

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6130426号
(P6130426)

(45) 発行日 平成29年5月17日 (2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日 (2017.4.21)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 18/67 (2006.01)	C O 8 G 18/67
C O 8 G 18/76 (2006.01)	C O 8 G 18/76
C O 8 G 18/00 (2006.01)	C O 8 G 18/00 L
C O 8 G 18/42 (2006.01)	C O 8 G 18/42 O O 8

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-69621 (P2015-69621)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成27年3月30日 (2015.3.30)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-199937 (P2015-199937A)		京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の
(43) 公開日	平成27年11月12日 (2015.11.12)		1
審査請求日	平成27年12月10日 (2015.12.10)	(72) 発明者	村田 晃一
(31) 優先権主張番号	特願2014-72277 (P2014-72277)		京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
(32) 優先日	平成26年3月31日 (2014.3.31)		洋化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	審査官	久保 道弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニル重合性官能基を有さない活性水素含有化合物 (A)、有機ポリイソシアネート (B) 及びビニル重合性化合物 (Z) を、発泡剤 (C) の存在下、又は発泡剤 (C) 及び難燃剤 (D) の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、(Z) が下記一般式 (1) で示されるビニル重合性官能基を有し、分子内のビニル重合性官能基の濃度が $0.5 \sim 20$ (mmol/g) である下記 (z1) ~ (z3) からなる群より選ばれる 1 種以上のビニル重合性化合物であり、活性水素含有化合物 (A) の 70 重量 % 以上が芳香族ポリエステルジオール であり、難燃剤 (D) の量が (A) と (Z) の合計重量に基づいて 20 重量 % 未満であり、イソシアネート指数が 70 以上 300 未満であり、ビニル重合性化合物 (Z) と活性水素含有化合物 (A) との重量比 (Z) / (A) が、 $0.5 / 99.5 \sim 30 / 70$ である硬質ポリウレタンフォームの製造方法。



[一般式 (1) 中、R は、水素、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 21 のアリール基を表す。]

(z1) ポリオールの不飽和カルボン酸エステル又は不飽和アルキルエーテル

(z 2) アミンの不飽和カルボン酸アミド化物又は不飽和アルキル化物

(z 3) ポリチオールの不飽和カルボン酸チオエステル又は不飽和アルキルチオエーテル

【請求項 2】

ビニル重合性化合物 (Z) の活性水素価が 0 ~ 1 2 0 0 である請求項 1 記載の硬質ウレタンフォームの製造方法。

【請求項 3】

活性水素含有化合物 (A) の活性水素価が 5 0 ~ 1 9 0 0 である請求項 1 又は 2 に記載の硬質ウレタンフォームの製造方法。

【請求項 4】

有機ポリイソシアネート (B) が、 2 , 4 ' - 及び / 又は 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート並びにそれらの変性物からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の硬質ウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

硬質ポリウレタンフォームは、断熱性能、低温での寸法安定性、施工性等の特徴から、建材や冷蔵庫、冷凍庫等の断熱材、あるいは構造材、現場建築施工用スプレー等に幅広い範囲で使用されている。

硬質ポリウレタンフォームを製造する際に使用する発泡剤として、従来クロロフルオロカーボン類が使用されてきたが、「京都議定書」等に示される通り従来のクロロフルオロカーボン類は規制対象となり、それに対応すべくハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、低沸点炭化水素等が発泡剤として使用されつつある。

【 0 0 0 3 】

一方、難燃性の向上を目的として、難燃剤が使用されている（非特許文献 1 参照）。しかしながら、難燃剤を多量に使用することはポリウレタンフォームの断熱性（熱伝導率）が悪化するという問題がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【 0 0 0 4 】

【非特許文献 1】ポリウレタンフォームにおける配合設計と難燃化技術および実用例（技術情報協会）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームの燃焼性（難燃性）を悪化させず、断熱性（熱伝導率）に優れたフォームを得ることができる硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者は、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ビニル重合性官能基を有さない活性水素含有化合物 (A)、有機ポリイソシアネート (B) 及びビニル重合性化合物 (Z) を、発泡剤 (C) の存在下、又は発泡剤 (C) 及び難燃剤 (D) の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、(Z) が下記一般式 (1) で示されるビニル重合性官能基を有し、分子内のビニル重合性官能基の濃度が 0 . 5 ~ 2 0 (m m o l / g) である下記 (z 1) ~ (z 3) からなる群より選ばれる 1 種以上のビニル重合性化合物であり、活性水素含有化合

10

20

30

40

50

物（Ａ）の 70 重量％以上が芳香族ポリエステルジオールであり、難燃剤（Ｄ）の量が（Ａ）と（Ｚ）の合計重量に基づいて 20 重量％未満であり、ビニル重合性化合物（Ｚ）と活性水素含有化合物（Ａ）との重量比（Ｚ）／（Ａ）が、 $0.5 / 99.5 \sim 30 / 70$ である硬質ポリウレタンフォームの製造方法；並びに上記の製造方法によって得られた建築材料用ウレタンフォーム；である。

R

|



【一般式（１）中、R は、水素、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 21 のアリール基を表す。】

（Ｚ１）ポリオールの不飽和カルボン酸エステル又は不飽和アルキルエーテル

（Ｚ２）アミンの不飽和カルボン酸アミド化物又は不飽和アルキル化物

（Ｚ３）ポリチオールの不飽和カルボン酸チオエステル又は不飽和アルキルチオエーテル

【発明の効果】

【0007】

本発明の方法により製造された硬質ポリウレタンフォームは、従来の硬質ポリウレタンフォームと比較して、燃焼性（難燃性）を悪化させずに断熱性（熱伝導率）が優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明におけるビニル重合性官能基を有さない活性水素含有化合物（Ａ）としては、多価アルコール（Ａ１）、ポリエーテルポリオール（Ａ２）、ポリエステルポリオール（Ａ３）、その他のポリオール（Ａ４）、およびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。

