

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4305941号
(P4305941)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

C08G 18/50	(2006.01)	C08G 18/50	G
B29C 39/10	(2006.01)	B29C 39/10	
B29C 39/24	(2006.01)	B29C 39/24	
C08G 18/22	(2006.01)	C08G 18/22	
C08G 18/20	(2006.01)	C08G 18/20	

請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-376568 (P2002-376568)
 (22) 出願日 平成14年12月26日(2002.12.26)
 (65) 公開番号 特開2004-204120 (P2004-204120A)
 (43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)
 審査請求日 平成17年12月1日(2005.12.1)

(73) 特許権者 000230135
 日本ポリウレタン工業株式会社
 東京都港区芝四丁目1番23号
 (74) 代理人 100075351
 弁理士 内山 充
 (72) 発明者 山田 卓
 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440 日本
 ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究
 所内
 (72) 発明者 福田 兼治
 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440 日本
 ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究
 所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水発泡硬質ポリウレタンフォーム一体成型品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性水素含有化合物、発泡剤、触媒、整泡剤及び接着付与剤を含有する混合物と有機ポリイソシアネートとの反応による硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、活性水素含有化合物が、ペンタエリスリトールに酸化プロピレンを付加重合させた平均分子量500~600、水酸基価400mg KOH/g、官能基数が4のポリエーテルポリオールとシュークロース/トリレンジアミン/ペンタエリスリトールに酸化プロピレンを付加重合させた平均分子量500~600、水酸基価400mg KOH/g、官能基数が4のポリエーテルポリオールとを40対60~60対40重量部比に配合したポリエーテルポリオール混合物であり、発泡剤が水であり、触媒が炭素数2~4である有機カルボン酸カリウム及びN-アルキルモルホリンであり、前記混合物と前記有機ポリイソシアネートの反応に際して、活性水素とNCO基との当量比が100対90~150の割合で反応させるなる反応液を、表面材、裏面材及び4個の側面材よりなる箱状体の側面材に設けられた注入口より注入して作製して、独立気泡率90%以上の硬質ポリウレタンフォームとすることを特徴とする水発泡硬質ポリウレタンフォーム一体成型品の製造方法。

【請求項2】

一体成型品の内部空間厚さが30mm以下であり、該一体成型品の内部空間厚さが注入口の設けられた側面材の長さの0.5~5.0%であることを特徴とする請求項1記載の水発泡硬質ポリウレタンフォーム一体成型品の製造方法。

【請求項3】

接着付与剤が $R_1O(CH_2CH_2O)_nR_2$ の一般式で示され、式中の R_1 、 R_2 が CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 であり、 n が3又は4であるジアルキルグリコールエーテルであることを特徴とする請求項1又は2記載の水発泡硬質ポリウレタンフォーム一体成型品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームの製造方法及び該製造方法による一体成型品の製造方法に関する。さらに詳しくは、フロンや代替フロンを全く使用しない水発泡の硬質ポリウレタンフォームの製造方法及び該製造方法による一体成型品の製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来硬質ポリウレタンフォームの製造方法には、発泡性能の優れたフロン系の発泡剤が使用されてきた。しかしオゾン層保護のため法的規制が課せられ、すでにクロロフルオロカーボン(CFC)発泡剤は使用できなくなっている。この事態に対応するためCFC発泡剤の代替品として許容されている水素化クロロフルオロカーボン(HCFC)、特にHCFC-141b(1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン)が硬質ポリウレタンフォームの製造に多用されてきている。しかし、法的規制による削減計画によってHCFC-141bは2003年末をもって使用できなくなることになっている。

脱フロンの技術開発として、低沸点炭化水素、フッ素化アルカンなど多数の方法が提案されているが、シクロペンタンなどの低沸点炭化水素は引火の危険性が高く、フッ素化アルカン類はオゾン層破壊係数は0であるが、地球温暖化係数は極端に高く、実用上大きな困難を伴う。水を発泡剤として使用する方法は、水とイソシアネート基との反応によって発生する二酸化炭素ガスを発泡剤として利用する方法であり、安全性及び環境対策上最も好ましい。しかし、水のみを発泡剤として使用する方法は、泡の外へ拡散しやすい炭酸ガスによって泡を形成するため収縮を起こしやすい。この収縮は、-30での低温試験ではほとんど起きなくても高温、または、湿熱試験で顕著に現れる。また、生成する尿素結合のために、流れ性が悪く充填性がよくないため、複雑な形状や薄型の注入成形には不適であり、熱の蓄積低下による接着性の悪化、ガス溜まりによるふくれが発生しやすく、低密度化し難く、無理に低密度化すると樹脂強度が悪化し、寸法安定性が不良になるなどの難点がある。このため適用可能な限られた用途に用いられるか、HCFC-141bなどを併用しなければならない欠点がある。

