) の 10 ~ 60 質量%と、ポリマー分散ポリオール (W a) とからなり、ポリマー粒子の含有量が 0.01 ~ 20 質量%。

【0059】

< ポリイソシアネート化合物 >

ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を 2 以上有する、芳香族系、脂環族系、脂肪族系等のポリイソシアネート；これらを変性して得られる変性ポリイソシアネート等が挙げられる。

具体例としては、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート (通称：クルードMDI)、キシレンジイソシアネート (XDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 等のポリイソシアネートまたはこれらのプレポリマー型変性体、イソシアヌレート、ウレア変性体、カルボジイミド変性体等が挙げられる。このうち、クルードMDI、またはその変性体が好ましく、クルードMDI の変性体が特に好ましい。ポリイソシアネート化合物は 1 種でもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0060】

ポリイソシアネート化合物の使用量は、ポリオールシステム液中に存在する、ポリオール組成物 (P a) およびその他の活性水素化合物の活性水素原子の合計数に対するイソシアネート基の数の 100 倍で表して (以下、この 100 倍で表した数値を「イソシアネート指数 (INDEX)」という)、50 ~ 400 が好ましい。

特に、触媒としてウレタン化触媒を主に用いるウレタン処方の場合、ポリイソシアネート化合物の使用量は、前記イソシアネート指数で 50 ~ 170 が好ましく、70 ~ 150 が特に好ましい。

また、触媒としてイソシアネート基の三量化反応を促進させる触媒を主に用いるイソシアヌレート処方の場合、ポリイソシアネート化合物の使用量は、前記イソシアネート指数で 110 ~ 400 が好ましく、150 ~ 350 がより好ましく、180 ~ 300 が特に好ましい。

【0061】

< 発泡剤 >

本発明 A では、発泡剤として、少なくとも上式 (I) で表されるハイドロフルオロオレフィン類 (I) の 1 種以上を用いる。すなわち、発泡剤は少なくともハイドロフルオロオレフィン類 (I) を含む。

発泡剤の融点は 10 以下が好ましく、0 以下が特に好ましい。また発泡剤の沸点は 15 ~ 80 が好ましく、15 ~ 60 が特に好ましい。該沸点が上記範囲の下限値以上であると、取り扱いが容易である。上記範囲の上限値以下であると、発泡効率が良い。

【0062】

上式 ( ) において、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であり、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基またはハロゲン原子である。

R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> が 2 重結合に関して同じ側に存在するシス型 (以下、Z - と表記することがある。) であってもよく、反対側に存在するトランス型 (以下、E - と表記することがある。) であってもよい。特に R<sup>2</sup> がペルフルオロアルキル基である場合は、沸点が常温域にあり取り扱い易さの点で、シス型 (Z - ) が好ましい。R<sup>2</sup> がハロゲン原子である場合は、ODP および GWP が低く環境負荷が小さい点で、トランス型 (E - ) が好ましい。

ハイドロフルオロオレフィン類 (I) は公知の方法で製造可能であり、市販品からも入

10

20

30

40

50



第3級アミンとしては、例えばN, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチル - (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N' - テトラメチルグアニジン、1, 3, 5 - トリス (N, N - ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ - S - トリアジン、1, 8 - ジアザピシクロ [5.4.0] ウンデセン - 7、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、ビス (2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ジメチルアミノプロピルイミダゾール、N - メチル - N - (N, N - ジメチルアミノエチル) エタノールアミン等の第3級アミン化合物が挙げられる。

#### 【0068】

錫塩、鉛塩、および水銀塩を除く金属塩としては、酢酸カリウム、2 - エチルヘキサン酸カリウム、2 - エチルヘキサン酸ピスマス等のカルボン酸金属塩等が好ましい。

第4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物；水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物；テトラメチルアンモニウム 2 - エチルヘキサン酸塩、2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム 2 - エチルヘキサン酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類；N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン等の第3級アミンと炭酸ジエステル類とを反応して得られる4級アンモニウム炭酸塩を、2 - エチルヘキサン酸とアニオン交換反応させることで得られる4級アンモニウム化合物等が挙げられる。

触媒の使用量は、ポリオール組成物 (Pa) の100質量部に対して、触媒の合計量が0.1 ~ 20質量部であることが好ましい。

触媒の使用量を調節することで、ポリオール組成物 (Pa) とポリイソシアネート化合物、発泡剤、整泡剤の混合の開始時から目視で反応が開始するまでの時間 (クリームタイム)、反応開始後から発泡が進行し、樹脂化を挙動を示すまでの時間 (ゲルタイム)、発泡が終了するまでの時間 (ライズタイム) を調整することができる。

#### 【0069】

##### < 整泡剤 >

本発明Aにおいては良好な気泡を形成するため整泡剤を用いる。整泡剤としては例えば、シリコーン系整泡剤、含フッ素化合物系整泡剤が挙げられる。これらは市販品を使用できる。整泡剤の使用量は適宜選定できるが、ポリオール組成物 (Pa) の100質量部に対して0.1 ~ 10質量部が好ましい。

#### 【0070】

##### < その他の配合剤 >

本発明Aでは、上述したポリオール組成物 (Pa)、ポリイソシアネート化合物、触媒、発泡剤、整泡剤の他に、公知の配合剤を使用できる。配合剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の充填剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤；難燃剤、可塑剤、着色剤、抗カビ剤、破泡剤、分散剤、変色防止剤等が挙げられる。その他の配合剤の使用量は適宜選定できるが、ポリオール組成物 (Pa) の100質量部に対して0.1 ~ 30質量部が好ましい。

#### 【0071】

##### < 硬質フォームの製造方法 >

本発明Aの硬質フォームの製造方法は、ポリオール組成物 (Pa) とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法である。

特に、金型等の枠内に硬質フォーム原料を注入して発泡させる、いわゆる注入法に本発

10

20

30

40

50

明 A を適用すると、注入点付近においてもセル荒れが発生しにくい、という効果が得られる点で好ましい。

【 0 0 7 2 】

注入法は、例えば高圧発泡装置または低圧発泡装置を用いる方法で行うことができる。高圧発泡装置または低圧発泡装置を用いる場合、上記発泡剤をポリオールシステム液に配合して、種々の金型内に注入後、発泡硬化させて硬質フォームを製造する。発泡剤は、ポリオールシステム液にあらかじめ配合しておいても、発泡装置で発泡する際に配合してもよい。ここで原料系にあらかじめ配合するとは、ポリオールシステム液のみに配合する、または、ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物の両方に配合することを意味する。

10

注入法を用いて製造できる物品としては、電気冷蔵庫等の冷凍機器、冷凍・冷蔵車用パネル等が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

また本発明 A は、連続ボード成形法またはスプレー法による硬質フォームの製造にも適用可能である。

連続ボード成形法とは、2枚の面材間に硬質フォーム原料を供給して発泡させることにより、これらの面材の間に硬質フォームが挟まれた積層体を製造する方法であり、建築用途の断熱材の製造等に用いられる。

スプレー法とは、硬質フォームをスプレーで吹き付け施工する方法である。スプレー法は、大きく分けてエアスプレー法とエアレススプレー法がある。このうち特に配合液をミキシングヘッドで混合して発泡させるエアレススプレー法が好ましい。スプレー法を用いて製造できる物品としては、建築用途の断熱材が挙げられる。

20

【 0 0 7 4 】

本発明 A によれば、発泡剤として、ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) を用いて、良好な特性を有する硬質フォームが得られる。

具体的に、硬質フォームにあつては、低密度化した場合にも、ポリオールシステム液の貯蔵安定性が良好であること、成形性が良好であること、寸法安定性が良好であることが望ましい。本発明 A によれば、これらの特性の全部が良好である硬質フォームを得ることができる。また本発明 A によれば、ポリオールシステム液の高温貯蔵安定性が良好となる。

30

また、ポリオール ( A a ) およびポリマー粒子とハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) を組み合わせることにより、寸法安定性が良好で熱伝導率の低い、すなわち良好な断熱性能を有する硬質フォームを得ることができる。

【 0 0 7 5 】

< 本発明 B についての説明 >

本発明 B における「ポリオール組成物 ( P b ) 」とは、ポリイソシアネート化合物との反応に用いるポリオール ( ポリマー分散ポリオールを含む ) の全部の混合物である。

本発明 B における「ポリオールシステム液」とは、ポリイソシアネート化合物と反応させる相手の液であり、ポリオール組成物 ( P b ) のほかに発泡剤、整泡剤、触媒等、必要に応じた配合剤を含む液である。

40

本発明 B における「発泡原液組成物」とは、ポリオールシステム液と、ポリイソシアネート化合物と、任意に残りの成分とを混合した液である。

本発明 B における「マンニヒ縮合物」とは、一般に芳香族アミン類、フェノール類等の芳香族化合物と、アルデヒド類と、アミン類とを縮合反応 ( 以下、マンニヒ縮合反応ということもある。 ) させて得られる化合物を意味する。

本発明 B における「ポリマー分散ポリオール」とは、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオール等のベースポリオール ( W b ' ) 中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるもので、該ベースポリオール ( W b ' ) 中に該ポリマー粒子を分散させたポリオール ( W b ) である。

【 0 0 7 6 】

50

## [ ポリオール ( A b ) ]

本発明 B におけるポリオール組成物 ( P b ) は、ポリオール ( A b ) を含む。

ポリオール ( A b ) は、フェノール類および/または芳香族アミン類と、アルデヒド類と、アルカノールアミン類とを、反応させて得られるマンニヒ縮合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール ( マンニヒポリオール ) である。該マンニヒポリオールは難燃性向上にも寄与する。

## 【 0 0 7 7 】

フェノール類は、フェノール、およびフェノールの水酸基に対して少なくとも 1 か所のオルト位に水素原子を有するフェノール誘導体からなる群から選ばれる 1 種以上である。すなわち、フェノールの水酸基に対して少なくとも 1 か所のオルト位に水素原子を有していればよく、フェノールであってもよく、フェノール誘導体であってもよい。フェノール類は 1 種でもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

フェノール誘導体としては、フェノールの水酸基に対して少なくとも 1 か所のオルト位に水素原子を有し、それ以外の、芳香環に結合した水素原子の 1 個以上が炭素数 1 ~ 1 5 のアルキル基で置換されたアルキルフェノールが好ましい。アルキルフェノールにおけるアルキル基の置換位置はオルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよい。アルキルフェノールの 1 分子中、アルキル基で置換された水素原子の数は 1 ~ 4 個であり、1 ~ 2 個が好ましく、1 個が特に好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

アルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 1 0 である。該アルキルフェノールとして、ノニルフェノール、クレゾールが好ましく用いられる。特にノニルフェノールは、ポリオール ( A b ) とポリイソシアネート化合物との相溶性を向上させ、セル外観を向上させる点で好ましい。

20

## 【 0 0 7 9 】

芳香族アミン類としては、アニリン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。これらの中で、常温下において液状で取り扱いが容易で、マンニヒポリオールの粘度が高くなりすぎない点、コストの点で、アニリンが好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの一方または両方の混合物が用いられる。これらのうちで、ホルムアルデヒドがマンニヒ反応の反応性の点で好ましい。ホルムアルデヒドはどのような形態で使用してもよく、具体的にはホルマリン水溶液、メタノール溶液、またはパラホルムアルデヒドとして使用できる。パラホルムアルデヒドとして使用する場合は、パラホルムアルデヒドを加熱してホルムアルデヒドを生成させ、該ホルムアルデヒドを本工程の反応に用いてもよい。なお、使用量は、ホルムアルデヒド換算のモル数で計算する。

30

## 【 0 0 8 1 】

アルカノールアミン類は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンおよび 1 - アミノ - 2 - プロパノールからなる群から選ばれる 1 種以上である。これらのうちで、ジエタノールアミンが、低粘度のマンニヒポリオールが得られやすい点で好ましい。

40

## 【 0 0 8 2 】

開始剤として用いるマンニヒ縮合物は、上記フェノール類および/または芳香族アミン類と、アルデヒド類と、アルカノールアミン類とをマンニヒ縮合反応させて得られる反応生成物である。該反応生成物には反応後に残存する未反応物も含まれるものとする。マンニヒ縮合反応は公知の方法で実施できる。

マンニヒ縮合反応に用いる原料において、フェノール類と芳香族アミン類の合計の 1 モルに対する、アルデヒド類の割合は 0 . 3 モル以上 3 モル以下が好ましい。該アルデヒド類の割合が上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの良好な寸法安定性が得られやすい。上限値以下であると低粘度のマンニヒポリオールを得やすくなる。また、マンニヒポリオールの粘度がより低くなりやすい点では、0 . 3 モル以上 0 . 9 モル未満が

50

好ましく、得られる硬質フォームの強度の点からは 0.9 モル以上 1.5 モル以下がより好ましい。

【0083】

マンニヒ縮合反応に用いる原料において、アルデヒド類の 1 モルに対する、アルコールアミン類の割合は 0.7 モル以上 1.2 モル以下が好ましい。該アルコールアミン類の割合が上記範囲の下限値以上であると、良好な強度の硬質フォームが得られやすい。上限値以下であると良好な難燃性の硬質フォームが得られやすい。また、得られる硬質フォームの難燃性の点からは、0.7 モル以上 5 モル以下が好ましい。低粘度のマンニヒポリオールを得る点からは、0.7 モル以上 5 モル以下が好ましく、0.7 モル以上 3.5 モル以下が特に好ましい。

10

【0084】

マンニヒポリオールの製造に用いるアルキレンオキシドは、エチレンオキシド（以下、EOともいう。）、プロピレンオキシド（以下、POともいう。）、およびブチレンオキシドからなる群から選ばれる 1 種以上が好ましい。

EOおよび/またはPOを使用する場合、以下のいずれの方法を用いてもよい。

- (1) EOを単独で開環付加重合する方法。
- (2) POを単独で開環付加重合する方法。
- (3) POとEOの混合物を開環付加重合する方法。
- (4) 上記(1)～(3)の方法を任意に組み合わせて開環付加重合する方法。

【0085】

20

開始剤の活性水素原子にアルキレンオキシドを反応させることにより、アルキレンオキシドが開環付加してオキシアルキレン基を有するポリオールが生成する。活性水素原子に 1 分子のアルキレンオキシドが開環付加することによりヒドロキシアルキル基が生成し、また、その水酸基に引き続きアルキレンオキシドが開環付加し、この反応が繰り返されてオキシアルキレン基の連鎖が生成する。アルキレンオキシドがEOの場合は、オキシエチレン基が連鎖し、アルキレンオキシドがPOの場合は、オキシプロピレン基が連鎖する。

開始剤に付加するアルキレンオキシドの付加量は、マンニヒ縮合反応に使用するフェノール類と芳香族アミン類の合計の 1 モルに対して 2～30 モルが好ましく、4～20 モルが特に好ましい。アルキレンオキシドの付加量が上記範囲の下限値以上であると、生成するマンニヒポリオールの水酸基価および粘度が低くなりやすい。上記範囲の上限値以下であると、硬質フォームの収縮を抑えやすい。

30

【0086】

ポリオール(Ab)の水酸基価は100～800 mg KOH/gが好ましく、200～700 mg KOH/gがより好ましく、250～650 mg KOH/gが特に好ましい。

ポリオール(Ab)の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、得られる硬質フォームの強度が確保し易く、良好な寸法安定性が得られやすいため好ましい。一方、上記範囲の上限値以下であると、マンニヒポリオール中に存在するアルキレンオキシド由来のオキシアルキレン鎖の量が増え、マンニヒポリオールの粘度が下がりやすく好ましい。また、製造される硬質フォームの脆さが抑制され、基材との接着性が出やすく、圧縮強度も向上する。

40

【0087】

ポリオール組成物(Pb)におけるポリオール(Ab)の含有量は、5～100質量%であり、5～80質量%が好ましく、5～60質量%がより好ましく、5～50質量%が特に好ましい。ポリオール(Ab)の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、接着性および難燃性が良好な硬質フォームが得られる。上記範囲の上限値以下であると、ポリオールシステム液の粘度が高くなりすぎず、取り扱いが容易である。

【0088】

[ポリオール(Bb)]

ポリオール(Bb)は、脂肪族アミンを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。

50

ポリオール組成物 ( P b ) は、ポリオール ( A b ) のほかにポリオール ( B b ) を含むことが好ましい。ポリオール ( B b ) はポリオールシステム液の低粘度化と反応性の向上に寄与する。ポリオール ( B b ) は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 8 9 】

開始剤である脂肪族アミンは、活性水素原子数が 2 ~ 4 の脂肪族アミンが好ましい。具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 6 - ヘキサジアミン等のアルキルアミン類が挙げられる。これらのうち、エチレンジアミンが好ましい。

ポリオール ( B b ) の製造に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が例示できる。少なくとも、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドを含むことが好ましく、少なくともプロピレンオキシドを含むことが特に好ましい。

#### 【 0 0 9 0 】

具体的には、プロピレンオキシド単独の使用、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの併用が好ましい。併用する場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドは、混合してから反応させても、順次反応させてもよい。

エチレンオキシドを用いる場合、ポリオール ( B b ) の製造に用いるアルキレンオキシドの全量中における、エチレンオキシドの含有量 ( 以下、全エチレンオキシド含有量、または全 EO 含有量ともいう。 ) は 5 ~ 55 質量% が好ましく、10 ~ 50 質量% がより好ましく、15 ~ 45 質量% が特に好ましい。該全 EO 含有量が上記範囲の下限値以上であると、ポリオールの粘度が高くなりすぎず、取り扱いが容易である。上記範囲の上限値以下であると、反応が速くなりすぎず、発泡反応の制御がしやすい。

なお、本明細書では、プロピレンオキシドを開環付加重合させた後に、エチレンオキシドを開環付加重合させる場合など異なるアルキレンオキシドを順番に開環付加重合していく場合に、アルキレンオキシドの全量中のうち、最後に開環付加重合させたエチレンオキシドの割合を、末端の EO 含有量 ( 単位 : 質量% ) ともいう。

#### 【 0 0 9 1 】

ポリオール ( B b ) の水酸基数は 2 ~ 4 が好ましい。上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの強度が向上し、収縮が抑制される。上記範囲の上限値以下であると、ポリオールの粘度が高くなりすぎず取り扱いが容易であり、成形時の流動性も良好となる。

ポリオール ( B b ) の水酸基価は 300 ~ 1, 000 mg KOH / g が好ましく、350 ~ 900 mg KOH / g がより好ましく、400 ~ 800 mg KOH / g が特に好ましい。ポリオール ( B b ) の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、ポリイソシアネート化合物との反応が促進され、成形時のキュアー性が向上する。上記範囲の上限値以下であると、硬質フォームの脆性が抑制され、硬質フォームの強度が良好となる。

#### 【 0 0 9 2 】

ポリオール組成物 ( P b ) におけるポリオール ( B b ) の含有量は、20 ~ 70 質量% が好ましく、25 ~ 65 質量% がより好ましく、30 ~ 60 質量% が特に好ましい。ポリオール ( B b ) の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、ポリオール組成物 ( P b ) と、ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) との相溶性が向上し、ポリオールシステム液の分離が抑制される。また、成形時のキュアー性も良好となる。上記範囲の上限値以下であると、ポリオールシステム液の分離が抑制される。

#### 【 0 0 9 3 】

##### [ ポリオール ( C b ) ]

ポリオール ( C b ) は、芳香族アミン ( マンニヒ縮合物を除く ) を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。ポリオール ( C b ) は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 9 4 】

開始剤である芳香族アミンとしては、活性水素原子数が 4 ~ 12 の、芳香環を有するア

10

20

30

40

50

ミン類を用いることが好ましい。その具体例としては、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

これらの開始剤のうち低い熱伝導率が得られる点から、トリレンジアミンが特に好ましい。トリレンジアミンはo-トリレンジアミンでもよく、m-トリレンジアミンでもよい。

#### 【0095】

ポリオール(Cb)の製造に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が例示できる。少なくともエチレンオキシドを含むことが好ましく、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの併用が好ましい。エチレンオキシドとプロピレンオキシドは、混合してから反応させても、順次反応させてもよい。

10

ポリオール(Cb)の製造に用いるアルキレンオキシドの全量中における、エチレンオキシドの含有量(全EO含有量)は0~60質量%が好ましく、0~45質量%がより好ましく、0~30質量%が特に好ましい。該全EO含有量が上記範囲の上限値以下であると、適度な反応性を有するため成形性が良好となる。

#### 【0096】

ポリオール(Cb)の水酸基数は4~12が好ましく、4~10がより好ましく、4~8が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの強度が良好となり、硬質フォームの収縮が抑制される。上記範囲の上限値以下であると、発泡、成形時の流動性が良好となる。

20

ポリオール(Cb)の水酸基価は100~800mg KOH/gが好ましく、200~600mg KOH/gがより好ましく、300~500mg KOH/gが特に好ましい。ポリオール(Cb)の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの独泡率が向上して良好な熱伝導率が得られる。上記範囲の上限値以下であると、硬質フォームの脆性が抑制されて硬質フォームの強度が向上する。