【0009】

多価アルコール（Ａ１）としては、炭素数（以下、C と略記）2 ～ 20 の 2 価アルコール〔脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - および 1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等）、脂環含有ジオール（シクロヘキサングリコール、シクロヘキサングリメタノール等）；C 3 ～ 20 の 3 価アルコール〔脂肪族トリオール（グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール等）等〕；C 5 ～ 20 の 4 価～ 8 価またはそれ以上の多価アルコール〔脂肪族ポリオール（ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール等）、脂肪族ポリオールの分子内脱水物（ソルビタン等）、脂肪族ポリオールの分子間脱水物（ジグリセリン、ジペンタエリスリトール等）；並びに、糖類およびその誘導体（ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド等）等が挙げられる。

【0010】

（Ａ２）としては、少なくとも 2（好ましくは 3 ～ 8）個の活性水素原子を含有する化合物（多価アルコール、多価フェノール、アンモニア、アミン、ポリカルボン酸、リン酸等）のアルキレンオキシド（以下、AO と略記）付加物、およびそれらの混合物が挙げられる。

多価アルコールとしては、上記のものが挙げられる。

【0011】

多価（2 価～ 8 価またはそれ以上）フェノールとしては、単環多価フェノール（ハイドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシン等）；多環多価フェノール（ジヒドロキシナフタレン等）；ビスフェノール化合物（ビスフェノール A、- F、および S）；フェノールとホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック、レゾール等）等が挙げられる。

【0012】

アミンとしては、脂肪族アミン〔モノアミン（C 1 ～ 20、例えば n - ブチルアミン、オクチルアミン）、ジアミン（C 2 ～ 10、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン）、ポリアルキレンポリアミン（C 4 ～ 20、例えばジエチ

10

20

30

40

50

レントリアミン、トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン)等];芳香(脂肪)族アミン(C6~20のモノ-およびポリアミン、例えばアニリン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジエチルトルイレンジアミン、メチレンジアニン、ジフェニルエーテルジアミン);脂環式アミン(C4~20、例えばイソホロンジアミン、シクロヘキサンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミン);複素環式アミン(C4~20、例えばピペラジン、アミノエチルピペラジンおよび特公昭55-21044号公報記載のもの);アルカノールアミン(C2~20、例えばモノ-、ジ-およびトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン等)等が挙げられる。

【0013】

上記ポリ(2価~4価またはそれ以上)カルボン酸としては、脂肪族ポリカルボン酸(C4~18、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸)、芳香族ポリカルボン酸(C8~18、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸)、脂環式ポリカルボン酸(C8~15、例えばシクロヘキサン1,4-ジカルボン酸)、およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

10

【0014】

活性水素含有化合物に付加させるAOとしては、C2~12またはそれ以上(好ましくは2~8)、例えばエチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-、2,3-および1,3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフランおよび3-メチル-テトラヒドロフラン(以下それぞれEO、PO、BO、THFおよびMTHFと略記)、1,3-プロピレンオキシド、イソBO、C5~12の-オレフィンオキシド、置換AO、例えばスチレンオキシドおよびエピハロヒドリン(エピクロロヒドリン等)、並びにこれらの2種以上の併用(ランダム付加および/またはブロック付加)が含まれる。

20

これらのうち工業上の観点からさらに好ましいのは、PO、およびEO/POの組み合わせである。

AOの付加量は、活性水素原子1個当たり好ましくは1~10モル、さらに好ましくは2~6モルである。

【0015】

ポリエーテルポリオール的好ましい具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトールおよびショ糖の各PO付加物、EO/PO付加物およびこれらの混合物が挙げられる。

30

【0016】

(A2)の数平均分子量(Mn)は、ポリウレタンフォームの機械物性の観点から好ましくは150~3,000、さらに好ましくは200~2,500、とくに好ましくは250~1,500である。

なお、本発明におけるMnは、後述する活性水素価から換算して分子量である。

【0017】

ポリエステルポリオール(A3)としては、前記の多価アルコールおよび/またはポリエーテルポリオールと、前記ポリカルボン酸、その無水物、および低級アルキル(アルキル基はC1~4)エステル等のエステル形成性誘導体(アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テレフタル酸ジメチル等)との縮合反応物、前記カルボン酸無水物のAO付加物;該縮合反応物のAO付加物;ポリラクトンポリオール[前記多価アルコールを開始剤としてラクトン(C4~10、例えば-カプロラクトン、-バレロラクトン)を開環重合させることにより得られるもの等];ポリカーボネートポリオール[前記多価アルコールとアルキレンカーボネート(エチレンカーボネート等)との反応物等]等が挙げられる。

40

【0018】

(A3)の具体例としては、ポリ(1,4-ブタンジオールアジペート)、ポリ(1,4-ブタンジオールテレフタレート)、ポリ(エチレングリコールテレフタレート)、ポリ(ジエチレングリコールテレフタレート)、ポリ-カプロラクトンポリオール、等が

50

挙げられる。

(A3)の中では、難燃性の観点から、芳香族ポリエステルポリオール(A31)が好ましく、芳香族ポリエステルジオールがさらに好ましく、テレフタル酸若しくはその低級アルキル(炭素数1~4)エステルと炭素数2~20の脂肪族ジオールとの縮合反応物が特に好ましい。