20

30

実質的に水のみを発泡剤とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法としては、例えば、気泡連通化剤を添加し、NCO/OH当量比を高い状態で発泡化させる方法(特許第3239322号公報)、ポリイソシアネートとして多核体含有率が63重量%以上のポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを使用する方法(特許第3208180号公報)、活性水素含有不飽和化合物を添加する方法(特開平7-102038号公報)、NCO/OH当量比を高い状態で、第3級アミンを主触媒とし、ヌレート化触媒を微量添加して発泡化させる方法であって、常温下の寸法安定性を改善する方法(特開2001-329036号公報)などが提案されている。しかしながら、従来の水発泡処方では、通常のポリイソシアネートおよびポリオールを使用し、ほぼ通常の硬質ポリウレタンフォーム製造用のNCO/OH当量比範囲(現用の発泡機を使用可能)で、硬質ポリウレタンフォームを製造できる技術は提供されていない。特に薄型の注入一体成型製品には、前記の種々の難点のため実質的に水のみによる発泡の硬質ポリウレタンフォームを使用できなかった。

40

【特許文献1】

特許第3239322号公報

【特許文献2】

特許第3208180号公報

【特許文献3】

特開平7-102038号公報

50

【特許文献4】

特開2001-329036号公報

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、水発泡により、充填性、寸法安定性、接着性、フォームの初期硬化性（キュア一性）が優れ、かつ、低密度の硬質ポリウレタンフォームの製造方法及び該製造方法による一体成型品の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、実質的に水のみを発泡剤とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法を鋭意研究の結果、NCO基を3量化してイソシアヌレート環化し、樹脂に強度を与えるとともに、泡化触媒としても作用する炭素数2～4である有機カルボン酸カリウム触媒と本来樹脂化触媒としては活性の比較的弱く軟質ポリウレタンフォームにのみ用いられ、NCO基と活性水素含有ポリオールとのウレタン化反応を促進する樹脂化触媒として作用する樹脂化触媒N-アルキルモルホリンを組み合わせ使用し、かつ、通常のヌレート化処方には使用されない低い当量比でNCO基と活性水素とを反応させることによって、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

(1) 活性水素含有化合物、発泡剤、触媒、整泡剤及び接着付与剤を含有する混合物と有機ポリイソシアネートとの反応による硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、活性水素含有化合物が、ペンタエリスリトールに酸化プロピレンを付加重合させた平均分子量500～600、水酸基価400mg KOH/g、官能基数が4のポリエーテルポリオールとシュークロース/トリレンジアミン/ペンタエリスリトールに酸化プロピレンを付加重合させた平均分子量500～600、水酸基価400mg KOH/g、官能基数が4のポリエーテルポリオールとを40対60～60対40重量部比に配合したポリエーテルポリオール混合物であり、発泡剤が水であり、触媒が炭素数2～4である有機カルボン酸カリウム及びN-アルキルモルホリンであり、前記混合物と前記有機ポリイソシアネートの反応に際して、活性水素とNCO基との当量比が100対90～150の割合で反応させてなる反応液を、表面材、裏面材及び4個の側面材よりなる箱状体の側面材に設けられた注入口より注入して作製して、独立気泡率90%以上の硬質ポリウレタンフォームとすることを特徴とする水発泡硬質ポリウレタンフォーム一体成型品の製造方法、

(2) 一体成型品の内部空間厚さが30mm以下であり、該一体成型品の内部空間厚さが注入口の設けられた側面材の長さの0.5～5.0%であることを特徴とする第1項記載の水発泡硬質ポリウレタンフォーム一体成型品の製造方法、及び

(3) 接着付与剤が $R_1O(CH_2CH_2O)_nR_2$ の一般式で示され、式中の R_1 、 R_2 が CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 であり、 n が3又は4であるジアルキルグリコールエーテルであることを特徴とする第1項又は第2項記載の水発泡硬質ポリウレタンフォーム一体成型品の製造方法、

を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明は、第一の態様である特定の触媒を使用し、活性水素とNCO基との特定の当量比による硬質ポリウレタンフォームの製造方法と、第二の態様である該硬質ポリウレタンフォームの製造方法を用いた一体成型品の製造方法の2態様よりなる。