#### 【0097】

ポリオール組成物(Pb)におけるポリオール(Cb)の含有量は、20~60質量%が好ましく、30~55質量%がより好ましく、30~50質量%が特に好ましい。ポリオール(Cb)の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、熱伝導率が良好となる。上記範囲の上限値以下であると、ポリオールシステム液の粘度上昇が抑制され取り扱いが容易で、かつ硬質フォームの発泡・成形時の流動性が良好となる。

30

#### 【0098】

##### [ポリマー分散ポリオール(Wb)]

ポリオール組成物(Pb)は、ポリマー粒子を含有する。具体的には、ベースポリオール(Wb')中にポリマー粒子が分散しているポリマー分散ポリオール(Wb)を調製し、該ポリマー分散ポリオール(Wb)をポリオール組成物(Pb)に含有させることが好ましい。

ポリオール組成物(Pb)中にポリマー粒子を存在させることにより、硬質フォームの収縮を抑制して、寸法安定性を向上させることができる。この効果は、より低密度の硬質フォームを製造する際に、特に有用である。ポリマー分散ポリオール(Wb)は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

40

#### 【0099】

ポリオール組成物(Pb)全体におけるポリマー粒子の含有量は0.002~30質量%が好ましく、0.02~20質量%がより好ましく、0.5~10質量%が特に好ましい。上記範囲内であると、断熱性能を維持しながら、得られる硬質フォームの収縮を効果的に抑制できる。また、常温の貯蔵安定性および高温の貯蔵安定性が良好となる。

本発明Cにおけるポリマー分散ポリオール(Wb)については好ましい態様を含め、発明Aにおけるポリマー分散ポリオール(Wa)と同様である。

本発明Cにおけるポリマー分散ポリオール(Wb)の製造におけるベースポリオール(Wb')については好ましい態様を含め、発明Aにおけるベースポリオール(Wa')と

50

同様である。またベースポリオール (W b') は、前記ポリオール (A b) ~ (C b) のいずれかと同じであってもよい。

【0100】

[その他のポリオール (E b)]

ポリオール組成物 (P b) に、ポリオール (A b)、ポリオール (B b)、ポリオール (C b)、またはポリマー分散ポリオール (W b) のいずれにも属さない、その他のポリオール (E b) を含有させてもよい。

その他のポリオール (E b) としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール等が例示できる。ポリオール (E b) の水酸基価は 200 ~ 800 mg KOH / g が好ましく、200 ~ 600 mg KOH / g がより好ましく、200 ~ 500 mg KOH / g が特に好ましい。

10

ポリオール組成物 (P b) におけるポリオール (E b) の含有量は 80 質量% 以下が好ましく、50 質量% 以下がより好ましく、25 質量% 以下がさらに好ましく、20 質量% 以下が特に好ましい。

【0101】

<ポリオール組成物 (P b)>

ポリオール組成物 (P b) は、ポリオール (A b) とポリマー粒子を含み、さらにポリオール (B b)、ポリオール (C b) から選ばれる 1 種以上を含むことが好ましい。任意にその他ポリオール (E b) を含んでもよい。また、ポリマー粒子はポリマー分散ポリオール (W b) 由来であることが好ましい。

20

ポリオール組成物 (P b) 全体としての平均水酸基数は 2 ~ 8 であり、2.5 ~ 7.5 が好ましい。該平均水酸基数が上記範囲であると、硬質フォームの圧縮強度が向上し、収縮も抑制できるため寸法安定性が良好となる。

ポリオール組成物 (P b) 全体としての平均水酸基価は 100 ~ 800 mg KOH / g であり、200 ~ 700 mg KOH / g が好ましく、200 ~ 600 mg KOH / g が特に好ましい。該平均水酸基価が上記範囲であると、発泡、成形時の急激な増粘挙動が抑制され、流動性、成形性が良好となる。

【0102】

本発明 B において、ポリオール組成物 (P b) の全部がポリオール (A b) およびポリマー粒子であってもよい。

30

後述のウレタン処方硬質ポリウレタンフォームを製造する場合の好ましい組み合わせを以下に示す。

(組み合わせ 2) ポリオール組成物 (P b) が、ポリオール (A b) の 5 ~ 80 質量と、ポリオール (B b) の 20 ~ 70 質量% と、ポリオール (C b) の 10 ~ 60 質量% と、ポリオール (E b) の 0 ~ 25 質量% と、ポリオール (W b) とからなり、ポリマー粒子の含有量が 0.002 ~ 10 質量% である。

【0103】

(組み合わせ 3)

ポリオール組成物 (P b) が、  
 ポリオール (A b) の 5 ~ 60 質量と、  
 ポリオール (B b) の 20 ~ 65 質量% と、  
 ポリオール (C b) の 20 ~ 55 質量% と、  
 ポリオール (E b) の 0 ~ 25 質量% と、  
 ポリオール (W b) とからなり、  
 ポリマー粒子の含有量が 0.01 ~ 10 質量% である。

40

(組み合わせ 4)

ポリオール組成物 (P b) が、  
 ポリオール (A b) の 5 ~ 50 質量と、  
 ポリオール (B b) の 20 ~ 60 質量% と、  
 ポリオール (C b) の 20 ~ 50 質量% と、

50

ポリオール ( E b ) の 0 ~ 25 質量 % と、  
ポリオール ( W b ) とからなり、  
ポリマー粒子の含有量が 0 . 01 ~ 7 質量 % である。

【 0104 】

後述のイソシアヌレート処方硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する場合の好ましい組み合わせを以下に示す。

( 組み合わせ 5 ) ポリオール組成物 ( P b ) が、ポリオール ( A b ) の 20 ~ 100 質量 % と、ポリオール ( E b ) の 0 ~ 80 質量 % とからなる。( 組み合わせ 6 ) ポリオール組成物 ( P b ) が、ポリオール ( A b ) の 20 ~ 100 質量 % と、ポリオール ( E b ) の 0 ~ 80 質量 % と、ポリオール ( W b ) とからなり、ポリマー粒子の含有量が 0 . 01 ~ 7 質量 % である。

10

【 0105 】

< ポリイソシアネート化合物 >

本発明 B におけるポリイソシアネート化合物は、好ましい態様を含め、本発明 A におけるポリイソシアネート化合物と同様である。

本発明 B においては、触媒としてイソシアネート基の三量化反応を促進させる触媒を主に用いるイソシアヌレート処方の場合、ポリイソシアネート化合物の使用量は、前記イソシアネート指数で 100 ~ 350 が好ましく、100 ~ 300 が特に好ましい。

【 0106 】

< 発泡剤 >

20

本発明 B における発泡剤は好ましい態様を含め、本発明 A における発泡剤と同様である。

式 ( I ) で表わされるハイドロフルオロオレフィン類は好ましい態様を含め本発明 A における式 ( I ) で表わされるハイドロフルオロオレフィン類と同様である。

< 触媒 >

本発明 B における触媒は、好ましい態様を含め本発明 A における触媒と同様である。

< 整泡剤 >

本発明 B における整泡剤は好ましい態様を含め、本発明 A における整泡剤と同様である。

。

< その他の配合剤 >

30

本発明 B におけるその他の配合剤は、好ましい態様を含め、本発明 A におけるその他の配合剤と同様である。

【 0107 】

< 本発明 B の硬質フォームの製造方法 >

本発明 B の硬質フォームの製造方法は、連続ボード成形法により、ポリオール組成物 ( P b ) とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応、発泡させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法である。

連続ボード成形法とは、連続的に供給される 2 枚の面材間に発泡原液組成物を供給して発泡させることにより、これらの面材の間に硬質フォームが挟まれた積層体を製造する方法であり、建築用途の断熱材の製造等に用いられる。建築材料としての硬質フォームは、防火性の観点から難燃性が需要である。連続ボード成形法において良好な成形性を得るには、発泡原液組成物の流し込みを良好に行うことができる流動性が要求される。

40

【 0108 】

本発明 B は、特に、ポリオール組成物 ( P b ) がマンニヒポリオールを含むため、高い難燃性が得られやすい。また連続ボード成形法に本発明 B を適用すると、流動性、キュアー性が良好であるため、成形性に優れる。

該面材の代表例としては、クラフト紙、塩化ビニル製フィルムおよびシート、鉄板、スレート板、石膏板等が挙げられる。

連続ボード成形法で得られる硬質フォームの用途の代表例としては、建築用断熱材、自動販売機等の冷凍機器用断熱材等が挙げられる。

50

## 【 0 1 0 9 】

また本発明 B は、スプレー法または注入法による硬質フォームの製造にも適用可能である。

スプレー法とは、硬質フォームをスプレーで吹き付け施工する方法である。スプレー法は、大きく分けてエアスプレー法とエアレススプレー法がある。このうち特に配合液をミキシングヘッドで混合して発泡させるエアレススプレー法が好ましい。具体的なスプレー法の方法は、発明 C における方法を用いることができる。

注入法とは、金型等の枠内に硬質フォーム原料を注入して発泡させる方法である。具体的な注入法の方法は、発明 A における方法を用いることができる。

## 【 0 1 1 0 】

本発明 B によれば、発泡剤として、ハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) を用いて、良好な特性を有する硬質フォームが得られる。

具体的に、硬質フォームにあっては、低密度化した場合にも、ポリオールシステム液の貯蔵安定性が良好であること、成形性が良好であること、寸法安定性が良好であることが望ましい。本発明 B によれば、これらの特性の全部が良好である硬質フォームを得ることができる。

また、ポリオール ( A b ) およびポリマー粒子とハイドロフルオロオレフィン類 ( I ) を組み合わせることにより、寸法安定性が良好で熱伝導率の低い、すなわち良好な断熱性能を有する硬質フォームを得ることができる。また本発明 B によれば、ポリオールシステム液の高温貯蔵安定性が良好となる。

## 【 0 1 1 1 】

< 本発明 C についての説明 >

本発明 C における「ポリオール組成物 ( P c ) 」とは、ポリイソシアネート化合物との反応に用いるポリオール ( ポリマー分散ポリオールを含む ) の全部の混合物である。

本発明 C における「ポリオールシステム液」とは、ポリイソシアネート化合物と反応させる相手の液であり、ポリオール組成物 ( P c ) のほかに発泡剤、整泡剤、触媒等、必要に応じた配合剤を含む液である。

本発明 C における「マンニヒ縮合物」とは、一般にアニリン、フェノール類等の芳香族化合物と、アルデヒド類と、アミン類とを縮合反応 ( 以下、マンニヒ縮合反応ということもある。 ) させて得られる化合物を意味する。

本発明 C における「ポリマー分散ポリオール」とは、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオール等のベースポリオール ( W c ' ) 中で、重合性不飽和結合を有するモノマーを重合させてポリマー粒子を形成することによって得られるもので、該ベースポリオール ( W c ' ) 中に該ポリマー粒子を分散させたポリオール ( W c ) である。

## 【 0 1 1 2 】

[ ポリオール ( A c ) ]

本発明 C におけるポリオール組成物 ( P c ) は、ポリオール ( A c ) を含む。

ポリオール ( A c ) は、フェノール類とアルデヒド類とアルカノールアミン類とを反応させて得られるマンニヒ縮合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール ( マンニヒポリオール ) である。該マンニヒポリオールは難燃性向上にも寄与する。

## 【 0 1 1 3 】

フェノール類は、フェノール、およびフェノールの水酸基に対して少なくとも 1 か所のオルト位に水素原子を有するフェノール誘導体からなる群から選ばれる 1 種以上である。すなわち、フェノールの水酸基に対して少なくとも 1 か所のオルト位に水素原子を有していればよく、フェノールであってもよく、フェノール誘導体であってもよい。フェノール類は 1 種でもよく、2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 1 1 4 】

フェノール誘導体としては、フェノールの水酸基に対して少なくとも 1 か所のオルト位に水素原子を有し、それ以外の、芳香環に結合した水素原子の 1 個以上が炭素数 1 ~ 1 5

10

20

30

40

50

のアルキル基で置換されたアルキルフェノールが好ましい。アルキルフェノールにおけるアルキル基の置換位置はオルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよい。アルキルフェノールの1分子中、アルキル基で置換された水素原子の数は1～4個であり、1～2個が好ましく、1個が特に好ましい。

アルキルフェノールにおけるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～10である。該アルキルフェノールとして、ノニルフェノール、クレゾールが好ましく用いられる。特にノニルフェノールは、ポリオール(Ac)とポリイソシアネート化合物との相溶性を向上させ、セル外観を向上させる点で好ましい。

#### 【0115】

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの一方または両方の混合物が用いられる。これらのうちで、ホルムアルデヒドがマンニヒ反応の反応性の点で好ましい。ホルムアルデヒドはどのような形態で使用してもよく、具体的にはホルマリン水溶液、メタノール溶液、またはパラホルムアルデヒドとして使用できる。パラホルムアルデヒドとして使用する場合は、パラホルムアルデヒドを加熱してホルムアルデヒドを生成させ、該ホルムアルデヒドを本工程の反応に用いてもよい。なお、使用量は、ホルムアルデヒド換算のモル数で計算する。

10

#### 【0116】

アルカノールアミン類は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンおよび1-アミノ-2-プロパノールからなる群から選ばれる1種以上である。これらのうちで、ジエタノールアミンが、低粘度のマンニヒポリオールが得られやすい点で好ましい。

20

開始剤として用いるマンニヒ縮合物は、上記フェノール類と、アルデヒド類と、アルカノールアミン類とをマンニヒ縮合反応させて得られる反応生成物である。該反応生成物には反応後に残存する未反応物も含まれるものとする。マンニヒ縮合反応は公知の方法で実施できる。

#### 【0117】

マンニヒ縮合反応に用いる原料において、フェノール類の1モルに対する、アルデヒド類の割合は0.3モル以上3モル以下が好ましい。該アルデヒド類の割合が上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの良好な寸法安定性が得られやすい。上限値以下であると低粘度のマンニヒポリオールを得やすくなる。また、マンニヒポリオールの粘度がより低くなりやすい点では、0.3モル以上0.9モル未満が好ましく、得られる硬質

30

フォームの強度の点からは0.9モル以上1.5モル以下がより好ましい。マンニヒ縮合反応に用いる原料において、アルデヒド類の1モルに対する、アルカノールアミン類の割合は0.7モル以上1.2モル以下が好ましい。該アルカノールアミン類の割合が上記範囲の下限値以上であると、良好な強度の硬質フォームが得られやすい。上限値以下であると良好な難燃性の硬質フォームが得られやすい。また、得られる硬質フォームの難燃性の点からは、0.7モル以上5モル以下が好ましい。低粘度のマンニヒポリオールを得る点からは、0.7モル以上5モル以下が好ましく、0.7モル以上3.5モル以下が特に好ましい。

#### 【0118】

マンニヒポリオールの製造に用いるアルキレンオキシドは、エチレンオキシド(以下、EOともいう。)、プロピレンオキシド(以下、POともいう。)、およびブチレンオキシドからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。該アルキレンオキシドがエチレンオキシドを含むことが好ましく、エチレンオキシドのみ、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの組み合わせがより好ましい。

40

EOおよび/またはPOを使用する場合、以下のいずれの方法を用いてもよい。

- (1) EOを単独で開環付加重合する方法。
- (2) POを単独で開環付加重合する方法。
- (3) POとEOの混合物を開環付加重合する方法。
- (4) 上記(1)～(3)の方法を任意に組み合わせて開環付加重合する方法。

#### 【0119】

50

開始剤に付加するアルキレンオキシドの付加量は、マンニヒ縮合反応に使用するフェノール類の1モルに対して2～30モルが好ましく、4～20モルが特に好ましい。アルキレンオキシドの付加量が上記範囲の下限値以上であると、生成するマンニヒポリオールの水酸基価および粘度が低くなりやすい。上記範囲の上限値以下であると、硬質フォームの収縮を抑えやすい。

開環付加重合反応に使用するアルキレンオキシドの全量中における、エチレンオキシドの含有量（以下、全エチレンオキシド含有量、または全EO含有量ともいう。）が10～100質量%が好ましく、20～100質量%が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であるとマンニヒポリオールの粘度が低くなりやすく、ポリオール組成物（Pc）の粘度およびポリオールシステム液の粘度を低くする上で好ましい。

10

なお、ポリオール（Ac）として、複数種のマンニヒポリオールを組み合わせる場合、上記全EO含有量は、ポリオール（Ac）全体としての値である。

#### 【0120】

開始剤の活性水素原子にアルキレンオキシドを反応させることにより、アルキレンオキシドが開環付加してオキシアルキレン基を有するポリオールが生成する。活性水素原子に1分子のアルキレンオキシドが開環付加することによりヒドロキシアルキル基が生成し、また、その水酸基に引き続きアルキレンオキシドが開環付加し、この反応が繰り返されてオキシアルキレン基の連鎖が生成する。

#### 【0121】

ポリオール（Ac）の水酸基価は100～800mg KOH/gが好ましく、200～550mg KOH/gがより好ましく、250～450mg KOH/gが特に好ましい。

20

ポリオール（Ac）の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、得られる硬質フォームの強度が確保しやすく、良好な寸法安定性が得られやすいため好ましい。一方、上記範囲の上限値以下であると、マンニヒポリオール中に存在するアルキレンオキシド由来のオキシアルキレン鎖の量が増え、マンニヒポリオールの粘度が下がりやすく好ましい。また、製造される硬質フォームの脆さが抑制され接着性が出やすい。

#### 【0122】

ポリオール組成物（Pc）におけるポリオール（Ac）の含有量は、20～100質量%であり、20～70質量%が好ましく、25～60質量%がより好ましく、30～60質量%がさらに好ましく、30～50質量%が特に好ましい。ポリオール（Ac）の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、接着性および難燃性が良好な硬質フォームが得られる。上記範囲の上限値以下であるとポリオールシステム液の粘度が高くなりすぎず取り扱いが容易である。

30

#### 【0123】

[ポリオール（Bc）]

ポリオール（Bc）は、アミン化合物（マンニヒ縮合物を除く）を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。ポリオール（Bc）はウレタン化反応の初期の活性を高める効果に寄与する。ポリオール（Bc）は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

開始剤であるアミン化合物の活性水素原子数は2～6が好ましく、3～6がより好ましく、3～4が特に好ましい。

40

#### 【0124】

開始剤であるアミン化合物としては、アルカノールアミン類（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）、アルキルアミン類（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン）等の脂肪族アミン化合物；N-アミノメチルピペラジン、N-（2-アミノエチル）ピペラジンなどの飽和環状アミン化合物；アニリン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなどの芳香族アミン化合物（マンニヒ縮合物を含まない）が挙げられる。ウレタン化反応の初期の活性を高める効果の点から、脂肪族アミン化合物または飽和環状アミン化合物が好ましい。

50

## 【 0 1 2 5 】

ポリオール（B c）の製造に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が例示できる。プロピレンオキシド単独の使用、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの併用が好ましい。併用する場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドは、混合してから反応させても、順次反応させてもよい。

## 【 0 1 2 6 】

ポリオール（B c）の水酸基数は2～6が好ましく、3～6がより好ましく、3～4が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると硬質フォームの収縮を抑制し、上限値以下であると粘度が適度な範囲となり、取り扱いが容易である。

ポリオール（B c）の水酸基価は100～800 mg KOH / g が好ましく、200～600 mg KOH / g がより好ましく、300～500 mg KOH / g が特に好ましい。ポリオール（B c）の水酸基価が上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの強度が向上し、収縮が抑制されて寸法安定性が向上する。上記範囲の上限値以下であると、粘度が高くなりすぎず取り扱いが容易である。

## 【 0 1 2 7 】

本発明Cにおいて、ポリオール（B c）は必須ではないが、ポリオール（B c）を用いる場合、ポリオール組成物（P c）におけるポリオール（B c）の含有量は、0質量%超、70質量%以下が好ましく、1～40質量%がより好ましく、3～35質量%がさらに好ましく、3～30質量%が特に好ましい。ポリオール（B c）の含有量が、上記範囲の下限値以上であると、硬質フォームの収縮が抑制されて、良好な寸法安定性が得られやすい。上記範囲の上限値以下であると硬質フォームの成形時において良好な硬化特性（キュアー性）を確保しやすい。

## 【 0 1 2 8 】

## [ ポリオール（C c） ]

ポリオール（C c）は、活性水素原子数が2～8の多価アルコールを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。ポリオール（A c）のほかにポリオール（C c）を用いることによりポリオール組成物（P c）の粘度が高くなりすぎるのを防止することができる。

ポリオール（C c）は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 1 2 9 】

開始剤である多価アルコールとしては、水、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、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等の4価アルコール；ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等の6価アルコール；シュークロース等の8価アルコールが挙げられる。

これらのうち、寸法安定性と粘度のバランスが良い点でグリセリンが好ましい。

## 【 0 1 3 0 】

ポリオール（C c）の製造に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が例示できる。プロピレンオキシド単独の使用、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの併用が好ましい。併用する場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドは、混合してから反応させても、順次反応させてもよい。