(A3)の M_n は、ポリウレタンフォームの機械物性の観点から、好ましくは150~3,000、さらに好ましくは200~2,500、とくに好ましくは250~1,500である。

【0019】

その他のポリオール(A4)としては、ポリマーポリオール(以下P/Pと略記)、水酸基含有ビニル重合体(ポリブタジエンポリオール、部分鹼化エチレン/酢酸ビニル重合体等)が挙げられる。

P/Pは、ポリオール(前記OH末端のポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオール、またはこれらと前記の多価アルコールとの混合物)中でエチレン性不飽和モノマーをその場で重合させることにより得られる。

エチレン性不飽和モノマーには、アクリルモノマー[(メタ)アクリロニトリル、アルキル(C1~20またはそれ以上)(メタ)アクリレート(メチルメタクリレート等)等]、炭化水素(以下HCと略記)モノマー[芳香族不飽和HC(スチレン等)、脂肪族不飽和HC(C2~20またはそれ以上のアルケン、アルカジエン等(- オレフィン、ブタジエン等)等]、並びにこれらの2種以上の併用[アクリロニトリル/スチレンの併用(重量比100/0~80/20)等]が含まれる。

P/Pは、例えば5~80重量%またはそれ以上、好ましくは30~70重量%の重合体含量を有する。

【0020】

水酸基含有ビニル重合体のうち、ポリブタジエンポリオールには、OH末端のブタジエンホモポリマーおよびコポリマー(スチレン/ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル/ブタジエンコポリマー等)[1,2-ビニル構造を有するもの、1,4-トランス構造を有するもの、1,4-シス構造を有するもの、およびこれらの2種以上を有するもの等]、並びにこれらの水素添加物(水素添加率は、例えば20~100%)等が含まれる。

【0021】

(A4)の M_n は、ポリウレタンフォームの機械物性の観点から好ましくは150~3,000、さらに好ましくは200~2,500、とくに好ましくは250~1,500である。

【0022】

本発明の製造方法においては、難燃性の観点から、ビニル重合性官能基を有さない活性水素含有化合物(A)の50重量%以上が芳香族ポリエステルポリオール(A31)である必要があり、(A)の70重量%以上が(A31)であることが好ましい。

【0023】

(A)の活性水素価は難燃性及びフォーム物性の観点から、50~1900が好ましく、さらに好ましくは160~1850、特に好ましくは200~1000である。

ここで、活性水素価は、“56100/活性水素1個当たりの分子量”を意味し、活性水素を有する基が水酸基の場合、水酸基価に相当する。なお、水酸基価は、試料1gを中和するのに相当するKOHのmgであって、“56100/水酸基1個当たりの分子量”を意味する。なお、ここで56100はKOH1モルのmg数を示している。活性水素価の測定方法は、上記定義の値を測定できる方法であれば公知の方法でよく、特に限定されないが、水酸基価の場合、例えばJIS K1557-1に記載の方法が挙げられる。

【0024】

本発明の製造方法で用いるビニル重合性化合物(Z)は、下記一般式(1)で示されるビニル重合性官能基を有し、分子内のビニル重合性官能基の濃度が0.5~20.0(mmol/g)であり、下記(z1)~(z3)からなる群より選ばれる1種以上の、ビニ

10

20

30

40

50

ル重合性化合物である。



[一般式(1)中、Rは、水素、炭素数1～15のアルキル基、又は炭素数6～21のアリール基を表す。]

(z1) ポリオールの不飽和カルボン酸エステル又は不飽和アルキルエーテル

(z2) アミンの不飽和カルボン酸アミド化物又は不飽和アルキル化物

(z3) ポリチオールの不飽和カルボン酸チオエステル又は不飽和アルキルチオエーテル

上記Rにおける炭素数1～15のアルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。炭素数6～21のアリール基としては、フェニル基、p-メチルフェニル基等が挙げられる。

【0025】

(Z)中のビニル重合性官能基の濃度は、分子内のビニル重合性官能基のモル数で表し、下記式〔1〕で示される。

ビニル重合性官能基の濃度 =

$$(\text{分子内のビニル重合性官能基の数} / \text{分子量}) \times 1000 \quad [1]$$

分子内のビニル重合性官能基の濃度 (mmol/g) は、0.5～20.0であり、好ましくは7.0～15.0、さらに好ましくは7.5～14.0である。分子内のビニル重合性官能基の濃度が7.0未満であると、得られるフォームの難燃性が不十分である。15.0を超えると反応性が低下し硬質ウレタンフォームの硬化が遅くなる。

(Z)の組成が単一で無い場合は、上記のビニル重合性官能基の数は平均の数を用い、分子量は組成からの計算値を用いる。

【0026】

一般式(1)で示されるビニル重合性官能基の例としては、(メタ)アクリロイル基、アリル基、プロペニル基及び1-ブテニル基からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中で、フォームの難燃性の観点から、(メタ)アクリロイル基、アリル基及びプロペニル基が好ましく、さらに好ましくは(メタ)アクリロイル基及びアリル基である。ここで(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基及び/又はメタアクリロイル基を意味し、以下同様の記載法を用いる。

【0027】

ビニル重合性化合物(Z)は下記(z1)～(z3)からなる群より選ばれる化合物であり、2種以上を併用してもよい。

(z1) ポリオールの不飽和カルボン酸エステル又は不飽和アルキルエーテル

ポリオールとしては、多価アルコール、多価フェノール、多価アルコールもしくは多価フェノールのAO付加物、アミンのAO付加物、多価アルコールと多価カルボン酸もしくはラクトンとから誘導されるポリエステルポリオール等が挙げられる。