まず、第一の態様について説明する。

本発明第一の態様に用いる活性水素含有化合物は、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を持つ化合物であって、例えば、水及び水酸基、アミノ基、イミノ基、ウレタン結合基、ウレア結合基、アロファネート基などを含有する化合物を使用することができるが、通常の硬質ポリウレタンフォーム生成開始時の温度を超える高温にならないとイソシアネート基と反応しない活性水素は、本発明のNCO基との特定の当量比に対応する活性水

10

20

30

40

50

素には算入しない。

本発明に用いる活性水素含有化合物は、アルコール性水酸基を有するものを特に好適に使用することができる。

【0006】

本発明第一の態様に用いる活性水素含有化合物の具体的態様として、多価アルコール、多価アミン又は多価アミノアルコールを開始剤にして酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレンなどの酸化アルキレンを単独又は共重合付加して得られるポリエーテルポリオール類などを使用することができる。

本発明に用いる多価アルコールとしては、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、ソルビトール、シュクロースなどを使用することができる。

10

本発明第一の態様に用いる多価アミンとしては、例えばエチレンジアミン、トリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ポリアミノポリフェニルメタンなどを使用することができる。

本発明に用いる多価アミノアルコールとしては、例えば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などを使用することができる。

本発明に用いるポリエーテルポリオールは、水酸基価が250～600mg KOH/g、好ましくは350～500mg KOH/g、官能基数が2～8、好ましくは3～6のものを使用することができる。

本発明第一の態様に用いる活性水素含有化合物は、ペンタエリスリトールに酸化プロピレンを付加重合させた平均分子量500～600、水酸基価400mg KOH/g、官能基数が4のポリエーテルポリオールとシュクロース/トリレンジアミン/ペンタエリスリトールに酸化プロピレンを付加重合させた平均分子量500～600、水酸基価400mg KOH/g、官能基数が4のポリエーテルポリオールとを30対70～70対30重量部比に配合したポリエーテルポリオール混合物を使用することができる。好ましくは40対60～60対40重量部比に配合したポリエーテルポリオール混合物を使用することができる。

20

また、本発明第一の態様に用いる活性水素含有化合物の他の態様として、多塩基酸と多価アルコールより得られるポリエステルポリオールを使用することができる。

本発明第一の態様に用いる多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを使用することができる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、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などを使用することができる。

30

本発明第一の態様に用いるポリエステルポリオール類は、水酸基価が250～600mg KOH/g、好ましくは350～500mg KOH/g、官能基数が2～5、好ましくは3～4のものを使用することができる。

【0007】

本発明第一の態様に用いる発泡剤は、実質的に水のみを使用する。水はイソシアネート基と反応すると、次式に示すように、二酸化炭素ガスを発生し樹脂を発泡させることができる。



40

本発明に用いる発泡剤としての水は、反応に影響をあたえる成分を含むものでなければ、特に制限なく中性水を使用することができる。市水又は蒸留水を好適に使用することができる。

本発明第一の態様に用いる発泡剤には、実質的に水を使用するが補助的には、CFC、HCFCなどのフロン系を除く物理的発泡剤である低沸点化合物、例えば、シクロペンタン、HFC類(HFC-245fa、HFC-365mfc)などを併用することができる。

本発明に触媒として用いる有機カルボン酸カリウムは、炭素数2～4の有機カルボン酸カリウム(R-COOK：Rの炭素数C₁～C₃)を使用することができる。炭素数2又は3の有機カルボン酸カリウムを好適に使用することができる。炭素数5を超える有機カルボ

50

ン酸カリウムは硬質ポリウレタンフォームの製品密度を低下させることができない。
本発明第一の態様に用いる有機カルボン酸カリウムは、例えば、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、ブタン酸（酪酸）カリウムなどを使用することができる。

酢酸カリウムを特に好適に使用することができる。

本発明第一の態様に用いる触媒有機カルボン酸カリウムは、エチレングリコール溶液として使用することができる。該有機カルボン酸カリウム 38.4 重量%含有エチレングリコール溶液の配合量は、本発明に用いる活性水素含有化合物 100 重量部に対して 0.5 ~ 2.0 重量部使用することができる。0.5 重量部未満ではヌレート化が進行せず、寸法変化率が改善されず、2.0 重量部を超えるとヌレート化が過度に起こり、フライアピリティー（脆性）が増大し、本発明の目的を達成できない。好ましくは 0.7 ~ 1.5 重量部使用することができる。