ポリオール（C c）の製造にエチレンオキシドを併用する場合、アルキレンオキシドの全量中における、エチレンオキシドの含有量（全EO含有量）は0質量%超、50質量%以下が好ましく、5～40質量%がより好ましく、10～20質量%が特に好ましい。エチレンオキシドの含有量が上記範囲の下限値以上であると反応性が良好となり、上記範囲の上限値以下であると、得られる硬質フォームの脆性が抑制される。

## 【 0 1 3 1 】

ポリオール ( C c ) の水酸基数は 2 ~ 8 であり、 2 ~ 6 がより好ましく、 2 ~ 4 が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、硬質フォームの収縮が抑制されて寸法安定性が向上する。上限値以下であると、粘度が高くなりすぎず取り扱いが容易である。

ポリオール ( C c ) の水酸基価は 1 0 0 ~ 8 0 0 m g K O H / g が好ましく、 2 0 0 ~ 7 0 0 m g K O H / g がより好ましく、 3 0 0 ~ 6 0 0 m g K O H / g が特に好ましい。ポリオール ( C c ) の水酸基価が上記範囲の下限值以上であると、硬質フォームの強度が良好となり、収縮が抑制される。上記範囲の上限値以下であると、粘度が高くなりすぎず取り扱いが容易であり、ポリイソシアネート化合物との混合性も良好となる。

## 【 0 1 3 2 】

本発明 C において、ポリオール ( C c ) は必須ではないが、ポリオール ( C c ) を用いる場合、ポリオール組成物 ( P c ) におけるポリオール ( C c ) の含有量は、 0 質量%超、 4 0 質量%以下が好ましく、 1 ~ 3 5 質量%がより好ましく、 3 ~ 3 0 質量%が特に好ましい。ポリオール ( C c ) の含有量が、上記範囲の下限值以上であると、ポリオールシステム液が低粘度化でき、良好な成形性が得られやすい。上記範囲の上限値以下であると、硬質フォームの良好な圧縮強度が得られやすい。

## 【 0 1 3 3 】

## [ ポリオール ( D c ) ]

ポリオール ( D c ) は、芳香族化合物を含むモノマー混合物を重縮合して製造されたポリエステルポリオールである。

ポリオール組成物 ( P c ) は、必要に応じてポリオール ( D c ) を含有してもよい。ポリオール ( D c ) は難燃性の向上に寄与する。

ポリオール ( D c ) は、 1 種のみを用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 1 3 4 】

ポリオール ( D c ) の製造に用いるモノマー混合物は、ジカルボン酸化合物と多価アルコールとを含み、該ジカルボン酸化合物および多価アルコールの一方または両方が、芳香環を有する化合物を含むことが好ましい。

特にポリオール ( D c ) が、芳香環を有するジカルボン酸と、芳香環を有しない多価アルコールとを重縮合反応させて得られる芳香族ポリエステルポリオールを含むことが好ましい。

芳香環を有するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等が挙げられる。耐熱性が向上する点でテレフタル酸がより好ましい。

芳香環を有しない多価アルコールとしては、エチレングリコール ( E G )、ジエチレングリコール ( D E G )、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール ( D P G )、 1 , 4 - ブタンジオール、 1 , 6 - ヘキサジオール ( 1 , 6 - H D )、ネオペンチルグリコール等のジオール化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール化合物が挙げられる。ポリオール ( D c ) の粘度を低くでき、かつ、良好な難燃性向上効果が得られやすい点で、エチレングリコールまたはジエチレングリコールがより好ましく、ジエチレングリコールが特に好ましい。

## 【 0 1 3 5 】

ポリオール ( D c ) の平均水酸基数は 2 ~ 3 が好ましく、 2 が特に好ましい。該平均水酸基数が 3 以下であると粘度を低く抑えることができ、取り扱いが容易である。

ポリオール ( D c ) の水酸基価は 1 0 0 ~ 5 0 0 m g K O H / g が好ましく、 1 5 0 ~ 3 5 0 m g K O H / g がより好ましく、 1 8 0 ~ 3 0 0 m g K O H / g が特に好ましい。ポリオール ( D c ) の水酸基価が上記範囲の下限值以上であると硬質フォームの収縮が抑制されやすく、上記範囲の上限値以下であると硬質フォームの脆性が抑制されて良好な特性が得られやすい。

本発明 C において、ポリオール ( D c ) は必須ではないが、ポリオール ( D c ) を用いる場合、ポリオール組成物 ( P c ) におけるポリオール ( D c ) の含有量は、 0 質量%超、 7 0 質量%以下が好ましく、 1 0 ~ 6 5 質量%がより好ましく、 3 0 ~ 6 0 質量%が特

10

20

30

40

50

に好ましい。ポリオール (Dc) の含有量が、上記範囲の下限值以上であると、ポリオールシステム液の粘度の低減効果が得られやすい。上記範囲の上限値以下であると、硬質フォームの収縮が抑制されやすい。

【0136】

[ポリマー分散ポリオール (Wc) ]

ポリオール組成物 (Pc) はポリマー粒子を含有する。具体的には、ベースポリオール (Wc') 中にポリマー粒子が分散しているポリマー分散ポリオール (Wc) を調製し、該ポリマー分散ポリオール (Wc) をポリオール組成物 (Pc) に含有させることが好ましい。

ポリオール組成物 (Pc) 中にポリマー粒子を存在させることにより、硬質フォームの収縮を抑制して、寸法安定性を向上させることができる。この効果は、より低密度の硬質フォームを製造する際に、特に有用である。ポリマー分散ポリオール (Wc) は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

【0137】

ポリオール組成物 (Pc) 全体におけるポリマー粒子の含有量は0.002~30質量%が好ましく、0.02~20質量%がより好ましく、0.02~10質量%が特に好ましい。上記範囲内であると、断熱性能を維持しながら、得られる硬質フォームの収縮を効果的に抑制できる。また、常温の貯蔵安定性および高温の貯蔵安定性が良好となる。

本発明Cにおけるポリマー分散ポリオール (Wc) については好ましい態様を含め、発明Aにおけるポリマー分散ポリオール (Wa) と同様である。

本発明Cにおけるポリマー分散ポリオール (Wc) の製造におけるベースポリオール (Wc') については好ましい態様を含め、発明Aにおけるベースポリオール (Wa') と同様である。またベースポリオール (Wc') は、前記ポリオール (Ac) ~ (Cc) のいずれかと同じであってもよい。

【0138】

[その他のポリオール (Ec) ]

ポリオール組成物 (Pc) に、ポリオール (Ac)、ポリオール (Bc)、ポリオール (Cc)、ポリオール (Dc)、またはポリマー分散ポリオール (Wc) のいずれにも属さない、その他のポリオール (Ec) を含有させてもよい。

その他のポリオール (Ec) としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール等が例示できる。ポリオール (Ec) の水酸基価は5~1,000mg KOH/gが好ましく、10~800mg KOH/gがより好ましく、20~700mg KOH/gが特に好ましい。

ポリオール組成物 (Pc) におけるポリオール (Ec) の含有量は30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。

【0139】

<ポリオール組成物 (Pc) >

ポリオール組成物 (Pc) は、ポリオール (Ac) と、ポリマー粒子を含み、さらにポリオール (Bc)、ポリオール (Cc)、ポリオール (Dc) から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。任意にその他ポリオール (Ec) を含んでもよい。ポリマー粒子はポリマー分散ポリオール (Wc) 由来であることが好ましい。ポリオール組成物 (Pc) 全体としての平均水酸基数は2~8であり、2.5~7.5が好ましい。該平均水酸基数が上記範囲の下限值以上であると、硬質フォームの収縮が抑制され、寸法安定性が良好になる。上限値以下であると、ポリオールシステム液の粘度が適度となり成形性が良好となる。

ポリオール組成物 (Pc) 全体としての平均水酸基価は100~800mg KOH/gであり、150~700が好ましく、200~600がより好ましい。該平均水酸基価が上記範囲の下限值以上であると、硬質フォームの収縮が抑制され、寸法安定性が良好になる。上限値以下であると、硬質フォームの脆性が抑制される。

【0140】

10

20

30

40

50

本発明Cにおいて、ポリオール組成物(Pc)の全部がポリオール(Ac)とポリマー粒子であってもよい。

ポリオール組成物(Pc)のより好ましい組成は以下の通りである。

後述のイソシアヌレート処方で硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する場合の好ましい組み合わせを以下に示す。

(組み合わせ1)ポリオール組成物(Pc)が、ポリオール(A)の30~50質量%と、ポリオール(Bc)の1~30質量%と、ポリオール(Dc)の30~70質量%と、ポリオール(Wc)とからなり、ポリマー粒子の含有量が0.02~7質量%である。

(組み合わせ2)ポリオール組成物(Pc)が、ポリオール(Ac)の30~50質量%と、ポリオール(Bc)の1~30質量%と、ポリオール(Cc)の1~30質量%と、ポリオール(Dc)の10~60質量%と、ポリオール(Wc)とからなり、ポリマー粒子の含有量が0.02~7質量%である。

#### 【0141】

後述のウレタン処方で硬質ポリウレタンフォームを製造する場合の好ましい組み合わせを以下に示す。

(組み合わせ5)ポリオール組成物(Pc)が、ポリオール(Ac)の30~70質量%と、ポリオール(Bc)の10~50質量%と、ポリオール(Cc)の5~30質量%と、ポリオール(Wc)とからなり、ポリマー粒子の含有量が0.02~7質量%である。

(組み合わせ7)ポリオール組成物(Pc)が、ポリオール(Ac)の30~60質量%と、ポリオール(Bc)の10~60質量%と、ポリオール(Cc)の5~20質量%と、ポリオール(Wc)とからなり、ポリマー粒子の含有量が0.02~7質量%である。

#### 【0142】

<ポリイソシアネート化合物>

本発明Cにおけるポリイソシアネート化合物は、好ましい態様を含め、発明Aにおけるポリイソシアネート化合物と同様である。

ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2以上有する、芳香族系、脂環族系、脂肪族系等のポリイソシアネート；これらを変性して得られる変性ポリイソシアネート等が挙げられる。

具体例としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(通称：クルードMDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)等のポリイソシアネートまたはこれらのプレポリマー型変性体、イソシアヌレート、ウレア変性体、カルボジイミド変性体等が挙げられる。このうち、クルードMDI、またはその変性体が好ましく、クルードMDIの変性体が特に好ましい。ポリイソシアネート化合物は1種でもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0143】

ポリイソシアネート化合物の使用量は、ポリオールシステム液中に存在する、ポリオール組成物(Pc)およびその他の活性水素化合物の活性水素原子の合計数に対するイソシアネート基の数の100倍で表して(以下、この100倍で表した数値を「イソシアネート指数(INDEX)」という)、50~400が好ましい。

特に、触媒としてウレタン化触媒を主に用いるウレタン処方の場合、ポリイソシアネート化合物の使用量は、前記イソシアネート指数で50~170が好ましく、70~150が特に好ましい。

また、触媒としてイソシアネート基の三量化反応を促進させる触媒を主に用いるイソシアヌレート処方の場合、ポリイソシアネート化合物の使用量は、前記イソシアネート指数で100~350が好ましく、100~300がより好ましく、100~180が特に好ましい。

#### 【0144】

<発泡剤>

本発明Cにおける発泡剤は好ましい態様を含め、発明Aにおける発泡剤と同様である。  
式(I)で表わされるハイドロフルオロオレフィン類は好ましい態様を含め前述の式(I)で表わされるハイドロフルオロオレフィン類と同様である。

<触媒>

本発明Cにおける触媒は、好ましい態様を含め、本発明Aにおける触媒と同様である。

【0145】

<整泡剤>

本発明Cにおける整泡剤は好ましい態様を含め、本発明Aにおける整泡剤と同様である

。本発明Cにおいては良好な気泡を形成するため整泡剤を用いる。整泡剤としては例えば、シリコン系整泡剤、含フッ素化合物系整泡剤が挙げられる。これらは市販品を使用できる。整泡剤の使用量は適宜選定できるが、ポリオール組成物(Pc)の100質量部に対して0.1~10質量部が好ましい。

【0146】

<その他の配合剤>

本発明Cにおけるその他の配合剤は、好ましい態様を含め、発明Aにおけるその他の配合剤と同様である。

本発明Cでは、上述したポリオール組成物(Pc)、ポリイソシアネート化合物、触媒、発泡剤、整泡剤の他に、公知の配合剤を使用できる。配合剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の充填剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤；難燃剤、可塑剤、着色剤、抗カビ剤、破泡剤、分散剤、変色防止剤等が挙げられる。その他の配合剤の使用量は適宜選定できるが、ポリオール組成物(Pc)の100質量部に対して0.1~30質量部が好ましい。

【0147】

<発明Cの硬質フォームの製造方法>

本発明Cの硬質フォームの製造方法は、ポリオール組成物(Pc)とポリイソシアネート化合物とを、発泡剤、整泡剤および触媒の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法である。

特に、硬質フォームをスプレーで吹き付け施工するスプレー法を好適に用いることができる。スプレー法は、例えばポリオールシステム液と、ポリイソシアネート化合物とをそれぞれポンプで送液し、スプレーガンから施工対象となる壁面等の基材に吹きつけながら反応させ、その基材上で発泡させて断熱材等とする方法である。スプレー法は、大きく分けてエアスプレー法とエアレススプレー法がある。このうち特に配合液をミキシングヘッドで混合して発泡させるエアレススプレー法が好ましい。

例えば、建築現場等においてはスプレー法が多く採用される。このような建築材料としての硬質フォームは、防火性の観点から難燃性が必要である。特にスプレー法を採用する場合には、施工現場での溶接火花による火災事故防止の点からも難燃性が要求される。

【0148】

本発明Cは、特に、ポリオール組成物(Pc)がマンニヒポリオールを含むため、高い難燃性が得られやすい。またスプレー法に本発明Cを適用すると、寸法安定性が良好で、難燃性も良好なスプレー法による硬質合成発泡樹脂を得ることができる。

スプレー法においては、基材上でポリオールシステム液と、ポリイソシアネート化合物とを吹き付け後に早い速度で硬化するのが、液流れしない点で好ましい。例えばライズタイムが8~25秒が好ましく、10~20秒が特に好ましい。

基材としては、ベニヤ板、合板、スレート板、石膏板等が挙げられる。

スプレー法を用いて製造できる物品としては、住宅用結露防止断熱材、冷凍倉庫断熱材等が挙げられる。

【0149】

また本発明Cは、連続ボード成形法または注入法による硬質フォームの製造にも適用可能である。

10

20

30

40

50

連続ボード成形法とは、2枚の面材間に硬質フォーム原料を供給して発泡させることにより、これらの面材の間に硬質フォームが挟まれた積層体を製造する方法であり、建築用途の断熱材の製造等に用いられる。注入法とは、金型等の枠内に硬質フォーム原料を注入して発泡させる方法である。

【0150】

本発明Cによれば、発泡剤として、ハイドロフルオロオレフィン類(I)を用いて、良好な特性を有する硬質フォームが得られる。

具体的に、硬質フォームにあつては、低密度化した場合にも、ポリオールシステム液の貯蔵安定性が良好であること、成形性が良好であること、寸法安定性が良好であることが望ましい。本発明Cによれば、これらの特性の全部が良好である硬質フォームを得ることができる。

10

また、ポリオール(Ac)およびポリマー粒子とハイドロフルオロオレフィン類(I)を組み合わせることにより、寸法安定性が良好で熱伝導率の低い(すなわち良好な断熱性能)を有する硬質フォームを得ることができる。また本発明Cによれば、ポリオールシステム液の高温貯蔵安定性が良好となる。

【実施例】

【0151】

以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

<本発明Aの実施例について>

20

ポリオールの水酸基価は、JIS K 1557(1970年版)に準拠して測定した値である。

以下の本発明Aの例で用いた各原料は以下の通りである。

[ポリオール(Aa)]

ポリオールAa1: m-トリレンジアミンにEOを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下でPO、EOの順にアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価が450mg KOH/gのポリエーテルポリオール。EOとPOの合計のうち、Eの含有量(全EO含有量)は25質量%である。また、末端のEO含有量は3質量%である。

【0152】

ポリオールAa2: m-トリレンジアミンにEOを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下でPO、EOの順にアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価が350mg KOH/gのポリエーテルポリオール。EOとPOの合計のうち、EOの含有量(全EO含有量)は25質量%である。また、末端のEO含有量は11質量%である。

30

ポリオールAa3: m-トリレンジアミンにアルキレンオキシドとしてPOのみを開環付加重合させて得られた、水酸基価350mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

ポリオールAa4: ノニルフェノール、ジエタノールアミンおよびホルムアルデヒドを1モル/2.2モル/1.5モルの比率で縮合させたマンニヒ縮合物に、アルキレンオキシドとしてPOのみを開環付加重合させて得られた、水酸基価470mg KOH/g、平均官能基数4のポリエーテルポリオール。

40

【0153】

[ポリオール(Ba)]

ポリオールBa1: ソルビトールにアルキレンオキシドとしてPOのみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が500mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

ポリオールBa2: ソルビトールにアルキレンオキシドとしてPOのみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が385mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

ポリオールBa3: シュークロースとグリセリンの混合物(質量比2:1)にアルキレンオキシドとしてPOのみを開環付加重合させて得られた、水酸基価450mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

【0154】

50

## [ ポリオール ( C a ) ]

ポリオール C a 1 : エチレンジアミンにアルキレンオキシドとして P O のみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 7 6 0 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。

ポリオール C a 2 : モノエタノールアミンにアルキレンオキシドとして P O のみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 5 0 0 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。

ポリオール C a 3 : エチレンジアミンにアルキレンオキシドとして P O を開環付加重合させ、続いて水酸化カリウム触媒存在下で E O を開環重合させて得られた、水酸基価が 4 5 0 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。E O と P O の合計のうち、E O の含有量 ( 全 E O 含有量 ) は 4 1 質量 % である。

## 【 0 1 5 5 】

10

## [ ポリオール ( D a ) ]

ポリオール D a 1 : ジエチレングリコールとテレフタル酸とを重縮合して得られた、平均水酸基数が 2、水酸基価が 2 5 0 m g K O H / g のポリエステルポリオール ( 製品名 : T e r o l 5 6 3、オキシド社製 )。

## [ その他のポリオール ( E a ) ]

ポリオール E a 1 : グリセリンにアルキレンオキシドとして P O を開環付加重合させ、水酸化カリウム触媒存在下で E O を開環付加重合させて得られた、水酸基価 5 6 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。E O と P O の合計のうち、E O の含有量 ( 全 E O 含有量 ) は 1 3 質量 % である。

## 【 0 1 5 6 】

20

ポリオール E a 2 : グリセリンにアルキレンオキシドとして P O を開環付加重合させ、水酸化カリウム触媒存在下で E O を開環付加重合させて得られた水酸基価 5 6 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。E O と P O の合計のうち、E O の含有量 ( 全 E O 含有量 ) は 2 0 質量 % である。

ポリオール E a 3 : ペンタエリスリトールにアルキレンオキシドとして P O のみを開環付加重合させて得られた、水酸基価 4 1 0 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。

ポリオール E a 4 : ジプロピレングリコールにアルキレンオキシドとして P O のみを開環付加重合させて得られた、水酸基価 4 5 0 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。

## 【 0 1 5 7 】

## [ ポリマー分散ポリオール ( W a ) ]

30

ポリマー分散ポリオール ( W a ) として、下記表 1 に示す配合で、下記製造例の方法により製造したポリマー分散ポリオール W a 1 ~ W a 6 を用いた。表 1 における配合比の単位は「質量部」である。

## [ 重合性不飽和結合を有するモノマー ]

ポリマー粒子を形成するための重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、アクリロニトリル ( A N )、酢酸ビニル ( V a c )、メタクリル酸メチル ( M M A )、前記式 ( 1 - 1 ) で表わされるポリフルオロアルキルメタクリレート ( F M A ) を用いた。

## 【 0 1 5 8 】

## [ マクロモノマー ]

マクロモノマーとして以下の 2 種を用いた。

40

・マクロモノマー M 1 : 下記のポリオール G、トリレンジイソシアネート ( 商品名 : T - 8 0、日本ポリウレタン工業社製 ) および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート ( 純正化学社製 ) を、ポリオール G / トリレンジイソシアネート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート = 1 / 1 / 1 のモル比率となるように仕込み、6 0 で 1 時間反応させた後さらに 8 0 で 6 時間反応させることで得られた、水酸基価 4 0 m g K O H / g の重合性不飽和基を有するマクロモノマー。

## 【 0 1 5 9 】

・マクロモノマー M 2 : 下記のポリオール F、トリレンジイソシアネート ( 商品名 : T - 8 0、日本ポリウレタン工業社製 ) および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート ( 純正化学社製 ) を、ポリオール F / トリレンジイソシアネート / 2 - ヒドロキシエチルメタク