不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

不飽和アルキルエーテルとしては、アリルエーテルが挙げられる。

(z2) アミンの不飽和カルボン酸アミド化物又は不飽和アルキル化物

不飽和カルボン酸アミドとしては、(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

不飽和アルキルとしては、アリルが挙げられる。

(z3) ポリチオールの不飽和カルボン酸チオエステル又は不飽和アルキルチオエーテル

不飽和カルボン酸チオエステルとしては、(メタ)アクリルチオエステルが挙げられる。

。

不飽和アルキルチオエーテルとしては、アリルチオエーテルが挙げられる。

【0028】

(z 1) の製造に用いる多価アルコールとしては、例えば、炭素数 2 ~ 1 8 (好ましくは 2 ~ 1 2) の 2 価アルコール [エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 1 , 4 - 及び 1 , 3 - ブタンジオール、 1 , 6 - ヘキサジオール及びネオペンチルグリコール等]、炭素数 3 ~ 1 8 (好ましくは 3 ~ 1 2) の 3 ~ 5 価の多価アルコール [アルカンポリオール及びその分子内もしくは分子間脱水物、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン及びジグリセリン ; 糖類及びその誘導体、例えば、 - メチルグルコシド、キシリトール、グルコース及びフルクトース等]、及び炭素数 5 ~ 1 8 (好ましくは 5 ~ 1 2) の 6 ~ 1 0 価又はそれ以上の多価アルコール [6 ~ 1 0 価のアルカンポリオール、及び 6 ~ 1 0 価のアルカンポリオールもしくは 3 ~ 5 価のアルカンポリオールの分子内もしくは分子間脱水物、例えば、ジペンタエリスリトール ; 糖類及びその誘導体、例えば、ソルビトール、マンニトール及びショ糖等] 及びこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

10

【 0 0 2 9 】

(z 1) の製造に用いる多価フェノールとしては、多価フェノール [単環多価フェノール (ハイドロキノン等)、ビスフェノール類 (ビスフェノール A 及びビスフェノール F 等)、 3 ~ 5 価の多価フェノール (単環多価フェノール (ピロガロール、フロログルシン等)、 3 ~ 5 価の多価フェノール化合物のホルマリン低縮合物 (数平均分子量 1 0 0 0 以下) (ノボラック樹脂、レゾールの中間体) 等]、 6 ~ 1 0 価又はそれ以上の多価フェノール [6 価以上の、多価フェノール化合物のホルマリン低縮合物 (数平均分子量 1 0 0 0 以下) (ノボラック樹脂、レゾールの中間体) 等]、多価フェノールとアルカノールアミンとのホルマリン縮合物 (マンニヒポリオール)、及びこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

20

【 0 0 3 0 】

(z 1) の製造に用いるポリオールのうち、アミンの A O 付加物におけるアミンとしては、例えば、アンモニア ; 炭素数 2 ~ 2 0 のアルカノールアミン [モノ -、ジ - もしくはトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン及びアミノエチルエタノールアミン等] ; 炭素数 1 ~ 2 0 のアルキルアミン [メチルアミン、エチルアミン、 n - ブチルアミン及びオクチルアミン等] ; 炭素数 2 ~ 6 のアルキレンジアミン [エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等] ; アルキレン基の炭素数が 2 ~ 6 のポリアルキレンポリアミン (重合度 2 ~ 8) [ジエチレントリアミ及び、トリエチレントトラミン等] ; 炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族アミン [アニリン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンジアニン、ジフェニルエーテルジアミン、ナフタレンジアミン及びアントラセンジアミン等] ; 炭素数 4 ~ 1 5 の脂環式アミン [イソホロンジアミン及びシクロヘキシレンジアミン等] ; 炭素数 4 ~ 1 5 の複素環式アミン [ピペラジン、N - アミノエチルピペラジン及び 1 , 4 - ジアミノエチルピペラジン等] 及びこれらの 2 種以上の併用等が挙げられる。

30

【 0 0 3 1 】

多価アルコール、多価フェノール、又はアミンに付加させる A O としては、E O、P O、1, 2 -, 1, 3 -, 1, 4 - もしくは 2, 3 - ブチレンオキサイド、 - オレフィンオキサイド (炭素数 5 ~ 3 0 又はそれ以上)、スチレンオキサイド等及びこれらの 2 種以上の併用 (併用する場合には、ランダム付加、ブロック付加、これらの組合せのいずれでもよい。) が挙げられる。これらの A O のうち、炭素数 2 ~ 8 のものが好ましく、P O 及び / 又は E O を主成分とし、必要により 2 0 重量 % 以下の他の A O を含むものがさらに好ましい。付加反応は、従来公知の通常の方法により行うことができる。1 分子当たりの A O の付加モル数は、好ましくは 1 ~ 7 0、さらに好ましくは 1 ~ 5 0 である。

40

【 0 0 3 2 】

(z 1) の製造に用いるポリオールのうちポリエステルポリオールに用いる多価アルコールは、前記と同様のものが挙げられ、多価カルボン酸としては、例えば、炭素数 4 ~ 1 8 の脂肪族ポリカルボン酸 [コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸及びフマル酸等]、炭素数 8 ~ 1 8 の芳香族ポリカルボン酸 [フタル酸もしくはその異性体、トリメ

50

リット酸等]、これらのポリカルボン酸のエステル形成性誘導体[酸無水物、アルキル基の炭素数が1~4の低級アルキルエステル等]及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。ラクトンとしては、-カプロラクトン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

(z1)の製造に用いるポリオールとしては、好ましくはヒドロキシル基を3~10個、さらに好ましくは3~6個有するものである。

【0033】

(z1)は、(メタ)アクリル酸エステル及びアリルエーテルの場合を例にとると、例えば、前記のポリオールを、水酸基が未反応で残らないような当量比で、ハロゲン化(メタ)アクリル又はハロゲン化アリルを用いて(メタ)アクリロイル化又はアリル化することにより得られる。ハロゲン化(メタ)アクリルとしては、塩化(メタ)アクリロイル、臭化(メタ)アクリロイル、ヨウ化(メタ)アクリロイル、ハロゲン化アリルとしては、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。また、上記ポリオールと(メタ)アクリル酸とを用い、水酸基が未反応で残らないような当量比で通常の方法でエステル化反応してもよい。

【0034】

(z2)は、例えば多価アミン又はアルカノールアミンと、前記のハロゲン化(メタ)アクリル又はハロゲン化アリルを、アミノ基及び水酸基(アルカノールアミンの場合)が未反応で残らないような当量比で反応させることにより得られる。

【0035】

ポリチオールの不飽和カルボン酸チオエステル又は不飽和アルキルチオエーテル(z3)の製造に用いるポリチオールとしては、チオール基を2~4個有し、炭素数2~18のものが好ましく、例えば、エタンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-プロパンジチオール、1,4-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、4-t-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)チオシアヌル酸、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

(z3)は、これらポリチオールに、前記のハロゲン化(メタ)アクリル又はハロゲン化アリルを、未反応のチオール基が残らないような当量比で反応させることにより得られる。

これらのビニル重合性化合物(Z)の中で、好ましくはポリオールの不飽和カルボン酸エステル又は不飽和アルキルエーテル(z1)である。

【0036】

耐熱性の観点から、ビニル重合性化合物(Z)の数平均活性水素含有官能基数が2~8の不飽和カルボン酸エステルが好ましく、さらに好ましくは3~6である。

【0037】

ビニル重合性化合物(Z)の活性水素価は、ウレタンフォームの難燃性能の観点から0~1200であることが好ましく、0~500であることが更に好ましい。

【0038】

ビニル重合性化合物(Z)と活性水素含有化合物(A)との重量比は、フォーム物性の観点から、0.5/99.5~99/1が好ましく、さらに好ましくは2/98~60/40、とくに好ましくは5/95~35/65、最も好ましくは10/90~30/70である。

【0039】

本発明で使用される有機ポリイソシアネート(B)としては、イソシアネート基を分子内に2個以上有する化合物であればよく、ポリウレタンフォームの製造に通常使用されるものを用いることができる。このようなイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシア

10

20

30

40

50

ネート、これらの変性物（例えば、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアレート基、又はオキサゾリドン基含有変性物等）及びこれらの２種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

芳香族ポリイソシアネートとしては、炭素数（NCO基中の炭素を除く；以下のイソシアネートも同様）6～16の芳香族ジイソシアネート、炭素数6～20の芳香族トリイソシアネート及びこれらのイソシアネートの粗製物等が挙げられる。具体例としては、1, 3-及び/又は1, 4-フェレンジイソシアネート、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2, 4'-及び/又は4, 4'-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（粗製MDI）、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート等が挙げられる。

10

脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数6～10の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

脂環式ポリイソシアネートとしては、炭素数6～16の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数8～12の芳香脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、キシリレンジイソシアネート、
-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

20

【 0 0 4 1 】

変性ポリイソシアネートの具体例としては、ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、ショ糖変性TDI、ひまし油変性MDI等が挙げられる。

これらの中で、フォーム物性の観点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、さらに好ましくは2, 4'-及び/又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート並びにそれらの変性物からなる群より選ばれる１種以上である。

フォーム物性の観点から、(B)中の2, 4'-及び/又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート並びにそれらの変性物からなる群より選ばれる１種以上の含有量は40重量%以上が好ましく、さらに好ましくは80重量%以上である。

30

【 0 0 4 2 】

本発明の製造方法において、硬質ポリウレタンフォームの製造に際してのイソシアネート指数（NCO INDEX）[（NCO基/活性水素原子含有基）の当量比×100]はウレタンフォームの一般物性および難燃性能の観点から70以上300未満が好ましく、さらに好ましくは80～298、とくに好ましくは90～295、最も好ましくは100～290である。

【 0 0 4 3 】

本発明の製造方法で使用される発泡剤（C）は、水、水素原子含有ハロゲン化炭素水素、低沸点炭化水素、液化炭酸ガス等が用いられ、２種以上を併用してもよい。

40

水素原子含有ハロゲン化炭化水素の具体例としては、HCF₃（ハイドロクロロフルオロカーボン）タイプのもの（例えば、HFC-245fa及びHFC-365mfc）、HFO（ハイドロフルオロオレフィン）タイプのもの（例えば、HFO-1336mzz）などが挙げられる。

低沸点炭化水素は、沸点が-5～70の炭化水素が挙げられ、その具体例としては、ブタン、ペンタン又はシクロペンタンが挙げられる。これらのうち、ペンタン及びシクロペンタンが好ましく、さらに好ましくはシクロペンタンである。

【 0 0 4 4 】

50

本発明の製造方法において、必要に応じて難燃剤（D）を用いることができる。

難燃剤（D）としては、リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステル、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン、ホウ素化合物、臭素化合物、塩素化パラフィン、及び環状脂肪酸等が挙げられる。これらの中で、好ましくはリン酸エステル、及びロゲン化リン酸エステルである。