50

リレート = 1 / 1 / 1 のモル比率となるように仕込み、60 で1時間反応させた後さらに80 で6時間反応させることで得られた、水酸基価 21 mg KOH / g の重合性不飽和基を有するマクロモノマー。

・上記ポリオールG：開始剤としてグリセリンを用い、該グリセリンに、EOを開環付加重合した後、POとEOとの混合物 [ PO / EO = 46.2 / 53.8 (質量比) ] を開環付加重合させた、ポリオールG中のオキシエチレン基含有量65質量%、水酸基価が48 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール。

・上記ポリオールF：開始剤としてグリセリンを用い、該グリセリンに、EOを開環付加重合した後、POとEOとの混合物 [ PO / EO = 48.0 / 52.0 (質量比) ] を開環付加重合させた、ポリオールF中のオキシエチレン基含有量60質量%、水酸基価が28 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール。

10

#### 【0160】

[ ポリイソシアネート化合物 ]

ポリイソシアネート化合物1：ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート(クルードMDI)(日本ポリウレタン工業社製、製品名：ミリオネートMR-200)。

[ 発泡剤 ]

発泡剤1：E-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-プロペン。

発泡剤2：Z-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン。

発泡剤3：水。

[ 難燃剤 ]

20

難燃剤1：トリス(1-クロロプロピル)ホスフェート(スプレスタジャパン社製、製品名：ファイロールPCF)。

[ 触媒 ]

触媒1：ペンタメチルジエチレントリアミン(東ソー社製、製品名：TOYOCAT DT)。

触媒2：N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(東ソー社製、製品名：TOYOCAT MR)。

ウレタン化触媒1：触媒1/触媒2の1/3(質量比)の混合物。

[ 整泡剤 ]

整泡剤1：シリコーン系整泡剤(東レ・ダウコーニング社製、製品名：SH-193)

30

#### 【0161】

< 製造例1 >

5L加圧反応容器に、下記ポリエーテルポリオール(X1)の300質量部、下記ポリエーテルポリオール(Y1)の150質量部、下記ポリエーテルポリオール(Y2)の300質量部、アクリロニトリルの50質量部、酢酸ビニルの200質量部、および重合開始剤として2,2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル(AMBN)の10質量部を仕込んだ後、攪拌しながら昇温を開始し、反応液を80 に保ちながら10時間反応させた。モノマーの反応率は80%以上を示した。反応終了後、110、マイナス0.10 MPa(ゲージ圧力)で2時間加熱減圧脱気して未反応モノマーを除去し、ポリマー分散ポリオール(ポリオールWa1)を得た。得られたポリマー分散ポリオールWa1の水酸基価、25 における粘度、およびWa1中のポリマー粒子の含有量を表1に示す(以下、同様。)

40

#### 【0162】

< 製造例2、3：ポリマー分散ポリオール(Wa2)、(Wa3)の製造 >

5L加圧反応槽に、表1に示したベースポリオール(Wa')の混合物のうちの70質量%を仕込み、120 に保ちながら、残りのベースポリオール(Wa')の混合物とモノマーと重合開始剤(AMBN)との混合物を攪拌しながら2時間かけてフィードし、全フィード終了後同温度下で約0.5時間攪拌を続けた。製造例2、3のいずれにおいても、モノマーの反応率は80%以上を示した。反応終了後、未反応モノマーを120、2

50

0 Paで2時間加熱減圧脱気にて除去し、ポリマー分散ポリオールWa2およびWa3を得た。

【0163】

<製造例4～6：ポリマー分散ポリオール(Wa4)、(Wa5)、(Wa6)の製造>  
5 L加圧反応槽に、表1に示した配合で、ポリオールX1、ポリオールY1、およびマクロモノマーを仕込み、120 に保ちつつ、モノマーおよび重合開始剤(AMBN)の混合物を、攪拌しながら2時間かけてフィードし、全フィード終了後、同温度下で約0.5時間攪拌を続けた。その後、未反応モノマーを減圧下、120 で3時間除去することによりポリマー分散ポリオールWa4、Wa5およびWa6を得た。

【0164】

【表1】

表1

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
ベースポリオール (Wa')	ポリオールX1	900	1,420	900	1,575	1,350	1,350
	ポリオールY1	900	830	1,125	675	900	900
	ポリオールY2	450		225			
モノマー	AN	150	400	400			187.5
	Vac	600			450	450	
	MMA		350	350			
	FMA				300	300	187.5
重合開始剤(AMBN)		30	30	30	14.2	14.2	14.2
マクロモノマー	マクロモノマーM1				28.5	28.5	
	マクロモノマーM2						28.5
ポリマー粒子の含有量 [質量%]		25	25	25	20	20	10
平均水酸基価 [mgKOH/g]		320	335	335	192	247	267
粘度 [mPa·s]		1,500	2,600	2,600	1,700	1,600	1,300
ポリマー分散ポリオールの名称		Wa1	Wa2	Wa3	Wa4	Wa5	Wa6

【0165】

ポリエーテルポリオール(X1)：グリセリンを開始剤として、水酸化カリウム触媒存在下、POとEOとをランダムに付加して得られる、水酸基価が50 mg KOH/g、オキシエチレン基含有量70質量%のポリエーテルポリオール。

ポリエーテルポリオール(Y1)：エチレンジアミンを開始剤として、POのみを付加して得られる、水酸基価が760 mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

ポリエーテルポリオール(Y2)：グリセリンを開始剤として、水酸化カリウム触媒存在下、POのみを付加して得られる、水酸基価が650 mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

ポリマー分散ポリオールの平均水酸基価は、JIS K 1557-1：2007に従って測定した。

【0166】

<例1～50>

例19、21、23、25、27、29、31、33、35、37、39、41、43、45、47、49が実施例、例1～18、20、22、24、26、28、30、32、34、36、38、40、42、44、46、48、50が比較例である。

表2、3、4、5、に示す配合で硬質フォームを製造する。表に示した配合の数値の単位は質量部である。ただしポリイソシアネート化合物の配合量はイソシアネート指数(I

10

20

30

40

50

N D E X ) で表す。表にポリオール組成物 ( P a ) の全体における平均水酸基数および平均水酸基価を示す。

まず、各ポリオール、ウレタン化触媒、整泡剤、混合発泡剤および水の所定量を混合してポリオールシステム液を調製する。ウレタン化触媒の配合量はゲルタイムが 1 0 0 秒となる量に設定した。ポリオールシステム液およびポリイソシアネート化合物の液温を、それぞれ 2 0 ℃ に調整する。

#### 【 0 1 6 7 】

##### [ 自由発泡フォームの製造 ]

上記の手順で調製した、ポリイソシアネート化合物をポリオールシステム液に投入し、日立製作所社製のボール盤に円盤型形状の攪拌翼を装着した攪拌装置を用いて、毎分 3, 0 0 0 回転の回転速度で 5 秒間攪拌・混合して発泡原液組成物を調製する。調製直後の発泡原液組成物を、ポリエチレン製の離型袋を装着した縦、横、高さ各 2 0 0 m m の木箱に素早く投入し、自由発泡フォームを得る。得られた自由発泡フォームのボックスフリー密度を下記の方法で測定する。また、発泡途中には、反応性 ( クリームタイム、ゲルタイム、タックフリータイム ) を下記の方法で測定する。結果を表 3 および 4 に示す。

10

#### 【 0 1 6 8 】

##### [ パネルフォームの製造 ]

上記自由発泡フォームの製造と同様な方法で調製した発泡原液組成物を、4 0 ℃ に温度調整した縦 4 0 0 m m × 横 8 0 0 m m × 厚さ 4 0 m m のアルミニウム製金型に有機系の離型剤を塗布した状態で、ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物との混合直後に投入する。投入量は、金型容積に対し 1 5 % の過充填となる量とする。投入後、蓋をして密閉した状態で発泡させて、1 0 分間保持し、該金型から取り出すことでパネルフォームを製造する。

20

得られたパネルフォームのパネル全密度 ( 単位 : k g / m <sup>3</sup> ) を下記の方法で測定する。また、下記の方法で各特性の評価を行う。結果を表 3 および 4 に示す。

#### 【 0 1 6 9 】

##### < 自由発泡フォームの評価方法 >

##### [ ボックスフリー密度 ]

自由発泡で得られたフォームの中央付近を 1 0 0 m m 角に切り出した試験片について、J I S A 9 5 1 1 に準拠した方法で密度 ( 単位 : k g / m <sup>3</sup> ) を測定する。

30

##### [ 反応性 ]

ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物との混合開始時刻を 0 秒とし、クリームタイム、ゲルタイムおよびタックフリータイムを測定する。

クリームタイム ( 秒 ) : ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物との混合液が泡立ちを始めるまでの時間。

ゲルタイム ( 秒 ) : ゲル化の進行に伴い、細いガラスまたは金属製の棒を発泡中の発泡原液組成物上部に軽く差した後、素早く引き抜いた時に発泡原液組成物が糸を引き始めるまでの時間。

タックフリータイム ( 秒 ) : 発泡が終了し、フォームにベトツキが無くなるまでの時間。

40

#### 【 0 1 7 0 】

##### < パネルフォームの評価方法 >

##### [ パネル全密度 ]

得られたパネルフォームの全体につき、J I S A 9 5 1 1 に準拠した方法でパネル全密度 ( 単位 : k g / m <sup>3</sup> ) を測定する。

##### [ 成形性 ]

( 1 ) 脱型後の収縮の有無 : 得られたパネルフォームを、2 0 ℃ で 3 0 時間放置した後、外観状態を観察する。下記の基準で評価する。

( 良 ) : 変形がない。良好。

( 可 ) : 収縮により部分的に変形が生じる。

50

× (不可) : 収縮により全体が潰れる。不良。

(2) セル外観 : 得られたパネルフォームの表面のうち、発泡方向 (金型の厚さ方向) に対して下側 (金型の底面側) の表面をスキン部の表面とする。パネルフォームのコア部から、横 (x) 100 mm、縦 (y) 100 mm、高さ (z) 25 mm の寸法で切り出した試験片の表面をコア部の表面とする。

スキン部およびコア部のそれぞれの表面について、セルが不均一な部分 (セルが粗くなっている部分) の有無を目視で観察し、下記の基準で評価する。

(優良) : セルが粗くなっている部分がない。セルが微細でかつ均一。

(良) : セルが粗くなっている部分がない。セルが均一。

(可) : 部分的にセルが粗くなっている。

10

× (不可) : 全体的にセルが粗くなっている。不良。

#### 【0171】

##### [寸法安定性]

寸法安定性は、ASTM D 2126 - 75 に準じた方法で測定する。金型からパネルフォームを取り出した後、雰囲気温度 25、相対湿度 50% の雰囲気下で 30 時間養生した後、パネルフォームのコア部から、横 (x) 100 mm、縦 (y) 100 mm、高さ (z) 25 mm の寸法で切り出したものを試験片として、高温寸法安定性、低温寸法安定性および湿熱寸法安定性の各試験を行う。

養生条件は以下の条件で行う。

高温寸法安定性 : 試験片を 70 の恒温槽中で 24 時間保存。

20

低温寸法安定性 : 試験片を -30 の恒温槽中で 24 時間保存。

湿熱寸法安定性 : 試験片を 70 で相対湿度 95% の雰囲気下の恒温槽中で 24 時間保存。

上記各条件での保存終了後、試験片の x、y、z の 3 方向について、保存前の寸法に対する変化した寸法の割合を寸法変化率 (単位 : %) で表す。

寸法変化率において、負の数値は収縮を意味し、絶対値が大きいことは、寸法変化が大きいことを意味する。

#### 【0172】

##### [圧縮強度]

パネルフォームの圧縮強さは、JIS A 9511 に準拠して測定した。試料片の大きさは、縦 (x)、横 (y) を各 50 mm に切出し、高さ方向 (z) は表面スキン層を切り出さずパネルフォームの厚さである 40 mm のままとし、z 方向の圧縮強度を測定する。

30

##### [熱伝導率]

パネルフォームの熱伝導率 (単位 : W/m·K) は、JIS A 9511 に準拠し、熱伝導率測定装置 (製品名 : オートラムダ HC - 074 型、英弘精機社製) を用いて、平均温度 24 で測定した。

#### 【0173】

##### [常温貯蔵安定性]

ポリオールシステム液を 20 で 1 ヶ月間保存した後、液の状態を目視で観察する。下記の基準で評価する。

40

(良) : 濁り、分離、沈殿、固化のいずれも発生せず、透明である。良好。

× (不可) : 濁り、分離、沈殿、固化のうちの 1 つ以上が発生する。不良。

##### [高温貯蔵安定性]

ポリオールシステム液を 40 で 1 ヶ月間保存した後、液の状態を目視で観察する。下記の基準で評価する。

(良) : 濁り、分離、沈殿、固化のいずれも発生せず、透明である。良好。

× (不可) : 濁り、分離、沈殿、固化のうちの 1 つ以上が発生する。不良。

×× (より不可) : 濁り、分離、沈殿、固化のうち 2 つ以上が発生する。より不良。

#### 【0174】

50

【表 2】

表 2

【 0 1 7 5 】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
ポリオール Aa1	25	25					30	30	25	25	50	50		
ポリオール Aa2			25	25	20	20					20	20		
ポリオール Aa3	25	25	10	10					10	10				
ポリオール Aa4					20	20								
ポリオール Ba1									20	20				
ポリオール Ba2			10	10			30	30						
ポリオール Ba3	5	5			45	45			10	10	10	10	50	50
ポリオール Ca1			10	10					5	5			10	10
ポリオール Ca2							10	10						
ポリオール Ca3	30	30	35	35	10	10			15	15	10	10	20	20
ポリオール Da1														
ポリオール Ea1	15	15			5	5								
ポリオール Ea2			10	10					15	15				
ポリオール Ea3							25	25			5	5	20	20
ポリオール Ea4							5	5			5	5		
ポリオール Wa1														
ポリオール Wa2														
ポリオール Wa3														
ポリオール Wa4														
ポリオール Wa5														
ポリオール Wa6														
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基数	3.6	3.6	3.8	3.8	4.2	4.2	4.5	4.5	4.2	4.2	3.9	3.9	4.2	4.2
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基価 (mgKOH/g)	381	381	418	418	419	419	421	421	414	414	433	433	483	483
ポリマー粒子の含有量 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
発泡剤1	25		25		25		25		25		25		25	
発泡剤2		30		30		30		30		30		30		30
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
難燃剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ウレタン化触媒1	1.21	1.25	1.23	1.27	1.18	1.20	1.25	1.30	1.22	1.26	1.0	1.1	1.52	1.55
硬化剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

ポリオール組成物 (Pa)

ポリオールシステム液

【表 3】

表 3

	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26
ポリオール Aa1	30		30		40		40		30		30	
ポリオール Aa2												
ポリオール Aa3												
ポリオール Aa4												
ポリオール Ba1												
ポリオール Ba2	20	20	20	20	30	30	30	30	10	10	10	10
ポリオール Ba3												
ポリオール Ca1												
ポリオール Ca2												
ポリオール Ca3	10	10	10	10	15	15	15	15	10	10	10	10
ポリオール Da1	40	40	40	40					40	40	40	40
ポリオール Ea1												
ポリオール Ea2												
ポリオール Ea3		30		30		40		40		30		30
ポリオール Ea4												
ポリオール Wa1					15	15	15	15	10	10	10	10
ポリオール Wa2												
ポリオール Wa3												
ポリオール Wa4												
ポリオール Wa5												
ポリオール Wa6												
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基数	3.5	3.5	3.5	3.5	4.3	4.3	4.3	4.3	3.2	3.2	3.2	3.2
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基価 (mgKOH/g)	362	350	362	350	419	403	419	403	356	344	356	344
ポリマー粒子の含有量 (質量%)	-	-	-	-	3.75	3.75	3.75	3.75	2.50	2.50	2.50	2.50
発泡剤1	25	25			25	25			25	25		
発泡剤2			30	30			30	30			30	30
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
難燃剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ウレタン化触媒1	1.31	1.53	1.33	1.58	1.28	1.60	1.26	1.49	1.33	1.61	1.33	1.55
整泡剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

ポリオールシステム液

ポリオール組成物 (Pa)

【 0 1 7 6 】

【 表 4 】

表 4

	例27	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38
ポリオール Aa1	50		50		50		50		50		50	
ポリオール Aa2					20		20					
ポリオール Aa3									10		10	
ポリオール Aa4												
ポリオール Ba1												
ポリオール Ba2												
ポリオール Ba3	25	25	25	25	15	15	15	15	10	10	10	10
ポリオール Ca1												
ポリオール Ca2	15	15	15	15	10	10	10	10	10	10	10	10
ポリオール Ca3												
ポリオール Da1												
ポリオール Ea1												
ポリオール Ea2												
ポリオール Ea3		50		50		70		70		60		60
ポリオール Ea4												
ポリオール Wa1												
ポリオール Wa2	10	10	10	10	5	5			20	20		
ポリオール Wa3												
ポリオール Wa4								5			20	20
ポリオール Wa5												
ポリオール Wa6												
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基数	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.0	4.0	4.0
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基価 (mgKOH/g)	439	419	439	419	424	416	417	409	417	403	399	385
ポリマー粒子の含有量 (質量%)	2.50	2.50	2.50	2.50	1.25	1.25	1.00	1.00	5.00	5.00	4.00	4.00
発泡剤1	25	25			25	25			25	25		
発泡剤2			30	30			30	30			30	30
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
難燃剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ウレタン化触媒1	1.28	1.60	1.26	1.49	1.28	1.60	1.26	1.49	1.33	1.61	1.33	1.55
整泡剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

【 0 1 7 7 】

【 表 5 】

表 5

	例39	例40	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50
ポリオール Aa1	40		40		30		30					
ポリオール Aa2	20		30						20		20	
ポリオール Aa3					30		30		30		30	
ポリオール Aa4												
ポリオール Ba1												
ポリオール Ba2												
ポリオール Ba3	10	10	10	10	5	5	5	5	1	1	1	1
ポリオール Ca1												
ポリオール Ca2	25	25	25	25	25	25	25	25	39	39	39	39
ポリオール Ca3												
ポリオール Da1												
ポリオール Ea1												
ポリオール Ea2												
ポリオール Ea3		60		60		60		60		50		50
ポリオール Ea4												
ポリオール Wa1												
ポリオール Wa2												
ポリオール Wa3												
ポリオール Wa4												
ポリオール Wa5												
ポリオール Wa6	5	5	5	5	10	10	10	10	20	20	20	20
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基数	4.0	4.0	4.4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.3	4.3	4.3	4.3
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基価 (mgKOH/g)	421	417	456	417	402	408	402	408	408	438	408	438
ポリマー粒子の含有量 (質量%)	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00
発泡剤1	25	25			25	25			25	25		
発泡剤2			30	30			30	30			30	30
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
難燃剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ウレタン化触媒1	1.28	1.60	1.26	1.49	1.28	1.60	1.26	1.49	1.33	1.61	1.33	1.55
整泡剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

ポリオール組成物 ( P a )

ポリオールシステム液

【 0 1 7 8 】

【表 6】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
反応性	クリールタイム(秒)	13	14	13	13	13	14	15	12	12	13	14	14	15
	ゲルタイム(秒)	99	100	100	100	98	101	102	97	98	98	98	104	105
	タックフリータイム(秒)	113	115	120	122	110	125	128	111	114	113	115	131	135
ポックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	24.6	25.0	24.9	24.8	25.1	25.3	25.3	25.1	24.8	25.1	25.5	25.8	26.5	26.7
	34.9	35.0	35.1	35.2	35.3	35.5	34.8	35.2	35.2	34.9	34.9	35.0	36.4	36.1
成形性	脱型直後の取縮の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	セル外觀	○	○	○	○	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	×	×
	x	-0.1	-0.3	-0.1	-0.3	0.0	0	-0.3	0.0	-0.2	-0.1	-0.3	-0.4	-0.1
寸法安定性	高温寸法安定性[%]	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	-0.2	-0.1	-0.4	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3
	z	-0.1	-0.2	-0.3	-0.4	-0.3	-0.1	-0.2	0.1	0.3	-0.1	-0.2	-0.2	-0.5
	x	0	-0.1	-0.2	-0.4	0.4	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	0	-0.1	-0.6	-0.4
	y	-0.1	-0.1	-0.1	0.3	-0.1	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.3
	z	0.4	0.4	0.1	0.3	0.8	-0.3	0.1	-0.1	0.6	0.9	0.8	0.6	1.1
	x	0.9	1.9	1.5	1.3	1.6	1.3	1.6	1.5	1.8	1.5	1.8	1.8	3.9
圧縮強さ [MPa]	y	1.8	1.5	2.0	2.2	1.3	1.4	2.2	2.1	2.2	2.1	2.4	3.3	4.1
	z	2.5	2.4	2.1	1.9	1.9	2.2	2.1	1.7	2.4	2.8	2.7	4.9	5.5
	0.131	0.133	0.122	0.131	0.136	0.133	0.121	0.123	0.125	0.122	0.132	0.133	0.087	0.083
熱伝導率 [w/m·K]	0.02033	0.02039	0.02055	0.02061	0.02088	0.02072	0.02020	0.02031	0.02041	0.02040	0.02000	0.02002	0.02238	0.02241
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
普通貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
高温貯蔵安定性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【表 6】