【0045】

本発明の製造方法における難燃剤（D）の使用量は、ウレタンフォームの断熱性能の観点から、活性水素含有化合物（A）とビニル重合性化合物（Z）の合計重量に基づいて20重量%未満であり、好ましくは0～15重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。

10

【0046】

本発明の製造方法において、必要に応じて他の添加剤（E）を用いることができる。

（E）のうちラジカル重合開始剤（E1）としては、アゾ化合物（例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、1,1'-アゾビス（1-アセトキシ-1-フェニルエタン等）、有機過酸化物（例えばジベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド等）、過酸化物とジメチルアニリンとの組み合わせ（レドックス触媒）等の水溶性ラジカル重合開始剤が挙げられる。

ラジカル重合開始剤（E1）の量は、活性水素含有化合物（A）とビニル重合性化合物（Z）の合計重量に基づいて、10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.001～5重量%、とくに好ましくは0.005～3重量%、最も好ましくは0.01～2.5重量%である。10重量%以下ではウレタン化反応と同時に重合反応を進行させるのが容易であり、0.001重量%以上では、キュアー性の良好な硬質ポリウレタンフォームが得られる。

20

【0047】

その他の添加剤（E）としては、整泡剤（E2）（ジメチルシロキサン系、ポリエーテル変性ジメチルシロキサン系等）、イソシアヌレート化触媒（E3）（例えばオクチル酸カリウム、第4級アンモニウム塩）、ウレタン化触媒（E4）（3級アミン触媒、例えばトリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ジエチルエタノールアミン、N,N,N'-N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ジアミノビスシクロオクタン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-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、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル及び1,8-ジアザビスシクロ-[5,4,0]-ウンデセン-7等、及び/又は金属触媒、例えばオクチル酸第一スズ、ジラウリル酸ジブチル第二スズ、オクチル酸鉛等）、着色剤（染料、含量等）、可塑剤（フタル酸エステル、アジピン酸エステル等）、有機充填剤（合成短繊維、熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂からなる中空微小球等）、抗酸化剤（ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系等）、老化防止剤（トリアゾール系、ベンゾフェノン系等）、離型剤（ワックス系、金属石鹸系、又はこれらの混合系）等公知の添加剤の存在下で反応させることができる。

30

【0048】

活性水素含有化合物（A）とビニル重合性化合物（Z）を足し合わせた重量に基づいて、それぞれの添加量は、整泡剤（E2）は10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.01～7重量%、とくに好ましくは0.05～5重量%、最も好ましくは0.1～3重量%である。ウレタン化触媒（E4）は15重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.01～10重量%、とくに好ましくは0.02～5.0重量%、最も好ましくは0.1～3.5重量%である。ウレタン化触媒（E4）の量が10重量%以下ではウレタン化反応と同時に重合反応を進行させるのが容易であり、0.01重量%以上では、キュアー性の良好な硬質ポリウレタンフォーム得られる。

40

着色剤は2重量%以下が好ましく、さらに好ましくは1重量%以下である。可塑剤は50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは20重量%以下、とくに好ましくは10重量

50

%以下である。有機充填材は50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは40重量%以下、とくに好ましくは30重量%以下である。抗酸化剤は1重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.01~0.5重量%である。老化防止剤は1重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.01~0.5重量%である。離型剤は10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは5重量%以下、とくに好ましくは3重量%以下である。

【0049】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法では、活性水素含有化合物(A)、有機ポリイソシアネート(B)及びビニル重合性化合物(Z)を反応させる。

【0050】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法の具体的な一例を示せば以下のとおりである。

10

まず、活性水素含有化合物(A)、ビニル重合性化合物(Z)、発泡剤(C)及び必要により難燃剤(D)や他の添加剤(E)を所定量混合する。次いでポリウレタン発泡機又は攪拌機を用いて、この混合物と有機ポリイソシアネート(B)とを急速混合した混合液(発泡原液)をモールドに流し入れ、所定時間硬化後、脱型して硬質ポリウレタンフォームを得る。モールドは開放モールド(フリー発泡)、密閉モールド(モールド発泡)のどちらでもよく、また常温でも加熱下(例えば30~80℃)でもよい。また、スプレー発泡、連続発泡のどちらでもよい。ウレタン化反応は、プレポリマー法では各成分を混合した原液の粘度が高くなるためワンショット法が好ましい。

なお、本発明の方法は、スラブフォームにもRIM(反応射出成形)法による成形にも適用でき、またメカニカルフロス法で硬質ポリウレタンフォームを得るのに用いることもできる。

20

【0052】

本発明の製造方法により得られる硬質ポリウレタンフォームの密度(kg/m³)は、モールド発泡においては、スキン付きコア密度は80以下が好ましく、さらに好ましくは15~78、とくに好ましくは20~75、最も好ましくは25~70である。フリー発泡においては、コア密度は50以下が好ましく、さらに好ましくは10~65、とくに好ましくは15~63、最も好ましくは20~61である。

【0053】

本発明の製造方法により得られる硬質ポリウレタンフォーム中のビニル重合性官能基濃度(mmol/g)は、難燃性の観点から0.05以上が好ましく、より好ましくは0.06~10.0、さらに好ましくは0.07~8.00、とくに好ましくは0.08~5.00、最も好ましくは0.10~2.50である。

30

硬質ポリウレタンフォーム中のビニル重合性官能基濃度(mmol/g)は、原料の配合量から以下の計算により求められる。

硬質ポリウレタンフォーム中のビニル重合性官能基濃度(mmol/g)

$$= \left[\left(\frac{(Z) \text{ 1分子中のビニル重合基数}}{(Z) \text{ の数平均分子量}} \right) \times (Z) \text{ の配合量} \right] / \left[(A) \text{ の配合量} + (Z) \text{ の配合量} + (D) \text{ の配合量} + (E) \text{ の配合量} + (B) \text{ の配合量} \right] \times 1000$$

【0054】

40

また、本発明の製造方法により得られる硬質ポリウレタンフォームの総発熱量(MJ/m²)は、難燃性の観点から、好ましくは8.0以下、さらに好ましくは5.0以下、とくに好ましくは3.0以下である。

【実施例】

【0055】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0056】

実施例1~23、比較例1~8における硬質ポリウレタンフォームの原料は次の通りである。

50

(1) 活性水素含有化合物 (A)

(A 3 - 1) フタル酸とエチレングリコールから得られるポリエステルポリオール (数平均活性水素含有官能基数 2 、水酸基価 2 5 0)

(A - 2) ビスフェノール A の P O 付加物 (水酸基価 2 8 0)

(A - 3) グリセリンの P O 付加物 (水酸基価 2 8 0)

(2) ビニル重合性化合物 (Z)

(z 1 - 1) ペンタエリスリトールとアクリル酸を反応させた、分子内のビニル重合性官能基が 10.1 (mmol/g) のビニル重合性化合物。

(z 1 - 2) ペンタエリスリトールとアクリル酸を反応させた、分子内のビニル重合性官能基が 11.4 (mmol/g) のビニル重合性化合物。

(z 1 - 3) トリメチロールプロパンとアクリル酸を反応させた、分子内のビニル重合性官能基が 10.1 (mmol/g) のビニル重合性化合物。

(z 1 - 4) 1 - ヘキサノールとアクリル酸を反応させた、分子内のビニル重合性官能基が 6.4 (mmol/g) のビニル重合性化合物。

【 0 0 5 7 】

(3) 発泡剤 (C)

(C - 1) 水

(C - 2) H F C - 2 4 5 f a

(4) 難燃剤 (D)

(D - 1) トリクロロプロピルフォスフェート (大八化学 (株) 製)

(5) 他の添加剤 (E)

(E - 1) ポリエーテルシロキサン重合体 (整泡剤) (東レダウコーニング (株) 製「 S H - 1 9 3 」)

(E 3 - 1) 触媒 (エアープロダクツジャパン (株) 製 D a b c o K - 1 5)

(E 3 - 2) 触媒 (エアープロダクツジャパン (株) 製 D a b c o T M R)

(E 4 - 1) 触媒 (エアープロダクツジャパン (株) 製 D a b c o 3 3 L V)

(6) 有機ポリイソシアネート (B)

(B - 1) 粗製 M D I (日本ポリウレタン工業 (株) 製「 M R - 2 0 0 」) 、 $N C O \% = 31.5$

【 0 0 5 8 】

[実施例 1 ~ 2 3 、 比較例 1 ~ 8]

実施例 1 ~ 2 3 、 比較例 1 ~ 8 の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、以下のとおりである。

表 1 および表 2 に示した部数にて、 20 ± 5 に温調した活性水素含有化合物 (A) 、ビニル重合性化合物 (Z) 、発泡剤 (C) 、難燃剤 (D) 及び他の添加剤 (E) を所定量配合し、ポリオールプレミックスを作成した。このポリオールプレミックスに 20 ± 5 に温調した有機ポリイソシアネート (B) を所定のイソシアネート指数となるよう加えて、攪拌機 [ホモディスパー : プライミクス製] にて $8000 \text{ rpm} \times 7$ 秒間急速混合した。その後、 60 に温調し、かつモールドの上面と下面に $250 \times 250 \times 0.5 \text{ mm}$ の鋼板パネルをセットした $300 \times 300 \times 40 \text{ mm}$ のモールドに混合液をすみやかに流し入れ、モールド発泡させて硬質ポリウレタンフォームを得た。

【 0 0 5 9 】

各実施例及び比較例により得られた発泡ポリウレタンフォームの、成型品密度、断熱性 (熱伝導率) 及び燃焼性の測定結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

< 成型品密度の測定方法 >

上記方法で成形した後、下記式により算出した。単位は kg/m^3

成型品密度 (kg/m^3) = (鋼板パネル付き成型品の重量 (g) - 2 枚の鋼板パネル合計重量 (g)) / 成型品の体積 (cm^3) $\times 1000$

【 0 0 6 1 】

< 熱伝導度の測定方法 >

J I S A 1 4 1 2 - 2 にしたがひ、モールド発泡で得られた 3 0 0 (縦) × 3 0 0 (横) × 4 0 (厚み) m m の硬質ポリウレタンフォームを、2 0 0 (縦) × 2 0 0 (横) × 4 0 (厚み) m m のサイズに切り出した。その後、熱伝導率測定機「 A U T O - H C - 0 7 4 」英弘精機株式会社 (製) を使用して熱伝導率を測定した。

【 0 0 6 2 】

< 燃焼性 (コーンカロリメーター) の測定方法 >

成形品の中央部から 9 9 0 (長さ) × 9 9 0 (幅) × 4 0 0 (高さ) m m のサンプル片を 2 個得、I S O 5 6 6 0 に準拠して総発熱量 (単位は M J / m²) を測定した。