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

【表 7】

表 7

反応性	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26
クリームタイム(秒)	14	16	12	15	12	14	12	13	11	13	11	15
	100	103	98	105	96	101	98	101	101	104	98	103
	119	139	115	153	112	143	115	138	120	145	117	155
ボックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	24.9	25.8	25.4	25.5	24.8	25.5	25.1	25.5	24.5	26.2	25.0	26.2
	34.8	36.0	35.1	36.3	34.5	35.9	35.1	35.4	34.4	35.8	34.7	36.1
	○	×	○	×	○	△	○	△	○	△	○	△
成形性	○	×	○	×	○	△	○	△	○	△	○	△
	セル外観	×	○	×	○	△	○	△	○	△	○	△
	x	-0.2	-0.1	-0.3	-0.3	-0.6	-0.1	-0.8	-0.1	-1.0	-0.2	-0.9
寸法安定性	高温寸法安定性[%]	0.2	0.4	0.4	0.1	0.4	0.2	0.4	0.1	0.9	0.1	0.3
	低温寸法安定性[%]	-0.3	-0.3	-0.8	-0.3	-1.0	-0.4	-1.1	-0.1	-1.2	-0.4	-1.1
	湿熱寸法安定性[%]	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	-0.9	-0.2	-0.9	-0.9	-0.3	-0.3	-1.2
物性測定不可	x	0.0	-0.2	0.4	0.8	0.8	0.3	1.1	-0.1	0.1	0.2	0.5
	y	0.4	0.8	0.8	0.1	0.2	0.1	0.5	0.7	0.9	0.7	1.1
	z	2.4	1.9	2.2	1.9	2.2	2.2	1.8	2.5	2.5	1.1	3.2
圧縮強度[MPa]	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	3.5	1.9	1.5	1.9	2.2	1.6	2.5
	2.6	2.1	2.1	2.4	2.4	4.1	2.5	4.2	2.4	4.5	2.5	5.1
	0.115	0.112	0.112	0.122	0.122	0.105	0.113	0.089	0.115	0.095	0.115	0.093
熱伝導率[W/m·K]	0.02089	0.02089	0.02089	0.02146	0.02146	0.02609	0.02159	0.02477	0.02199	0.02511	0.02190	0.02479
	○	×	○	×	○	○	○	○	○	×	○	×
常温貯蔵安定性	○	×	○	×	○	○	○	○	○	×	○	×
高温貯蔵安定性	×	×	×	×	○	×	○	×	○	×	○	×

【 0 1 8 0 】

表 6 の結果より、ポリオール組成物にポリマー粒子を含まない例 1 ~ 1 8 は、ポリオールシステムの高温の貯蔵安定性が不良である。

表7の結果より、本願発明の例19、21の硬質フォームは例20、22と比べてボックスフリー密度を低くして軽量化しても、寸法安定性、成形性が良好であり、ポリオールシステムの安定性が良好であり、高温の貯蔵安定も良好である。またポリエーテルポリオールよりも収縮する傾向が強いポリエステルポリオール（ポリオール（Da））を用いた例23、25においても、例24、26と比べてフォームの収縮が抑制され、成形性、寸法安定性、圧縮強度、熱伝導率およびポリオールシステムの貯蔵安定性がいずれも向上する。

【0181】

【 表 8 】

表 8

【 0 1 8 2 】

反応性	例27	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38
クリュータイム(秒)	12	14	12	13	13	13	12	12	12	13	12	13
ゲルタイム(秒)	96	100	98	101	96	98	97	99	96	101	98	101
タックアパータイム(秒)	112	140	115	138	113	138	123	132	115	140	114	131
ポックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	25.4	25.5	25.1	25.5	24.8	25.8	25.2	25.7	25.4	25.9	25.5	25.8
パネル全密度 [kg/m <sup>2</sup> ]	35.0	35.9	35.1	35.6	34.9	35.8	35.1	35.3	35.0	35.8	35.1	35.5
成形性	脱型直後の取縮の有無											
	セル外観											
寸法安定性	x	-0.3	-0.7	-0.2	-0.8	-0.3	-0.3	-0.7	-0.3	-0.4	-0.2	-0.4
	y	0.2	0.5	0.4	0.4	0.3	0.6	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3
	z	-0.3	-1.4	-0.7	-1.2	-0.3	-0.9	-0.6	-1.0	-0.3	-1.1	-0.4
	x	-0.3	-0.7	-0.2	-0.8	-0.1	-0.6	-0.3	-0.9	-0.1	-0.8	-0.2
	y	0.4	0.6	0.3	1.1	0.3	0.7	0.4	1.0	0.4	0.8	0.3
	z	0.4	0.8	0.1	0.5	0.3	0.3	0.1	0.6	0.1	0.2	0.1
高温貯蔵安定性	x	1.9	2.0	1.5	2.2	1.8	2.1	2.2	0.9	1.1	1.2	1.3
	y	1.4	1.7	1.1	1.4	1.6	1.8	1.4	1.0	1.5	1.4	1.5
	z	1.4	1.1	1.7	2.5	1.8	2.8	2.1	2.2	1.1	1.5	1.2
常温貯蔵安定性	圧縮強度[MPa]											
	熱伝導率[W/m·K]											
高温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態											
	ポリオールシステム液の状態											

10

20

30

40

【表 9】

反応性	例89	例90	例91	例92	例93	例94	例95	例96	例97	例98	例99	例100	
クリームタイム(秒)	12	13	12	13	12	13	12	13	12	13	12	13	
ゲルタイム(秒)	96	100	98	98	95	99	98	100	96	100	98	100	
タックフリータイム(秒)	113	134	115	127	113	137	117	137	113	139	116	135	
ボックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	248	255	251	255	248	255	251	255	248	255	251	255	
パネル全密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	34.5	35.9	35.1	35.4	34.5	35.9	35.1	35.4	34.5	35.9	35.1	35.4	
成形性	脱型直後の収縮の有無	○	△	○	△	△	○	△	○	△	○	△	
	セル外觀	○	△	○	△	△	○	△	○	△	○	△	
硬質フォームの特性	高温寸法安定性[%]	x	-0.6	-0.1	-0.8	-0.3	-0.6	-0.3	-0.4	-0.5	-0.1	-0.8	
		y	0.1	0.5	0.4	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3	0.4	0.5	
		z	-0.3	-1.1	-0.5	-1.1	-0.4	-1.0	-0.4	-0.4	-1.3	-0.3	
	低温寸法安定性[%]	x	-0.1	-0.7	-0.2	-0.9	-0.1	-0.9	-0.3	0.4	-0.9	-0.2	-0.9
		y	0.5	0.8	0.3	1.1	0.4	0.7	0.2	0.7	0.8	0.3	1.1
		z	0.1	0.2	0.1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.4	0.5
湿熱寸法安定性[%]	x	1.9	2.2	2.0	2.7	1.2	2.3	1.8	2.4	2.2	2.1	2.7	
	y	2.4	3.7	2.1	2.5	2.1	3.5	1.9	2.2	3.9	2.5	1.8	
	z	2.4	4.1	2.5	4.7	1.3	4.1	1.2	4.0	4.2	1.3	4.1	
圧縮強度[MPa]	0.135	0.108	0.130	0.100	0.122	0.105	0.113	0.112	0.133	0.111	0.140	0.121	
	0.02020	0.02315	0.02044	0.02319	0.02155	0.02354	0.02153	0.02354	0.02110	0.02309	0.02122	0.02322	
常温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態												
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
高温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態												
	○	××	○	××	○	××	○	××	○	××	○	××	

表 9

【 0 1 8 3 】

表 8、9の結果より、本願発明のポリオール組成物を用いた例 27、29、31、33、35、37、39、41、43、45、47、49は、ポリオール(Aa)を用いない

比較例である例 28、30、32、34、36、38、40、42、44、46、48、50 と比べて、成形性、寸法安定性、圧縮強さ、熱伝導率およびポリオールシステムの常温貯蔵安定性がいずれも良好であり、高温の貯蔵安定性も良好である。

【0184】

<本発明 B の実施例について>

ポリオールの水酸基価は、JIS K 1557 (1970年版) に準拠して測定した値である。以下の例で用いる各原料は以下の通りである。

[ポリオール(Ab)]

ポリオール Ab 1 : ノニルフェノールの 1 モルに対し、ホルムアルデヒドの 1.5 モルおよびジエタノールアミンの 2.2 モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、PO を開環付加重合させた後、水酸化カリウム触媒存在下で、EO を開環付加重合させて得られた水酸基価が 300 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの 1 モルに対し 15.4 モルである。付加させた PO と EO との合計量に対する EO の割合 (全 EO 含有量) は 58 質量% である。

10

ポリオール Ab 2 : ノニルフェノールの 1 モルに対し、ホルムアルデヒドの 2.2 モルおよびジエタノールアミンの 2.2 モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、PO を開環付加重合させた後、水酸化カリウム触媒存在下で、EO を開環付加重合させて得られた水酸基価が 430 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの 1 モルに対し 6.3 モルである。付加させた PO と EO との合計量に対する EO の割合 (全 EO 含有量) は 23 質量% である。

20

【0185】

ポリオール Ab 3 : ノニルフェノールの 1 モルに対し、ホルムアルデヒドの 1.5 モルおよびジエタノールアミンの 2.2 モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、PO のみを開環付加重合させて得られた水酸基価が 470 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの 1 モルに対し 5.5 モルである。

ポリオール Ab 4 : アニリン 1 モルに対して、フェノール 1 モル、ホルムアルデヒド 0.6 モルおよびジエタノールアミン 2.2 モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、PO のみを開環付加重合させて得られた水酸基価が 540 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はアニリンの 1 モルに対し 6.9 モルである。

30

ポリオール Ab 5 : ノニルフェノールの 1 モルに対し、ホルムアルデヒドの 1.5 モルおよびジエタノールアミンの 2.2 モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、EO のみを開環付加重合させて得られた水酸基価が 580 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの 1 モルに対し 2.6 モルである。

【0186】

[ポリオール(Bb)]

ポリオール Bb 1 : エチレンジアミンに PO を開環付加重合させた後、水酸化カリウム触媒存在下で、EO を開環付加重合させて得られた、水酸基価が 450 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。EO と PO の合計のうち、EO の含有量 (全 EO 含有量) は 41 質量% である。

40

ポリオール Bb 2 : エチレンジアミンにアルキレンオキシドとして PO のみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 760 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。

ポリオール Bb 3 : モノエタノールアミンにアルキレンオキシドとして PO のみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 500 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。

【0187】

[ポリオール(Cb)]

ポリオール Cb 1 : m - トリレンジアミンに EO を開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下で PO、EO の順にアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水

50

酸基価が 450 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。EO と PO の合計のうち、EO の含有量（全 EO 含有量）は 25 質量% である。また、末端の EO 含有量は 3 質量% である。

ポリオール C b 2 : m - トリレンジアミンに EO を開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下で PO、EO の順にアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 350 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。EO と PO の合計のうち、EO の含有量（全 EO 含有量）は 25 質量% である。また、末端の EO 含有量は 11 質量% である。

ポリオール C b 3 : m - トリレンジアミンにアルキレンオキシドとして PO のみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 350 mg KOH / g のポリエーテルポリオールである。

10

## 【 0 1 8 8 】

[ その他のポリオール ( E b ) ]

ポリオール E b 1 : ジエチレングリコールとテレフタル酸とを重縮合して得られた、水酸基価が 250 mg KOH / g のポリエステルポリオール（オキシド社製、製品名：Terrol 563）。

## 【 0 1 8 9 】

[ ポリマー分散ポリオール ( W b ) ]

ポリオール W b 1 : 下記の製造例 1 で得られた、平均水酸基価 320 mg KOH / g のポリマー分散ポリオール。

20

ポリマー分散ポリオール ( W b ) として、下記表 1 に示す配合で、下記製造例の方法により製造したポリマー分散ポリオール W b 1 ~ W 6 を用いた。表 1 における配合比の単位は「質量部」である。[ 重合性不飽和結合を有するモノマー ]

ポリマー粒子を形成するための重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、アクリロニトリル ( AN )、酢酸ビニル ( V a c )、メタクリル酸メチル ( MMA )、前記式 ( 1 - 1 ) で表わされるポリフルオロアルキルメタクリレート ( FMA ) を用いた。

## 【 0 1 9 0 】

[ マクロモノマー ]

マクロモノマーとして以下の 2 種を用いた。

・マクロモノマー M 1 : 下記のポリオール E、トリレンジイソシアネート（商品名：T - 80、日本ポリウレタン工業社製）および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート（純正化学社製）を、ポリオール E / トリレンジイソシアネート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート = 1 / 1 / 1 のモル比率となるように仕込み、60 で 1 時間反応させた後さらに 80 で 6 時間反応させることで得られた、水酸基価 40 mg KOH / g の重合性不飽和基を有するマクロモノマー。

30

・マクロモノマー M 2 : 下記のポリオール F、トリレンジイソシアネート（商品名：T - 80、日本ポリウレタン工業社製）および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート（純正化学社製）を、ポリオール F / トリレンジイソシアネート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート = 1 / 1 / 1 のモル比率となるように仕込み、60 で 1 時間反応させた後さらに 80 で 6 時間反応させることで得られた、水酸基価 21 mg KOH / g の重合性不飽和基を有するマクロモノマー。

40

・上記ポリオール E : 開始剤としてグリセリンを用い、該グリセリンに、EO を開環付加重合した後、PO と EO との混合物 [ PO / EO = 46 . 2 / 53 . 8 ( 質量比 ) ] を開環付加重合させた、ポリオール D 中のオキシエチレン基含有量 65 質量%、水酸基価が 48 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール。

・上記ポリオール F : 開始剤としてグリセリンを用い、該グリセリンに、EO を開環付加重合した後、PO と EO との混合物 [ PO / EO = 48 . 0 / 52 . 0 ( 質量比 ) ] を開環付加重合させた、ポリオール中のオキシエチレン基含有量 60 質量%、水酸基価が 28 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール。

## 【 0 1 9 1 】

50

[ ベースポリオール ( W b ' ) ]

ベースポリオール ( W b ' ) としては、下記のポリオール X 1、Z 1、Z 2 を用いた。

( ポリオール X 1 )

グリセリンを開始剤として、EO と PO とをランダムに開環付加重合させて得られた、水酸基価 50 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。付加させた PO と EO の合計量に対する EO の割合は 70 質量% である。ポリオール X 1 の全体における EO 基の含有量は 68 質量% である。( ポリオール Y 1 )

グリセリンを開始剤として、PO を開環付加重合して得られた、水酸基価 650 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。( ポリオール Y 2 )

エチレンジアミンを開始剤として、PO を開環付加重合させて得られた、水酸基価が 760 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。

10

【 0 1 9 2 】

[ 製造例 1 : ポリマー分散ポリオール ( W b 1 ) の製造 ]

5 L 加圧反応槽に、表 1 に示した配合でベースポリオール ( W b ' )、モノマー、および重合開始剤としての AMBN を全て仕込んだ後、撹拌しながら昇温を開始し、反応液を 80 に保ちながら 10 時間反応させた。モノマーの反応率は 80 % 以上を示した。反応終了後、110、20 Pa で 2 時間加熱減圧脱気して未反応モノマーを除去し、ポリマー分散ポリオール W b 1 を得た。

得られたポリマー分散ポリオール W b 1 の水酸基価、25 における粘度、および W b 1 中のポリマー粒子の含有量を表 1 に示す ( 以下、同様。 )。

20

【 0 1 9 3 】

[ 製造例 2、3 : ポリマー分散ポリオール ( W b 2 )、( W b 3 ) の製造 ]

5 L 加圧反応槽に、表 1 に示したベースポリオール ( W b ' ) の混合物のうちの 70 質量% を仕込み、120 に保ちながら、残りのベースポリオール ( W b ' ) の混合物とモノマーと重合開始剤 ( AMBN ) との混合物を撹拌しながら 2 時間かけてフィードし、全フィード終了後同温度下で約 0.5 時間撹拌を続けた。製造例 2、3 のいずれにおいても、モノマーの反応率は 80 % 以上を示した。反応終了後、未反応モノマーを 120、20 Pa で 2 時間加熱減圧脱気にて除去し、ポリマー分散ポリオール W b 2 および W b 3 を得た。

30

【 0 1 9 4 】

[ 製造例 4 ~ 6 : ポリマー分散ポリオール ( W b 4 )、( W b 5 )、( W b 6 ) の製造 ]

5 L 加圧反応槽に、表 1 に示した配合で、ポリオール X、ポリオール Y 1、およびマクロモノマーを仕込み、120 に保ちつつ、モノマーおよび重合開始剤 ( AMBN ) の混合物を、撹拌しながら 2 時間かけてフィードし、全フィード終了後、同温度下で約 0.5 時間撹拌を続けた。その後、未反応モノマーを減圧下、120 で 3 時間除去することによりポリマー分散ポリオール W b 4、W b 5 および W b 6 を得た。ポリマー分散ポリオールの平均水酸基価は、JIS K 1557 - 1 : 2007 に従って測定した。

【 0 1 9 5 】

【表 10】

表 1

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
ベースポリオール (Wb')	ポリオールX1	900	1,420	900	1,575	1,350	1,350
	ポリオールY1	900	830	1,125	675	900	900
	ポリオールY2	450		225			
モノマー	AN	150	400	400			187.5
	Vac	600			450	450	
	MMA		350	350			
	FMA				300	300	187.5
重合開始剤(AMBN)		30	30	30	14.2	14.2	14.2
マクロモノマー	マクロモノマーM1				28.5	28.5	
	マクロモノマーM2						28.5
ポリマー粒子の含有量 [質量%]		25	25	25	20	20	10
平均水酸基価 [mgKOH/g]		320	335	335	192	247	267
粘度 [mPa·s]		1,500	2,600	2,600	1,700	1,600	1,300
ポリマー分散ポリオールの名称		Wb1	Wb2	Wb3	Wb4	Wb5	Wb6

10

20

## 【0196】

## [ ポリイソシアネート化合物 ]

ポリイソシアネート化合物 1 : ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート ( クロードMDI ) ( 日本ポリウレタン工業社製、製品名 : ミリオネートMR - 200 ) 。 [ 発泡剤 ]

発泡剤 1 : E - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロ - プロペン。

発泡剤 2 : Z - 1 , 1 , 1 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン。

発泡剤 3 : 水。

30

## [ 難燃剤 ]

難燃剤 1 : トリス ( - クロロプロピル ) ホスフェート ( スプレスタジャパン社製、製品名 : ファイロールPCF ) 。

## [ 触媒 ]

触媒 1 : ペンタメチルジエチレントリアミン ( 東ソー社製、製品名 : TOYO CAT DT ) 。

触媒 2 : N , N , N ' , N ' - テトラメチルヘキサメチレンジアミン ( 東ソー社製、製品名 : TOYO CAT MR ) 。

触媒 3 : オクチル酸カリウム塩 ( 日本化学産業社製、製品名 : プキャット15G ) 。

ウレタン化触媒 1 : 触媒 1 / 触媒 2 の 1 / 3 ( 質量比 ) の混合物。

40

## [ 整泡剤 ]

整泡剤 1 : シリコーン系整泡剤 ( 東レ・ダウコーニング社製、製品名 : SH - 193 ) 。

## 【0197】

< 例 1 ~ 16、21 ~ 34 >

表 2、3、6 および 7 に示す配合で自由発泡フォームおよびパネルフォームのサンプルを製造した。表 2 および 3 はポリウレタンフォームの配合 ( ウレタン処方 )、表 6 および 7 はポリイソシアネートフォームの配合 ( イソシアネート処方 ) である。例 3 ~ 4、11 ~ 24、33 ~ 34、37 ~ 38、41 ~ 57 は実施例、例 1 ~ 2、7、8、25、26、29 ~ 32、35 ~ 36、39 ~ 40、58 ~ 59 は比較例である。

50

表に示した配合の数値の単位は質量部である。ただしポリイソシアネート化合物の配合量はイソシアネート指数 (INDEX) で表す。表にポリオール組成物 (Pb) の全体における平均水酸基数および平均水酸基価を示す。以下において、発泡方向を厚さ方向とする。

#### 【0198】

##### [発泡原液組成物の調製]

各例の配合のうち、ポリイソシアネート化合物を除く各成分の所定量をプラスチック製容器に量り取り、攪拌羽根付のミキサーを用い、毎分3,000回転で30秒間攪拌・混合し、ポリオールシステム液を調製した。該ポリオールシステム液の液温を25に保温する。