10

【 0 0 6 3 】

【表 1】

		実施例																								
		ビニル重合性 官能基濃度 (mmol/g)	分子量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
ビニル重合性化合物(Z)	z1-1	10.1	298	10	10																					
	z1-2	11.4	352			10	10	10	10	25	25	30	30	10	10	10	10	10	10	10	10				10	10
	z1-3	10.1	296																		10	10				
	z1-4	6.4	156																				10	10		
活性水素含有化合物(A)	A3-1			90	90	90	90	90	90	75	75	70	70	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	80	65
	A-2																								25	
	A-3																							10		
難燃剤	D-1			0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	15.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	10.0	10.0
整泡剤	E-1			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
触媒	E3-1			1.00	1.00	0.55	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	1.50	1.00	1.00	0.40	1.00	1.00	
	E3-2			0.50	0.50	0.28	0.28	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.75	0.75	0.50	0.50	0.20	0.50	0.50	
	E4-1			0.20	0.20	0.13	0.13	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30	0.30	0.20	0.20	0.40	0.20	0.20	
				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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
発泡剤(C)	C-1			29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	36.0	36.0	8.0	8.0	29.0	29.0	29.0	29.0	22.0	29.0	29.0	
	C-2																									
有機ポリイソシアネート	B-1			160.3	160.3	83.3	83.3	151.4	151.4	133.6	133.6	115.7	115.7	151.4	151.4	151.4	151.4	151.4	227.1	227.1	151.4	151.4	151.4	151.4	152.8	155.7
NCO指数				200	200	110	110	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	290	290	200	200	200	200	200	
硬質ポリウレタンフォーム中の ビニル重合性官能基濃度 (mmol/g)				0.38	0.37	0.61	0.58	0.45	0.43	1.20	1.15	1.55	1.48	0.42	0.45	0.43	0.45	0.43	0.34	0.33	0.39	0.38	0.25	0.24	0.43	0.42
成型品密度 (kg/m³)				47.9	50.5	51.0	49.4	47.9	51.0	47.2	48.8	49.7	49.8	48.1	34.1	35.4	67.5	68.4	48.0	49.1	48.2	50.0	48.7	48.2	49.0	48.9
熱伝導率 (mW/mk)				19.3	20.8	26.5	27.4	19.6	20.1	20.0	20.4	19.1	19.1	20.9	19.0	19.6	22.0	22.0	21.0	19.3	20.4	19.6	19.9	19.1	20.1	20.3
総発熱量 (MJ/m²)				1.9	1.4	2.3	2.9	1.7	1.8	1.2	1.8	1.9	1.4	1.6	0.6	0.6	1.4	2.2	1.1	0.3	2.5	2.4	2.7	2.6	1.6	1.6

【表 2】

		比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
	ビニル重合性官能基濃度 (mmol/g)	分子重	1	2	3	4	5	6	7	8
ビニル重合性化合物 (Z)	z1-1	298								
	z1-2	352	10	10	10	10	10	100	100	10
	z1-3	296								
	z1-4	156								
活性水素含有化合物 (A)	A3-1		90	90	90	90	90	100		40
	A-2									50
	A-3									100
難燃剤	D-1		200	200	200	200	200	100	100	100
整泡剤	E-1		30	30	30	30	30	30	30	30
触媒	E3-1		1.00	0.22	1.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	E3-2		0.50	0.11	0.75	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	E4-1		0.20	0.13	0.30	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
発泡剤 (C)	C-1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	C-2		290	290	290	360	80	80	290	290
有機ポリイソシアネート	B-1		151.4	83.3	227.1	151.4	151.4	163.3	44.4	158.5
NCO指数			200	110	290	200	200	200	200	200
硬質ポリウレタンフォーム中のビニル重合性官能基濃度 (mmol/g)			0.41	0.55	0.32	0.41	0.41	0.00	崩壊	
成型品密度 (kg/m ³)			49.4	49.1	49.5	34.4	68.3	67.2		51.1
熱伝導率 (mW/mK)			23.3	28.9	23.4	23.8	24.9	24.8		24.1
総発熱量 (MJ/m ²)			1.4	2.6	0.5	2.5	2.9	3.0		3.5

【0065】

表1および表2に示されるように、NCO指数が200、成型品密度が約50 kg/m³である実施例1、2、5～11、18～23のフォームは、同じNCO指数、成型品密度の比較例1および8のフォームに比べて、断熱性（熱伝導率）に優れる。さらに、活性水素含有化合物（A）中の芳香族ポリエステルポリオール（A31）の含有量が50重量%未満である比較例8のフォームは、燃焼性（総発熱量）が劣っている。

NCO指数が110、成型品密度が約50 kg/m³である実施例3、4のフォームは、同じNCO指数、成型品密度の比較例2のフォームに比べて、断熱性（熱伝導率）に優れる。

NCO指数が200、成型品密度が約35 kg/m³である実施例12、13のフォームは、同じNCO指数、成型品密度の比較例4のフォームに比べて、断熱性（熱伝導率）に優れる。

NCO指数が200、成型品密度が約68 kg/m³である実施例14、15のフォームは、同じNCO指数、成型品密度の比較例5、6のフォームに比べて、断熱性（熱伝導率）に優れる。

NCO指数が290、成型品密度が約50 kg/m³である実施例16、17のフォームは、同じNCO指数、成型品密度の比較例3のフォームに比べて、断熱性（熱伝導率）に優れる。

なお、活性水素含有化合物（A）を含有しない比較例7では、フォームが崩壊し、物性測定可能なフォームが得られなかった。

【0066】

本発明の硬質ポリウレタンフォームは、断熱性（熱伝導率）に優れることから、例えば建築用断熱剤等の用途で好適に利用することができ、特に、サンドイッチパネル、ボード

10

20

30

40

50

、サイディング又はスプレー用途で好適に利用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭48-030797(JP,A)
特開2013-227519(JP,A)
特開2009-263647(JP,A)
特開2000-109538(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00 - 18/87
C08F 2/00 - 2/60
C08L 1/00 - 101/14
CAplus/REGISTRY(STN)