これとは別に、ポリイソシアネート化合物の所定量をプラスチック容器に量り取り、液温を20に保温する。

該ポリイソシアネート化合物を上記ポリオールシステム液に投入し、ミキサーを用いて、毎分3,000回転で5秒間攪拌・混合して発泡原液組成物を調製する。

#### 【0199】

##### [自由発泡フォームの製造]

上記手順で調製した、発泡原液組成物を調製後、直ちに、縦、横、高さ各20cmの木箱に素早く投入して、自由発泡フォームを得た。得られた自由発泡フォームのボックスフリー密度を下記の方法で測定する。また、発泡途中には、反応性(クリームタイム、ゲルタイム、タックフリータイム)を下記の方法で測定する。

#### 【0200】

##### [パネルフォームの製造]

図1はパネルフォームの製造に用いた金型1の斜視図である。該金型1はアルミニウム製の下型2と上蓋3とからなる。

下型2は、縦方向(X)の長さが800mm、横方向(Y)の長さが400mm、厚さ方向(t)の長さが40mmである直方体の、厚さ方向(t)に垂直な上面が取り除かれて上部開口部4が形成され、かつ縦方向(X)に垂直な一側面が取り除かれて側部開口部5が形成された形状である。すなわち下型2は、底面2aと、横方向(Y)に垂直な2つの側面2cと、縦方向(X)に垂直な1つの側面2bとからなる。

上蓋3は、下型2の上部開口部4を閉じる板状であり、下型2の横方向(Y)に垂直な一側面2cの上端に蝶着されている。

#### 【0201】

パネルフォームの製造においては、予め金型1を60に温度調整しておき、上記手順で発泡原液組成物を調製した後、直ちに、下型2内の投入位置6に投入する。投入量は、発泡後に金型容積(800mm×400mm×40mm)が丁度満たされた状態となる量(ジャストパック)とする。投入位置6は、縦方向(X)に垂直な側面2bの近傍における、底面2aの横方向(Y)の中央部である。投入位置6に投入された発泡原液組成物は、底面2a上を側部開口部5に向かって、縦方向(X)に沿って流れる。全量を投入した直後に、上蓋3を閉じて発泡させ、パネルフォームを製造する。なお、ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物との混合開始時刻を0秒とし、10分後に、上蓋3を開放して製品(パネルフォーム)を取り出す。

#### 【0202】

##### <自由発泡フォームの評価方法>

##### [反応性]

ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物との混合開始時刻を0秒とし、クリームタイム、ゲルタイムおよびタックフリータイムを測定する。

クリームタイム(秒):ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物との混合液が泡立ちを始めるまでの時間。

ゲルタイム(秒):ゲル化の進行に伴い、細いガラスまたは金属製の棒を発泡中の発泡原液組成物上部に軽く差した後、素早く引き抜いた時に発泡原液組成物が糸を引き始める

10

20

30

40

50

までの時間。

タックフリータイム（秒）：発泡が終了し、フォームにベトツキが無くなるまでの時間。

【ボックスフリー密度】

自由発泡で得られたフォームの中央付近を10cm角に切り出した試験片について、JIS A 9526に準拠した方法で密度（単位： $\text{kg}/\text{m}^3$ ）を測定する。

【0203】

<パネルフォームの評価方法>

[パネルコア密度]

上述のように製造したパネルフォームの中央部から表皮部を除いて縦横10cm、厚さ2.5cmに切り出した試験片について密度（単位： $\text{kg}/\text{m}^3$ ）を測定する。

10

[成形性]

パネルフォームで下記の項目につき観察を行い、成形性評価とする。

(1) 端部収縮の有無：パネルフォームの縦方向(X)の両端部のうち、側部開口部5側の端部（以下、流れ端部という）におけるフォーム外観を観察し、下記の基準で評価する。

（良好）：流れ端部付近に変形（収縮）がない。良好。

（可）：流れ端部が収縮により部分的に変形が生じる。

×（不可）：流れ端部が収縮により大きく収縮した。不良。

(2) セル外観：得られたパネルフォームの中央部の表面のうち、発泡方向（厚さ方向(t)）に対して下側（下型2の底面2a側）の表面のセル状態を評価する。セルが不均一な部分（セルが粗くなっている部分）の有無を目視で観察し、下記の基準で評価する。

20

（優良）：セルが粗くなっている部分がない。セルが微細でかつ均一。

（良好）：セルが粗くなっている部分がない。セルが均一。

（可）：部分的にセルが粗くなっている。

×（不可）：全体的にセルが粗くなっている。不良。

【0204】

[寸法安定性]

ASTM D 2126-75に準じた方法で、70 高温寸法安定性および-30 低温寸法安定性の2条件の評価を行う。

30

すなわち、上述のように製造したパネルフォームの中央部から縦10cm、横15cm、厚さ2.5cmにカットして得られた試験片を、高温寸法安定性は70、低温寸法安定性は-30の雰囲気下に、それぞれ24時間保存し、縦(X)方向、横(Y)方向および厚さ(t)方向について、増加した長さ(厚さ)を、保存前の長さ(厚さ)に対する寸法変化率(単位：%)で表す。寸法変化率において、負の数値は収縮を意味し；絶対値が大きいことは、寸法変化が大きいことを意味する。

【0205】

[圧縮強度]

上述のように製造したパネルフォームの中央部から縦(X)40mm、横(Y)40mm、厚さ(t)40mmに切り出した試験片について、JIS A 9511に準拠して、縦(X)方向、横(Y)方向および厚さ(t)方向の圧縮強度を測定する。

40

[熱伝導率]

JIS A 1412に準拠し、熱伝導率測定装置（英弘精機社製、製品名：オートラムダHC-074型）を用いて、平均温度20で測定する。

[難燃性]

JIS A 9511B法に準拠した方法で、フォームの燃焼性を評価した。すなわち、パネルフォームコア部を長さ150mm、幅50mm、厚さ13mmに切り出し、ブンゼンバーナでフォームの片方の端部に炎をあて、燃焼時間(秒)と燃焼距離(mm)を測定する。

【0206】

50

## [ 常温貯蔵安定性 ]

ポリオールシステム液を 20℃ で 1 ヶ月間保存した後、液の状態を目視で観察する。下記の基準で評価する。

(良好) : 濁り、分離、沈殿、固化のいずれも発生せず、透明である。

× (不可) : 濁り、分離、沈殿、固化のうち 1 つ以上が発生する。

×× (より不可) : 濁り、分離、沈殿、固化のうち 2 つ以上が発生する。より不良。

## [ 高温貯蔵安定性 ]

ポリオールシステム液を 40℃ で 1 ヶ月間保存した後、液の状態を目視で観察する。下記の基準で評価する。

(良) : 濁り、分離、沈殿、固化のいずれも発生せず、透明である。良好。

× (不可) : 濁り、分離、沈殿、固化のうち 1 つ以上が発生する。不良。

×× (より不可) : 濁り、分離、沈殿、固化のうち 2 つ以上が発生する。より不良。

【 0 2 0 7 】

【表 1 1】

表 2 - 1

		例1	例2	例3	例4	例7	例8	例11	例12	
ポリオールシステム液	ポリオール組成物 (Pb)	ポリオール Ab1								
		ポリオール Ab2	30	30	30	30			30	30
		ポリオール Ab3								
		ポリオール Ab4					45	45		
		ポリオール Ab5								
		ポリオール Bb1	10	10	7.5	7.5			9.5	7.5
		ポリオール Bb2	30	30	30	30	10	10	30	25
		ポリオール Bb3					15	15		
		ポリオール Cb1	25	25	25	25	20	20	25	20
		ポリオール Cb2								
		ポリオール Cb3	5	5	2.5	2.5	10	10	4.5	2.5
		ポリオール Eb1								
		ポリオール Wb1			5	5			1	15
		ポリオール Wb2								
		ポリオール Wb3								
		ポリオール Wb4								
		ポリオール Wb5								
		ポリオール Wb6								
		ポリオール組成物(Pb)の平均水酸基数	4.0	4.0	3.9	3.9	4.2	4.2	4.0	3.9
		ポリオール組成物(Pb)の平均水酸基価 [mgKOH/g]	532	532	528	528	519	519	531	500
		ポリマー粒子の含有量(質量%)	—	—	1.25	1.25	—	—	0.25	3.75
	発泡剤1	30		30		30		30	30	
	発泡剤2		35		35		35			
	発泡剤3	4	4	4	4	4	4	4	4	
	難燃剤1	20	20	20	20	20	20	20	20	
	ウレタン化触媒1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	120	120	120	120	120	120	120	120	

【 0 2 0 8 】

10

20

30

40

【表 1 2】

表 2 - 2

		例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24
ポリオールシステム液	ポリオール Ab1												
	ポリオール Ab2	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ポリオール Ab3												
	ポリオール Ab4												
	ポリオール Ab5												
	ポリオール Bb1	9.5	7.5	9.5	7.5	9.5	9.5	9.5	7.5	9.5	9.5	9.5	9.5
	ポリオール Bb2	30	25	30	25	30	30	30	30	30	30	30	30
	ポリオール Bb3												
	ポリオール Cb1	25	20	25	20	25	25	25	20	25	25	25	25
	ポリオール Cb2												
	ポリオール Cb3	45	25	45	25	54	54	45	25	54	45	53	45
	ポリオール Eb1												
	ポリオール Wb1												
	ポリオール Wb2	1	15										
	ポリオール Wb3			1	15								
	ポリオール Wb4					0.1	0.1	1	10				
	ポリオール Wb5									0.1	1		
	ポリオール Wb6											0.2	1
	ポリオール組成物(Pb)の平均水酸基数	4.0	3.8	4.0	3.8	4.0	4.0	4.0	3.8	4.0	4.0	4.0	4.0
	ポリオール組成物(Pb)の平均水酸基価 [mgKOH/g]	531	502	528	452	531	531	530	509	531	530	531	531
	ポリマー粒子の含有量(質量%)	0.25	3.75	0.3	3.8	0.02	0.02	0.20	2.0	0.02	0.2	0.02	0.10
	発泡剤1	30	30	30	30	30		30	30	30	30	30	30
	発泡剤2						35						
	発泡剤3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
難燃剤1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
ウレタン化触媒1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	

10

20

30

【 0 2 0 9 】

【表 13】

表 3

		例25	例26	例29	例30	
ポリオールシステム液	ポリオール組成物 (Pb)	ポリオール Ab1	10	10		
		ポリオール Ab2				
		ポリオール Ab3	10	10		
		ポリオール Ab4				
		ポリオール Ab5	10	10		
		ポリオール Bb1				
		ポリオール Bb2	30	30	30	30
		ポリオール Bb3			30	30
		ポリオール Cb1	20	20	20	20
		ポリオール Cb2			15	15
		ポリオール Cb3				
		ポリオール Eb1	20	20		
		ポリオール Wb1			5	5
		ポリオール組成物(Pb)の平均水酸基数	3.6	3.6	3.7	3.7
		ポリオール組成物(Pb)の平均水酸基価 [mgKOH/g]	503	503	537	537
	ポリマー粒子の含有量(質量%)	—	—	1.25	1.25	
		発泡剤1	30		30	
		発泡剤2		35		35
		発泡剤3	4	4	4	4
		難燃剤1	20	20	20	20
	ウレタン化触媒1	0.5	0.5	0.5	0.5	
	整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	120	120	120	120	

【 0 2 1 0 】

10

20

30

40

【表 1 4】

表 4 - 1

自由発泡		例1	例2	例3	例4	例7	例8	例11	例12	
反応性	クローズタイム[秒]	17	17	17	17	19	19	18	18	
	ゲルタイム[秒]	56	58	59	60	62	60	60	59	
	タックアライタイム[秒]	70	72	73	75	77	72	75	72	
ボックスアライ密度 [kg/m <sup>3</sup> ]		25.3	25.1	24.7	25.1	24.5	25.2	25.0	24.8	
パネルコア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]		32.8	32.4	32.3	32.5	32.6	32.1	32.7	32.3	
成形性	端部収縮の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	
	セル外観	○	○	○	○	○	○	○	○	
寸法安定性	高温寸法安定性[%]	X	0.31	0.35	0.27	0.35	0.33	0.11	0.21	
		Y	-0.28	-0.39	-0.24	-0.22	-0.33	-0.28	-0.09	-0.19
		t	-0.35	-0.47	-0.22	-0.33	0.55	0.58	-0.23	0.28
圧縮強度[MPa]	低温寸法安定性[%]	X	0.62	0.55	0.37	0.45	-0.55	-0.58	-0.05	-0.17
		Y	-0.32	-0.42	-0.29	-0.23	0.39	0.42	0.15	0.11
		t	-0.35	-0.41	-0.22	-0.27	-0.31	-0.39	-0.13	-0.24
熱伝導率[W/m・K]		0.085	0.083	0.085	0.081	0.094	0.093	0.082	0.104	
燃焼距離[mm]		Y	0.083	0.086	0.090	0.091	0.085	0.089	0.102	
燃焼時間[秒]		t	0.189	0.192	0.198	0.211	0.201	0.199	0.204	
ポリオールシステム液の状態		熱伝導率	0.0226	0.0221	0.0236	0.0233	0.0222	0.0221	0.0233	
難燃性	ポリオールシステム液の状態	燃焼距離	50	45	50	48	32	34	43	
		燃焼時間	33	30	34	32	30	36	36	
常温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	○	○	○	○	○	○	○	○	
高温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	××	××	○	○	××	××	○	○	

10

20

30

【 0 2 1 1】

【表 15】

		例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24
自由発泡	反応性												
	クリームタイム[秒]	17	18	18	18	19	19	18	18	18	17	17	18
	ゲルタイム[秒]	58	58	59	59	59	58	60	60	59	60	59	59
	タックフリータイム[秒]	72	72	75	75	74	74	73	75	73	73	74	73
	ホックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	250	253	252	253	250	253	253	22	25.3	25.1	249	250
	パネルコア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	329	330	329	329	329	330	330	32.9	32.9	32.9	33.1	33.0
成形性	端部収縮の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	セル外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
寸法安定性	高温寸法安定性[%]	X	0.32	0.34	0.26	0.17	0.25	0.29	0.34	0.31	0.24	0.12	0.31
		Y	-0.09	-0.08	-0.04	-0.35	-0.22	-0.27	-0.13	-0.24	-0.16	-0.11	-0.21
		t	-0.16	-0.26	-0.36	-0.36	-0.31	-0.26	-0.28	-0.12	-0.50	-0.34	-0.29
	低温寸法安定性[%]	X	0.31	0.36	0.24	0.25	0.16	0.34	0.36	0.26	0.34	0.36	0.26
Y		-0.35	-0.34	-0.34	-0.31	-0.24	-0.20	-0.16	-0.24	-0.36	-0.31	-0.19	-0.31
t		-0.28	-0.39	-0.28	-0.34	-0.39	-0.36	-0.34	-0.69	-0.39	-0.29	-0.30	-0.34
圧縮強度[MPa]	X	0.085	0.083	0.083	0.083	0.084	0.083	0.082	0.082	0.083	0.084	0.083	0.085
	Y	0.083	0.083	0.084	0.084	0.083	0.084	0.083	0.083	0.084	0.082	0.083	0.084
	t	0.196	0.200	0.201	0.202	0.201	0.201	0.203	0.201	0.198	0.198	0.200	0.198
難燃性	熱伝導率[W/m・K]	0.0223	0.0223	0.0222	0.0223	0.0221	0.0221	0.0223	0.0220	0.0221	0.0223	0.0225	0.0223
	燃焼距離[mm]	51	50	46	45	33	36	49	32	51	50	48	42
常温貯蔵安定性	燃焼時間[秒]	31	36	36	35	34	32	32	31	34	35	35	36
	ポリオールシステム液の状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
高温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 4-2

【 0 2 1 2 】

【表 16】

表 5

			例25	例26	例29	例30	
自由発泡	反応性	クリームタイム[秒]	16	16	22	21	
		ゲルタイム[秒]	55	56	65	63	
		タックフリータイム[秒]	70	71	80	77	
	ボックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]		24.8	25.1	25.9	25.5	
パネルフォーム	パネルコア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]		32.2	32.7	33.6	33.1	
	成形性	端部収縮の有無	○	○	×	×	
		セル外観	○	○	×	×	
	寸法安定性	高温寸法安定性[%]	X	0.58	0.55	-4.90	-5.72
			Y	-0.53	-0.49	3.18	4.10
			t	0.72	0.68	-7.12	-9.12
		低温寸法安定性[%]	X	-0.76	-0.88	-12.10	-15.23
			Y	0.65	0.72	6.18	9.32
			t	-0.81	-1.01	-13.15	-14.55
	圧縮強度[MPa]	X	0.075	0.073	0.067	0.063	
		Y	0.082	0.810	0.065	0.058	
		t	0.191	0.187	0.169	0.161	
	熱伝導率[W/m・K]		0.0223	0.0222	0.0233	0.0231	
	難燃性	燃焼距離[mm]	40	40	全焼	全焼	
燃焼時間[秒]		25	27	65	63		
常温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	○	○	○	○		
高温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	××	××	××	××		

10

20

30

## 【0213】

表4-1、表4-2および表5の結果より、ウレタン処方による評価において、ポリオール(Ab)およびポリマー粒子を含む例3~4および11~24は、良好な成形性および物性を有するパネルフォームを得ることができる。ポリオールシステム液の常温貯蔵安定性、高温の貯蔵安定性も良好である。一方、ポリオール(Ab)および/またはポリマー粒子を含まない例1~2、7、8、25、26、29、30で得られたフォームは、ポリオールシステム液の高温の貯蔵安定性が不十分である。

40

## 【0214】

【表 17】

表 6

		例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38
ポリオール組成物 (Pb)	ポリオール Ab1	50	50	45	45	50	50	50	50
	ポリオール Ab3	50	50	50	50				
	ポリオール Eb1					50	50	45	45
	ポリオール Wb1			5	5			5	5
	ポリオール組成物 (Pb) の平均水酸基数	4	4	3.9	3.9	3	3	3.1	3.1
	ポリオール組成物 (Pb) の平均水酸基価 [mgKOH/g]	385	385	386	386	275	275	279	279
	ポリマー粒子の含有量 (質量%)	—	—	1.25	1.25	—	—	1.25	1.25
	発泡剤1	27		27		24		24	
	発泡剤2		30		30		27		27
	発泡剤3	1	1	1	1	1	1	1	1
ポリオールシステム液	難燃剤1	20	20	20	20	20	20	20	20
	触媒1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	触媒3	2.0	2.0	1.9	1.9	2.2	2.2	2.1	2.1
	整泡剤1	2	2	2	2	2	2	2	2
	ポリイソシアネート化合物1 (イソシアネート指数)	300	300	300	300	300	300	300	300

10

20

30

【 0 2 1 5 】

【表 18】

	例39	例40	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50	例51	例52	例53	例54	例55	例56	例57	例58	例59
ポリオールAb1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリオールAb3																					
ポリオールEb1	80	80	79	79	75	75	70	70	79	70	78	70	79.9	79.9	75	79.9	75	79.8	75	85	95
ポリオールWb1			1	1	5	5	10	10	1	10										5	5
ポリオールWb2																					
ポリオールWb3											1	10									
ポリオールWb4													0.1	0.1	5						
ポリオールWb5																0.1	5				
ポリオールWb6																	0.2	5			
ポリオール組成物(Pa)の 平均水酸基数	2.4	2.4	2.4	2.4	2.3	2.3	2.2	2.2	2.4	2.2	2.4	2.2	2.4	2.4	2.3	2.4	2.3	2.4	2.3	1.9	1.9
ポリオール組成物(Pb)の 平均水酸基数 [mgKOH/g]	260	260	261	261	264	264	267	267	261	269	261	269	260	260	257	260	260	260	261	254	254
ポリマー粒子の含有量(質量%)	—	—	0.25	0.25	1.250	1.250	2.5	2.5	0.25	2.50	0.25	2.50	0.02	0.02	1.00	0.02	1.0	0.02	0.50	—	—
発泡剤1	23		23		23		23		23	23	23	23	23		23	23	23	23	23	24	
発泡剤2		26		26		26		26						26							27
発泡剤3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
難燃剤1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
触媒1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
触媒3	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1	2.5	2.5
整泡剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ポリインシアネート化合物1 (インシアネート指数)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300

表 7

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

【表 19】

表 8

			例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38	
自由発泡	反応性	クリームタイム[秒]	10	10	11	10	10	10	11	10	
		ゲルタイム[秒]	34	35	36	35	35	36	36	35	
		タックフリータイム[秒]	55	56	55	54	59	60	63	62	
ボックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]			41.0	40.8	41.1	40.7	40.9	41.1	40.7	40.9	
パネルコア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]			48.6	48.2	48.6	48.1	48.4	48.8	48.5	48.3	
パネルフォーム	成形性	端部収縮の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	
		セル外観	○	○	○	○	○	○	○	○	
	寸法安定性	高温寸法安定性[%]	X	0.06	0.06	0	0.05	0.05	0.06	0.04	0.05
			Y	-0.12	-0.13	-0.05	-0.08	-0.04	-0.08	0	-0.03
			t	0.18	0.22	0.13	0.15	0.22	0.25	0.17	0.12
		低温寸法安定性[%]	X	-0.25	-0.23	-0.15	-0.18	-0.38	-0.45	-0.33	-0.38
			Y	-0.09	-0.15	-0.05	-0.02	-0.22	-0.26	-0.17	-0.20
			t	0.15	0.21	0.11	0.10	0.25	0.31	0.18	0.12
	圧縮強度[MPa]	X	0.195	0.197	0.203	0.207	0.179	0.183	0.184	0.185	
		Y	0.204	0.205	0.211	0.209	0.181	0.185	0.190	0.192	
t		0.280	0.284	0.272	0.269	0.255	0.259	0.249	0.240		
熱伝導率[W/m・K]			0.0229	0.0224	0.0234	0.0236	0.0225	0.0228	0.0235	0.0230	
難燃性	燃焼距離[mm]	15	15	15	15	12	13	12	11		
	燃焼時間[秒]	13	14	13	12	10	10	10	10		
常温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	○	○	○	○	○	○	○	○		
高温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	××	××	○	○	××	××	○	○		

10

20

30

【 0 2 1 7 】

【表 20】

表9

		例39	例40	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50	例51	例52	例53	例54	例55	例56	例57	例58	例59	
反応性	クリムタイム[秒]	10	10	10	10	10	10	11	10	11	10	10	10	10	11	10	10	10	10	10	12	11	
	ゲルタイム[秒]	32	32	33	32	33	32	32	32	3	33	33	32	32	32	33	33	32	32	33	33	32	32
	タックフリータイム[秒]	55	56	55	55	57	55	56	56	55	55	56	57	56	5	5	55	55	54	55	60	58	58
ポックスフリー密度 [kg/m <sup>3</sup> ]		40.3	40.8	40.5	40.6	40.9	41.1	40.5	40.3	40.8	40.3	40.8	40.8	40.8	40.3	40.8	40.1	40.8	40.3	40.8	42.0	41.7	41.7
	ハネルコア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	48.8	49.1	49.6	50.3	49.5	50.2	49.8	49.9	49.7	49.9	50.1	49.6	49.6	49.9	50.1	49.8	50.3	49.8	50.0	50.9	50.5	50.5
成形性	端部収縮の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	セル外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
寸法安定性	高温寸法安定性[%]	X	0.05	0.05	0.01	0.03	0.03	0.05	0.13	0.34	0.30	0.16	0.31	0.15	0.13	0.37	0.24	0.21	0.18	0.35	0.07	0.11	0.11
		Y	-0.03	-0.05	0.02	-0.06	0	-0.03	-0.01	-0.03	-0.16	-0.15	-0.36	-0.34	-0.17	-0.31	-0.20	-0.11	-0.28	-0.12	-0.28	-0.23	-0.28
		t	0.18	0.22	0.19	0.17	0.13	0.15	0.21	0.22	0.36	-0.23	-0.34	-0.27	-0.29	-0.25	-0.36	-0.34	-0.31	-0.26	-0.16	0.31	0.33
	低温寸法安定性[%]	X	-0.71	-0.68	-0.65	-0.37	-0.45	-0.39	-0.56	-0.34	-0.69	0.31	0.16	0.19	0.24	0.24	0.23	0.36	0.36	0.21	0.32	-5.18	-7.04
		Y	-0.25	-0.22	-0.19	-0.24	-0.10	-0.08	-0.23	-0.19	-0.21	-0.26	-0.32	-0.31	-0.11	-0.23	-0.23	-0.31	-0.16	-0.13	-0.31	-4.02	-5.31
		t	0.20	0.19	0.27	0.19	0.11	0.10	0.21	0.23	0.30	-0.34	-0.28	-0.34	-0.40	-0.26	-38.60	-0.29	-0.27	-0.39	-0.16	0.63	0.78
圧縮強度[MPa]	X	0.185	0.183	0.196	0.194	0.191	0.195	0.189	0.192	0.189	0.191	0.194	0.185	0.179	0.194	0.188	0.196	0.185	0.192	0.189	0.155	0.156	
	Y	0.188	0.179	0.194	0.198	0.195	0.188	0.185	0.193	0.196	0.193	0.196	0.193	0.194	0.194	0.185	0.185	0.185	0.196	0.193	0.152	0.155	
	t	0.247	0.245	0.235	0.237	0.237	0.231	0.239	0.246	0.238	0.250	0.246	0.237	0.239	0.246	0.246	0.243	0.231	0.246	0.243	0.204	0.211	
熱伝導率[W/m·K]		0.0237	0.0234	0.0241	0.0243	0.0242	0.0240	0.0241	0.0241	0.0242	0.0241	0.0239	0.0241	0.0239	0.0240	0.0243	0.0239	0.0241	0.0238	0.0240	0.0245	0.0243	0.0243
	総焼距離[mm]	18	20	18	17	17	18	17	18	18	17	15	18	15	15	17	16	15	16	14	14	15	15
	燃焼時間[秒]	13	15	11	12	12	12	10	11	12	10	12	11	11	10	13	12	11	11	12	12	10	11
常温貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
高温貯蔵安定性		××	××	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	××	××

ハネルフォーム

【0218】

表8および表9の結果より、イソシアヌレート処方の評価において、ポリオール(Ab)およびポリマー粒子を含む例33~34、37~38、41~57は、良好な成形性お

10

20

30

40

50

よび物性を有するパネルフォームを得ることができる。一方、ポリオール(A b)および/またはポリマー粒子を含まない例31~32、35~36、39~40、58~59で得られたフォームは、ポリオールシステム液の高温の貯蔵安定性が不十分である。

【0219】

<本発明Cの実施例について>

(実施例3)

以下に、実施例を用いて本発明Cをさらに詳しく説明するが、本発明Cはこれら実施例に限定されるものではない。ポリオールの水酸基価は、JIS K 1557(1970年版)に準拠して測定した値である。

以下の例で用いた各原料は以下の通りである。

[ポリオール(A c)]

ポリオールA c 1: ノニルフェノールの1モルに対し、ホルムアルデヒドの1.5モルおよびジエタノールアミンの2.2モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、POを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下でEOを開環付加重合させて得られた水酸基価が300mg KOH/gのポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの1モルに対し15.4モルである。付加させたPOとEOとの合計量に対するEOの割合は58質量%である。

【0220】

ポリオールA c 2: ノニルフェノールの1モルに対し、ホルムアルデヒドの0.75モルおよびジエタノールアミンの2.2モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、EOを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下でPO、EOをこの順で開環付加重合させて得られた水酸基価300mg KOH/gのポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの1モルに対し18.0モルである。付加させたPOとEOとの合計量に対するEOの割合は75質量%である。

ポリオールA c 3: ノニルフェノールの1モルに対し、ホルムアルデヒドの2.2モルおよびジエタノールアミンの2.2モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、POを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下で、EOを開環付加重合させて得られた水酸基価が430mg KOH/gのポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの1モルに対し6.3モルである。付加させたPOとEOとの合計量に対するEOの割合は23質量%である。

ポリオールA c 4: ノニルフェノールの1モルに対し、ホルムアルデヒドの1.5モルおよびジエタノールアミンの2.2モルを反応させて得られた反応生成物を開始剤として、POのみを開環付加重合させて得られた水酸基価が470mg KOH/gのポリエーテルポリオール。アルキレンオキシドの付加量はノニルフェノールの1モルに対し5.5モルである。

【0221】

[ポリオール(B c)]

ポリオールB c 1: エチレンジアミンにPOのみを開環付加重合させて得られた、水酸基価が760mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

ポリオールB c 2: モノエタノールアミンにPOのみを単独で開環付加重合させて得られた、水酸基価500mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

[ポリオール(C c)]

ポリオールC c 1: グリセリンにPOを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下でEOを開環付加重合させて得られた水酸基価が56mg KOH/gのポリエーテルポリオール。EOとPOの合計のうち、EOの含有量は13質量%である。

ポリオールC c 2: グリセリンにPOを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒存在下でEOを開環付加重合させて得られた水酸基価が56mg KOH/gのポリエーテルポリオール。EOとPOの合計のうち、EOの含有量は20質量%である。

ポリオールC c 3: グリセリンにPOのみを開環付加重合させて得られた、水酸基価400mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 2 2 】

## [ ポリオール ( D c ) ]

ポリオール D c 1 : ジエチレングリコールとテレフタル酸とを重縮合して得られた、平均水酸基数が 2、水酸基価が 250 mg KOH / g のポリエステルポリオール ( 製品名 : Terol 563、オキシド社製 )。

## [ その他のポリオール ( E c ) ]

ポリオール E c 1 : 開始剤としてビスフェノール A を用い、水酸化カリウム触媒存在下で開始剤に E O のみを開環付加重合させた、水酸基価が 150 mg KOH / g のポリエーテルポリオール。

## 【 0 2 2 3 】

## [ ポリマー分散ポリオール ( W c ) ]

ポリマー分散ポリオール ( W c ) として、下記表 1 に示す配合で、下記製造例の方法により製造したポリマー分散ポリオール W c 1 ~ W c 6 を用いた。表 1 における配合比の単位は「質量部」である。

( 重合性不飽和結合を有するモノマー )

ポリマー粒子を形成するための重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、アクリロニトリル ( AN )、酢酸ビニル ( V a c )、メタクリル酸メチル ( MMA )、前記式 ( 1 - 1 ) で表わされるポリフルオロアルキルメタクリレート ( FMA ) を用いた。

## 【 0 2 2 4 】

## ( マクロモノマー )

マクロモノマーとして以下の 2 種を用いた。

・マクロモノマー M 1 : 下記のポリオール G、トリレンジイソシアネート ( 商品名 : T - 80、日本ポリウレタン工業社製 ) および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート ( 純正化学社製 ) を、ポリオール G / トリレンジイソシアネート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート = 1 / 1 / 1 のモル比率となるように仕込み、60 で 1 時間反応させた後さらに 80 で 6 時間反応させることで得られた、水酸基価 40 mg KOH / g の重合性不飽和基を有するマクロモノマー。

## 【 0 2 2 5 】

・マクロモノマー M 2 : 下記のポリオール F、トリレンジイソシアネート ( 商品名 : T - 80、日本ポリウレタン工業社製 ) および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート ( 純正化学社製 ) を、ポリオール F / トリレンジイソシアネート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート = 1 / 1 / 1 のモル比率となるように仕込み、60 で 1 時間反応させた後さらに 80 で 6 時間反応させることで得られた、水酸基価 21 mg KOH / g の重合性不飽和基を有するマクロモノマー。

・上記ポリオール G : 開始剤としてグリセリンを用い、該グリセリンに、E O を開環付加重合した後、P O と E O との混合物 [ P O / E O = 46.2 / 53.8 ( 質量比 ) ] を開環付加重合させた、ポリオール G 中のオキシエチレン基含有量 65 質量%、水酸基価が 48 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール。

・上記ポリオール F : 開始剤としてグリセリンを用い、該グリセリンに、E O を開環付加重合した後、P O と E O との混合物 [ P O / E O = 48.0 / 52.0 ( 質量比 ) ] を開環付加重合させた、ポリオール F 中のオキシエチレン基含有量 60 質量%、水酸基価が 28 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール。

## 【 0 2 2 6 】

## [ ポリイソシアネート化合物 ]

ポリイソシアネート化合物 1 : ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート ( クロード MDI )、( 製品名 : コロネート 1130、日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート基含有率 : 31 質量% )。

ポリイソシアネート化合物 2 : ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート ( クロード MDI )、( 製品名 : ミリオネート MR - 200、日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート基含有率 : 31 質量% ) [ 発泡剤 ]

10

20

30

40

50

発泡剤 1 : E - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロ - プロペン。

発泡剤 2 : Z - 1 , 1 , 1 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン。

発泡剤 3 : 水。

【 0 2 2 7 】

[ 触媒 ]

触媒 1 : ウレタン化触媒 ( 1 , 3 , 5 - トリス ( N , N - ジメチルアミノプロピル ) ヘキサヒドロ - S - トリアジン、製品名 : ポリキャット 4 1、エアプロダクツ社製 ) 。

触媒 2 : 第 4 級アンモニウム塩とエチレングリコールの混合物 ( 製品名 : T O Y O C A T T R X、東ソー社製 ) 。

触媒 3 : ウレタン化触媒 ( N , N , N ' , N ' , - テトラメチルヘキサメチレンジアミン、製品名 : T O Y O C A T M R、東ソー社製 ) 。

触媒 4 : ウレタン化触媒 ( トリエチレンジアミン、製品名 : T E D A - L 3 3、東ソー社製 ) 。

触媒 5 : 三量化反応促進触媒 ( オクチル酸カリウム塩、製品名 : プキャット 1 5 G、日本化学産業社製 ) 。

[ 整泡剤 ]

整泡剤 1 : シリコーン系整泡剤 ( 製品名 : S H - 1 9 3、東レ・ダウコーニング社製 )

[ 難燃剤 ]

難燃剤 1 : トリス ( - クロロプロピル ) ホスフェート ( 製品名 : ファイロール P C F、スプレスタジャパン社製 ) 。

【 0 2 2 8 】

< 製造例 1 : ポリマー分散ポリオール ( W c 1 ) の製造 >

5 L 加圧反応容器に、下記ポリエーテルポリオール ( X 1 ) の 3 0 0 質量部、下記ポリエーテルポリオール ( Y 1 ) の 1 5 0 質量部、下記ポリエーテルポリオール ( Y 2 ) の 3 0 0 質量部、アクリロニトリルの 5 0 質量部、酢酸ビニルの 2 0 0 質量部、および重合開始剤として 2 , 2 - アゾビス - 2 - メチルプロピロニトリル ( A M B N ) の 1 0 質量部を仕込んだ後、撹拌しながら昇温を開始し、反応液を 8 0 に保ちながら 1 0 時間反応させた。モノマーの反応率は 8 0 % 以上を示した。反応終了後、1 1 0、マイナス 0 . 1 0 M P a ( ゲージ圧力 ) で 2 時間加熱減圧脱気して未反応モノマーを除去し、ポリマー分散ポリオール ( ポリオール W c 1 ) を得た。

得られたポリマー分散ポリオール W c 1 の水酸基価、2 5 における粘度、および W c 1 中のポリマー粒子の含有量を表 1 に示す ( 以下、同様。 ) 。

【 0 2 2 9 】

< 製造例 2、3 : ポリマー分散ポリオール ( W c 2 )、( W c 3 ) の製造 >

5 L 加圧反応槽に、表 1 に示したベースポリオール ( W c ' ) の混合物のうちの 7 0 質量% を仕込み、1 2 0 に保ちながら、残りのベースポリオール ( W c ' ) の混合物とモノマーと重合開始剤 ( A M B N ) との混合物を撹拌しながら 2 時間かけてフィードし、全フィード終了後同温度下で約 0 . 5 時間撹拌を続けた。製造例 2、3 のいずれにおいても、モノマーの反応率は 8 0 % 以上を示した。反応終了後、未反応モノマーを 1 2 0、2 0 P a で 2 時間加熱減圧脱気にて除去し、ポリマー分散ポリオール W c 2 および W c 3 を得た。

【 0 2 3 0 】

< 製造例 4 ~ 6 : ポリマー分散ポリオール ( W c 4 )、( W c 5 )、( W c 6 ) の製造 >

5 L 加圧反応槽に、表 1 に示した配合で、ポリオール X 1、ポリオール Y 1、およびマクロモノマーを仕込み、1 2 0 に保ちつつ、モノマーおよび重合開始剤 ( A M B N ) の混合物を、撹拌しながら 2 時間かけてフィードし、全フィード終了後、同温度下で約 0 . 5 時間撹拌を続けた。その後、未反応モノマーを減圧下、1 2 0 で 3 時間除去することによりポリマー分散ポリオール W c 4、W c 5 および W c 6 を得た。

【 0 2 3 1 】

10

20

30

40

50

【表 2 1】

表 1

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
ベースポリオール (Wc')	ポリオールX1	900	1,420	900	1,575	1,350	1,350
	ポリオールY1	900	830	1,125	675	900	900
	ポリオールY2	450		225			
モノマー	アクリロニトリル	150	400	400			187.5
	酢酸ビニル	600			450	450	
	メタクリル酸メチル		350	350			
	FMA				300	300	187.5
重合開始剤(AMBN)		30	30	30	14.2	14.2	14.2
マクロモノマー	マクロモノマーM1				28.5	28.5	
	マクロモノマーM2						28.5
ポリマー粒子の含有量 [質量%]		25	25	25	20	20	10
平均水酸基価 [mgKOH/g]		320	335	335	192	247	267
粘度 [mPa*s]		1,500	2,600	2,600	1,700	1,600	1,300
ポリマー分散ポリオールの名称		Wc1	Wc2	Wc3	Wc4	Wc5	Wc6

10

20

## 【 0 2 3 2 】

ポリエーテルポリオール ( X 1 ) : グリセリンを開始剤として、水酸化カリウム触媒存在下、P O と E O とをランダムに付加して得られる、水酸基価が 5 0 m g K O H / g 、オキシエチレン基含有量 7 0 質量%のポリエーテルポリオール。

ポリエーテルポリオール ( Y 1 ) : エチレンジアミンを開始剤として、P O のみを付加して得られる、水酸基価が 7 6 0 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。

ポリエーテルポリオール ( Y 2 ) : グリセリンを開始剤として、水酸化カリウム触媒存在下、P O のみを付加して得られる、水酸基価が 6 5 0 m g K O H / g のポリエーテルポリオール。

30

ポリマー分散ポリオールの平均水酸基価は、J I S K 1 5 5 7 - 1 : 2 0 0 7 に従って測定した。

## 【 0 2 3 3 】

< 例 1 ~ 5 2 : 硬質フォームの製造および評価 >

例 1 ~ 2 、例 5 ~ 6 、9 ~ 2 4 、2 7 ~ 2 8 、3 1 ~ 4 6 、4 9 ~ 5 0 は実施例、例 3 ~ 4 、7 ~ 8 、2 1 ~ 2 2 、2 5 ~ 2 6 、4 7 ~ 4 8 、5 1 ~ 5 2 は比較例である。例 1 ~ 2 4 はポリイソシアヌレートフォームの配合 ( イソシアヌレート処方 ) 、例 2 5 ~ 5 2 はポリウレタンフォームの配合 ( ウレタン処方 ) である。

40

表 2 ~ 6 に示す配合で硬質フォームを製造した。表に示した配合の数値の単位は質量部である。ポリイソシアネート化合物の配合量はポリオールシステム液と同じ体積を用いる。ポリイソシアネート化合物は、例 1 ~ 2 4 においてはポリイソシアネート化合物 1 を用い、例 2 5 ~ 5 2 においてはポリイソシアネート化合物 2 を用いる。表にポリオール組成物 ( P c ) の全体における平均水酸基数および平均水酸基価を示す。

まず、各ポリオール、触媒、整泡剤、混合発泡剤および発泡剤 4 ( 水 ) の所定量を混合してポリオールシステム液を調製した。ポリオールシステム液およびポリイソシアネート化合物の液温を、それぞれ 1 0 〃 に調整する。

## 【 0 2 3 4 】

[ 簡易発泡試験 ]

50

上記の手順で調整した、ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物とを、それぞれ同じ体積をポリエチレン製カップ中に手早く投入し、毎分3,000回転で3秒間攪拌し、2Lカップ中で発泡させ、簡易発泡フォームを得る。得られる簡易発泡フォームのコア密度を下記の方法で測定する。また、発泡途中には、反応性（クリームタイム、ライズタイム）を下記の方法で測定する。結果を表4～6に示す。

#### 【0235】

##### [スプレー施工試験]

上記の手順で調整した、ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物とを、ガスマー社製スプレー発泡機（製品名：FF-1600）を用いて、吐出圧力70～85kg/m<sup>2</sup>、液温40、室温20の条件下で基材に吹き付け、発泡、反応させて硬質フォーム（スプレー施工フォーム）を製造する。ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物は同じ体積となるように調整する。

該基材としては、縦が600mm、横が600mm、厚さが5mmのフレキシブル板を用る。吹き付けは、厚さ1mmの下吹き層を施工した後に、一層の厚さが25～30mmとなるように2層吹き付け施工し、合計で3層積層する。

下記の方法で各特性の評価を行う。結果を表4～6に示す。

#### 【0236】

##### <簡易発泡フォームの評価方法>

##### [コア密度]

得られた簡易発泡フォームの中央部を10cm角に切出し、JIS A 9511に準拠した方法で、簡易発泡フォームのコア密度（kg/m<sup>3</sup>）を測定する。

##### [反応性]

ポリオールシステム液とポリイソシアネート化合物との混合開始時刻を0秒とし、混合液が泡立ちを始めるまでの時間をクリームタイム（秒）、混合液が発泡し始め、フォームの上昇が停止する時間をライズタイム（秒）とする。

#### 【0237】

##### <スプレー施工フォームの評価方法>

##### [密度]

スプレー施工フォームの密度を、JIS K 9511に準拠する方法で測定する。

##### [成形性（フォーム内部の状態）]

スプレー施工フォームの端部をカットし、断面の状態を確認し以下の基準で評価する。

×（不良）：フォーム内部にスコーチ等による着色や割れがあったり、セル不均一などの不良部分がある。

（良好）：フォーム内部にスコーチ等による着色や割れや、セル不均一などが無い。

#### 【0238】

##### [寸法変化率]

スプレー施工フォームのコア部から100mm×100mm×40mmの直方体に切り出したものを試験片とし、高温寸法変化率、低温寸法変化率の測定を行う。下記各条件での保存後、試験片の発泡方向に対して垂直方向について増加した長さを、保存前の長さに対する寸法変化率（％）とする。寸法変化率において、負の数値は収縮を意味し、絶対値

測定は以下の条件で行う。

高温寸法変化率：試験片を70の恒温槽中で24時間保存後に測定。

低温寸法変化率：試験片を-30の恒温槽中で24時間保存後に測定。

##### [圧縮強度]

スプレー施工フォームの圧縮強度を、JIS K 7220に準拠する方法で測定する。吹き付け方向に対して平行方向について測定する。

#### 【0239】

##### [熱伝導率]

スプレー施工フォームの熱伝導率（単位：W/m・K）は、JIS A 1412-2

10

20

30

40

50

に準拠し、熱伝導率測定装置（製品名：オートラムダHC - 074型、英弘精機社製）を用いて、平均温度20 で測定した。熱伝導率が低い方が断熱性能に優れる。

〔 燃焼試験 〕

前記スプレー施工フォームをフレキシブル板も含め、厚み20mmとなるようカットし、ISO 5660に準拠したコーンカロリメータによる試験を実施する。

ISO 5660では、難燃材料の基準である5分間の試験において、最大発熱速度（HRR）が200kW/m<sup>2</sup>以上を10秒以上継続する場合、総発熱量（THR）が8MJ/m<sup>2</sup>以上の場合、あるいは防火上有害な裏面まで貫通する亀裂および穴がある場合は不合格である。亀裂および貫通については目視による外観で評価し、亀裂および/または貫通なきものは外観評価は（良好）、判定は合格とする。亀裂および/または貫通のあるものは外観評価は×（不良）、判定は不合格とする。

10

【 0240 】

〔 常温貯蔵安定性 〕

ポリオールシステム液を20 で1ヶ月間保存した後、液の状態を目視で観察する。下記の基準で評価する。

（良好）：濁り、分離、沈殿、固化のいずれも発生せず、透明である。

×（不可）：濁り、分離、沈殿、固化のうち1つ以上が発生する。

××（より不可）：濁り、分離、沈殿、固化のうち2つ以上が発生する。より不良。

〔 高温貯蔵安定性 〕

ポリオールシステム液を40 で1ヶ月間保存した後、液の状態を目視で観察する。下記の基準で評価する。

20

（良）：濁り、分離、沈殿、固化のいずれも発生せず、透明である。良好。

×（不可）：濁り、分離、沈殿、固化のうち1つ以上が発生する。不良。

××（より不可）：濁り、分離、沈殿、固化のうち2つ以上が発生する。より不良。

【 0241 】

【表 2 2】

表 2

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
ポリオール組成物 (Pc)	ポリオール Ac1	31.5	31.5			35	35				
	ポリオール Ac2							10	10	10	10
	ポリオール Ac3					10	10	10	10	10	10
	ポリオール Ac4							10	10	10	10
	ポリオール Bc1	5	5	5	5						
	ポリオール Bc2					10	10	5	5	5	5
	ポリオール Bc3										
	ポリオール Bc4										
	ポリオール Bc5										
	ポリオール Cc1					10	10	5	5	5	5
	ポリオール Cc2			9	9						
	ポリオール Cc3			22.5	22.5						
	ポリオール Dc1	60	60	60	60	30	30	60	60	55	55
	ポリオール Dc2										
	ポリオール Ec1										
	ポリオール Wc1	3.5	3.5	3.5	3.5	5	5			5	5
	ポリオール組成物 (Pc) の平均水酸基数	2.8	2.8	2.4	2.4	3.2	3.2	2.7	2.7	2.8	2.8
	ポリオール組成物 (Pc) の平均水酸基価 [mgKOH/g]	294	294	294	294	292	292	298	298	301	301
	ポリマー粒子の含有量 (質量%)	0.875	0.875	0.875	0.875	1.25	1.25	-	-	1.25	1.25
	発泡剤1	37.5		37.5		37.5		37.5		37.5	
発泡剤2		40		40		40		40		40	
発泡剤3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
難燃剤1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
触媒1	2	2	3	3	2	2	2	2	2	2	
触媒2	2	2	3	3	2	2	2	2	2	2	
触媒3											
触媒4											
触媒5	4	4	6	6	4	4	4	4	4	4	
整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

【 0 2 4 2 】

【表 2 3】

表 3

		例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24		
ポリオールシステム液	ポリオール組成物 (Pc)	ポリオール Ac1	32.5	31.5	25.0	30.0	33.5	28.0	26.0	32.5	31.5	25.0	30.0	33.5	28.0	26.0	
		ポリオール Ac2															
		ポリオール Ac3															
		ポリオール Ac4															
		ポリオール Bc1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
		ポリオール Bc2															
		ポリオール Bc3															
		ポリオール Cc1															
		ポリオール Cc2															
		ポリオール Cc3															
		ポリオール Dc1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		ポリオール Dc2															
		ポリオール Ec1															
		ポリオール Wc1															
		ポリオール Wc2	2.5								2.5						
		ポリオール Wc3		3.5	1.0							3.5	1.0				
		ポリオール Wc4				5								5			
		ポリオール Wc5					1.5	7							1.5	7	
	ポリオール Wc6							9								9	
	ポリオール組成物(Pc)の平均水酸基数	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	
	ポリオール組成物(Pc)の平均水酸基価 [mgKOH/g]	291	294	295	288	292	289	290	291	294	295	288	292	289	290	290	
	ポリマー粒子の含有量 (質量%)	0.625	0.875	2.5	1.0	0.3	1.4	0.9	0.625	0.875	2.5	1.0	0.3	1.4	0.9	0.9	
	発泡剤1	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5									
	発泡剤2									40	40	40	40	40	40	40	
発泡剤3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
難燃剤1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
触媒1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
触媒2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
触媒3																	
触媒4																	
触媒5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		

10

20

30

【 0 2 4 3 】

【表 2 4】

表 4

		例25	例26	例27	例28	例29	例30	例31	例32	
ポリオールシステム液	ポリオール組成物 (Pc)	ポリオール Ac1	60	60	60	60	40	40	40	40
		ポリオール Ac2								
		ポリオール Ac3								
		ポリオール Ac4					20	20	20	20
		ポリオール Bc1								
		ポリオール Bc2	20	20	20	20	25	25	20	20
		ポリオール Bc3								
		ポリオール Cc1					15	15	10	10
		ポリオール Cc2								
		ポリオール Cc3	20	20	10	10				
		ポリオール Dc1								
		ポリオール Dc2								
		ポリオール Ec1								
		ポリオール Wc1			10	10			10	10
	ポリオール組成物 (Pc) の平均水酸基数	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	
	ポリオール組成物 (Pc) の平均水酸基価 [mgKOH/g]	360	360	352	352	347	347	352	352	
	ポリマー粒子の含有量 (質量%)	-	-	2.5	2.5	-	-	2.5	2.5	
発泡剤1	25		25		25		25			
発泡剤2		30		30		30		30		
発泡剤3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
難燃剤1	10	10	10	10	10	10	10	10		
触媒1	2	2	2	2	2	2	2	2		
触媒2										
触媒3	2	2	2	2	2	2	2	2		
触媒4	2	2	2	2	2	2	2	2		
触媒5										
整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		

【表 2 5】

表 5

		例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39	例40	例41	例42	例43	例44	例45	例46
ポリオール組成物 (Pc)	ポリオール Ac1	65	65	55	65	68	60	55	65	65	55	65	68	60	55
	ポリオール Ac2														
	ポリオール Ac3														
	ポリオール Ac4														
	ポリオール Bc1														
	ポリオール Bc2	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリオール Bc3														
	ポリオール Cc1														
	ポリオール Cc2														
	ポリオール Cc3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ポリオール Dc1														
	ポリオール Dc2														
	ポリオール Ec1														
	ポリオール Wc1														
	ポリオール Wc2	5							5						
	ポリオール Wc3		5	15						5	15				
	ポリオール Wc4				5							5			
	ポリオール Wc5					2	10						2	10	
	ポリオール Wc6							15							15
	ポリオール組成物 (Pc) の平均水酸基数	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
ポリオール組成物 (Pc) の平均水酸基価 [mgKOH/g]	345	351	352	345	348	345	345	345	345	351	352	345	349	345	
ポリマー粒子の含有量 (質量%)	1.25	1.25	3.75	1.0	0.4	2.0	15	1.25	1.25	3.75	1.0	0.4	2.0	15	
発泡剤1	25	25	25	25	25	25	25								
発泡剤2								30	30	30	30	30	30	30	
発泡剤3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
難燃剤1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
触媒1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
触媒2															
触媒3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
触媒4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
触媒5															
整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

【 0 2 4 5 】

10

20

30

40

【表 2 6】

表 6

		例47	例48	例49	例50	例51	例52	
ポリオールシステム液	ポリオール組成物 (Pc)	ポリオール Ac1						
		ポリオール Ac2	20	20	20	20		
		ポリオール Ac3	40	40	40	40		
		ポリオール Ac4						
		ポリオール Bc1					10	10
		ポリオール Bc2	25	25	20	20	30	30
		ポリオール Bc3						
		ポリオール Bc4						
		ポリオール Bc5						
		ポリオール Cc1	15	15	10	10		
		ポリオール Cc2						
		ポリオール Cc3					10	10
		ポリオール Dc1						
		ポリオール Dc2						
		ポリオール Ec1					40	40
		ポリオール Wc1			10	10	10	10
	ポリオール組成物(Pc)の平均水酸基数	3.6	3.6	3.6	3.6	2.7	2.7	
	ポリオール組成物(Pc)の平均水酸基価 [mgKOH/g]	365	365	370	370	358	358	
	ポリマー粒子の含有量(質量%)	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5	
		発泡剤1	25		25		25	
	発泡剤2		30		30		30	
	発泡剤3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	難燃剤1	10	10	10	10	10	10	
	触媒1	2	2	2	2	3	3	
	触媒2							
	触媒3	2	2	2	2	3	3	
	触媒4	2	2	2	2	3	3	
	触媒5							
	整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

【 0 2 4 6 】

【表 2 7】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
簡易発泡										
クリームタイム[秒]	5	4	7	7	5	4	5	5	4	5
ライスタイム[秒]	15	13	22	21	14	14	15	15	14	15
コア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	24.1	24.3	26.8	26.5	23.9	24.0	24.1	24.2	24.3	24.1
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	32.3	32.4	38.1	37.5	32.1	32.6	32.6	32.8	33.1	33
成形性 (フォーム内部の状態)	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○
高温寸法変化率[%]	-0.2	-0.1	-5.1	-4.6	-0.5	-0.3	-1.3	-1.4	-1.1	-0.8
低温寸法変化率[%]	-0.1	-0.2	-11.3	-10.9	-1.0	-0.8	-1.8	-1.5	-1.2	-0.9
圧縮強度(平行方向) [MPa]	0.161	0.155	0.119	0.121	0.153	0.154	0.152	0.151	0.153	0.150
熱伝導率[W/m・K]	0.0224	0.0225	0.0244	0.0240	0.0225	0.0222	0.0221	0.0219	0.0233	0.0236
燃 焼 試 験	コーン カロリー メーター	最大発熱速度 [kW/m <sup>2</sup> ]	155.2	156.1	193.5	188.3	169.2	170.0	173.6	170.9
		総発熱量 [MJ/m <sup>2</sup> ]	7.1	7.3	10.9	9.8	7.4	7.5	7.6	7.8
	外観	○	○	×	×	○	○	○	○	○
判定	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
常温貯蔵 安定性	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○
高温貯蔵 安定性	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
スプレー施工試験										

【表 7  
0 2 4 7】

10

20

30

40

【表 28】

		例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24
簡易発泡	クリームタイム[秒]	5	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	5
	ライズタイム[秒]	15	13	14	14	15	15	14	15	14	14	15	15	14	15
	コア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	241	243	239	240	241	242	243	241	239	240	241	242	243	241
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	32.3	32.4	32.1	32.6	32.6	32.8	33.1	33	33	32.1	32.6	32.6	32.8	33.1	33
スプレー施工試験	成形性 (フォーム内部の状態)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	高温寸法変化率[%]	-0.2	-0.5	-0.1	-0.5	-1.3	-0.3	-0.5	-0.3	-1.2	-0.3	-0.5	-1.3	-0.3	-0.8
	低温寸法変化率[%]	-0.1	-0.7	-0.2	-1.0	-1.8	-0.7	-1.0	-0.8	-0.8	-0.1	-1.0	-1.2	-0.8	-0.9
	圧縮強度(平行方向) [MPa]	0.161	0.155	0.153	0.154	0.152	0.151	0.153	0.150	0.153	0.154	0.152	0.151	0.153	0.150
	熱伝導率[W/m・K]	0.0224	0.0222	0.0225	0.0222	0.0221	0.0225	0.0224	0.0228	0.0228	0.0223	0.0226	0.0221	0.0230	0.0225
燃焼試験	最大発熱速度 [kW/m <sup>2</sup> ]	156.2	155.7	161.6	158.0	157.2	158.6	160.4	163.4	161.6	158.9	157.4	166.7	158.8	165.8
	総発熱量 [MJ/m <sup>2</sup> ]	7.7	7.8	7.6	7.8	7.6	7.7	7.8	7.8	7.6	7.8	7.8	7.5	7.8	7.6
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
常温貯蔵安定性	判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	ポリオール システム液の状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
高温貯蔵安定性	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ポリオール システム液の状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 8

【 0 2 4 8 】

10

20

30

40

【表 2 9】

表 9

		例25	例26	例27	例28	例29	例30	例31	例32	
簡易発泡	クリームタイム[秒]	4	5	5	5	4	5	5	5	
	ライズタイム[秒]	14	15	14	15	14	14	15	15	
	コア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	32.5	32.4	32.8	32.5	32.8	32.4	31.9	31.5	
スプレー施工試験	密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	42.9	42.0	43.1	42.7	43.3	42.8	42.4	41.9	
	成形性 (フォーム内部の状態)	○	○	○	○	○	○	○	○	
	高温寸法変化率[%]	-0.4	-0.5	-0.2	-0.3	-0.5	-0.8	-0.3	-0.3	
	低温寸法変化率[%]	-1.0	-1.7	-0.5	-1.0	-1.5	-1.8	-1.0	-1.2	
	圧縮強度(平行方向) [MPa]	0.168	0.165	0.171	0.169	0.166	0.169	0.163	0.160	
	熱伝導率[W/m・K]	0.0199	0.0196	0.0214	0.0210	0.0213	0.0218	0.0225	0.0229	
	常温貯蔵 安定性	ポリオール システム液の状態	○	○	○	○	○	○	○	○
	高温貯蔵 安定性	ポリオール システム液の状態	××	××	○	○	××	××	○	○

10

20

【 0 2 4 9 】

30

【表 3 0】

	例133	例134	例135	例136	例137	例138	例139	例140	例141	例142	例143	例144	例145	例146
簡易発泡														
クリームタイム[秒]	4	5	5	4	5	5	4	5	4	5	4	5	5	5
ライズタイム[秒]	14	15	15	14	14	15	14	15	15	15	14	14	15	15
コア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	32.5	32.4	32.8	32.2	31.9	32.8	32.5	32.8	32.2	31.9	32.8	32.4	31.9	31.5
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	42.9	42.0	43.1	43.0	42.8	42.4	43.2	42.8	42.2	42.7	43.3	42.8	42.4	41.9
成形性 (フォーム内部の状態)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
高温寸法変化率[%]	-0.4	-0.5	-0.2	-0.5	-0.8	-0.5	-0.5	-0.2	-0.9	-0.7	-0.5	-0.8	-0.3	-0.3
低温寸法変化率[%]	-1.0	-1.7	-0.5	-1.5	-1.8	-1.1	-1.7	-0.5	-1.5	-0.7	-1.5	-1.8	-1.0	-1.2
圧縮強度(平行方向) [MPa]	0.168	0.165	0.163	0.169	0.163	0.169	0.166	0.169	0.163	0.169	0.166	0.169	0.163	0.160
熱伝導率[W/m・K]	0.0199	0.0196	0.0225	0.0210	0.0220	0.0250	0.0213	0.0218	0.0219	0.0225	0.0213	0.0218	0.0225	0.0229
常温貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
高温貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 1 0

【 0 2 5 0】

スプレッド施工試験

10

20

30

40

【表 3 1】

表 1 1

		例47	例48	例49	例50	例51	例52	
簡易発泡	クリームタイム[秒]	4	5	5	5	7	7	
	ライズタイム[秒]	14	16	15	14	23	25	
	コア密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	31.5	31.9	32.1	32.3	36.1	36.4	
スプレー施工試験	密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	42.5	43.1	42.7	43.0	45.9	46.4	
	成形性 (フォーム内部の状態)	○	○	○	○	×	×	
	高温寸法変化率[%]	-1.5	-1.6	-0.9	-1.0	-12.8	-15.1	
	低温寸法変化率[%]	-1.8	-1.9	-1.2	-1.2	-23.2	-22.1	
	圧縮強度(平行方向) [MPa]	0.155	0.153	0.161	0.158	0.129	0.125	
	熱伝導率[W/m・K]	0.0203	0.0208	0.0211	0.0217	0.0216	0.0220	
	常温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	○	○	○	○	×	×
	高温貯蔵安定性	ポリオールシステム液の状態	××	××	○	○	×	×

## 【 0 2 5 1】

表 7、8 の結果より、ポリオール (Ac) およびポリマー粒子を含む例 1 ~ 2 および例 5 ~ 6、9 ~ 24 は、コア密度を低くして軽量化してもスプレー施工試験において良好な成形性および物性を有するポリイソシアヌレートスプレーフォームを得ることができる。またポリオールシステム液の常温の貯蔵安定性および、高温の貯蔵安定性も良好である。一方、ポリオール (Ac) およびポリマー粒子を含まない例 3 ~ 4 で得られた硬質フォームは成形性、寸法安定性、圧縮強度および難燃性が不十分である。また、ポリオールシステム液の常温の貯蔵安定性も不十分である。ポリマー粒子を含まない例 7 ~ 8 はポリオールシステム液の高温の貯蔵安定性が不十分である。

表 9、10、11 の結果より、ポリオール (Ac) およびポリマー粒子を含む例 23 ~ 24、27 ~ 46、49 ~ 50 では、熱伝導率、物性が良好なポリウレタンスプレーフォームを得ることができる。ポリオールシステム液の常温の貯蔵安定性および高温の貯蔵安定性も良好である。一方、ポリオール (Ac) およびポリマー粒子を含まない例 51、52 は成形性、寸法安定性、圧縮強度および熱伝導率が不十分である。また、ポリオールシステム液の常温の貯蔵安定性および高温の貯蔵安定性も不十分である。ポリマー粒子を含まない例 25、26、29、30、47、48 は高温の貯蔵安定性が不十分である。

なお、2011年2月2日に出願された日本特許出願2011-021030号、2011年2月2日に出願された日本特許出願2011-021031号および2011年2月2日に出願された日本特許出願2011-021032号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 【符号の説明】

## 【 0 2 5 2】

10

20

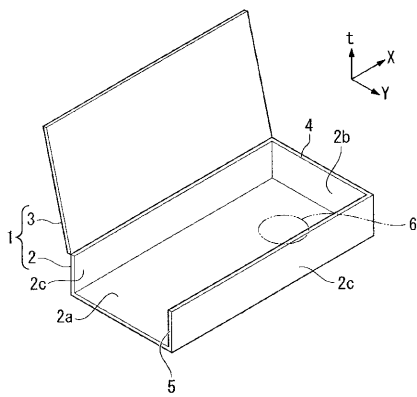
30

40

50

- 1 金型
- 2 下型
- 3 上蓋
- 4 上部開口部
- 5 側部開口部
- 6 発泡原液組成物の投入位置

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 波田野 茂夫  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 佐々木 孝之  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 国際公開第2009/048826(WO, A1)  
国際公開第2009/048802(WO, A1)  
国際公開第2009/048807(WO, A1)  
特表2009-513814(JP, A)  
特表2009-513812(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 18/00-18/87  
C08G 101:00