0.7 ~ 1.0 重量部の添加量で成形密度が急速に低下し、2.0 重量部まで安定的に低密度を保持することができる。

【0008】

本発明第一の態様に触媒として用いる N - アルキルモルホリンは、NCO基と活性水素含有ポリオールとのウレタン化反応を促進する樹脂化触媒として作用する。N - アルキルモルホリンは、触媒活性としては比較的弱く、軟質ポリウレタンフォームの製造樹脂化触媒に使用されるものであって、通常硬質ポリウレタンフォームには使用されない。N - アルキルモルホリンの N 置換アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル基などを導入したものを使用することができる。

N - メチルモルホリンを特に好適に使用することができる。

本発明第一の態様に用いる N - アルキルモルホリンの配合量は、本発明に用いる活性水素含有化合物 100 重量部に対して 1.0 ~ 5.0 重量部使用することができる。1.0 重量部未満では樹脂化が不十分であり、5.0 重量部を超えると共用する有機カルボン酸によるヌレート化の進行を阻害する。好ましくは 1.3 ~ 4.0 重量部使用することができる。本発明第一の態様に用いる整泡剤は、通常の硬質ポリウレタンフォーム用の整泡剤を特に制限することなく使用することができる。有機シリコン系の整泡剤を好適に使用することができる。

【0009】

本発明第一の態様に用いる有機ポリイソシアネートは、硬質ポリウレタンフォームの製造方法に適したものであれば、公知の有機ポリイソシアネートを特に制限することなく使用することができる。例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、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（ポリメリックMDI）などの芳香族ポリイソシアネート、1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12 - ドデカンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、これらの三量体や脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート、これらの三量体や脂環式ポリイソシアネートなどを使用することができる。また、これらのポリイソシアネート化合物と活性水素含有化合物との反応によるイソシアネート基末端化合物、これらのポリイソシアネート化合物の反応、例えば、カルボジジイミド化によるイソシアネート変性体などを使用することができる。これらのポリイソシアネート化合物は単独又は混合して使用することができる。

本発明に用いる有機ポリイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI）を特に好適に使用することができる。

本発明第一の態様に用いる有機ポリイソシアネートの配合量は、原料混合物に含まれる活性水素含有化合物中の活性水素及び水と反応すべきNCO基量を所定のNCO基当量比から算出し、このNCO基量に相当する有機ポリイソシアネート量として求めることができる。所定のNCO基当量比は90 ~ 150の範囲で選択することができる。

本発明第一の態様に用いる活性水素含有化合物、発泡剤、触媒及び整泡剤は、一度に混合

10

20

30

40

50

することなく分割して添加することも可能であるが、必要に応じて他の添加剤を加え、予め混合物としたものが、均一組成になり、好適に使用することができる。難燃剤、助触媒、減粘剤、架橋剤、その他の添加剤などを含有することができる。活性水素含有化合物が水酸基含有化合物の場合には、該混合物は通常ポリオールプレミックスと呼ばれる。該混合物の作製には、混合物に適した周知の攪拌、混合方法によって調合することができる。

【0010】

本発明第一の態様に用いる有機ポリイソシアネートと本発明に用いる活性水素含有化合物及び水を含む混合物との配合比率は、活性水素とNCO基との当量比が100対90~150、好ましくは100~130の割合で反応させることができる。該当量比が90未満であると寸法安定性及び強度が低く、また、150を超えると未反応のNCO基が増加し

10

フライアピリティー（脆性）が強くなり、いずれも本発明の目的には使用できない。通常の硬質ポリウレタンフォーム商業生産では、活性水素とNCO基との当量比が100対105~120の範囲で行われるので本発明に用いる活性水素とNCO基との当量比で好適に使用することができる範囲100~130は現用の発泡機をそのまま使用できる利点がある。

活性水素に対するNCO基の比率は、化学当量比で示すものであって、通常NCOインデックスまたはイソシアネートインデックスと呼ばれ、活性水素当量100に対してNCO基の必要当量数で示す。活性水素含有官能基が水酸基のときにはNCO基との化学当量比が1対1の場合であるが、アミノ基の場合には1対2と計算すべきであり、水1モルはNCO基2モルと反応するので、やはり1対2として計算すべきである。高温度になった場合

20

にのみNCO基と反応する活性水素は、本発明の必要条件であるNCOインデックスには算入しない。本発明に用いる活性水素含有化合物、発泡剤、触媒及び整泡剤を含有する混合物の粘度は、100~400 mPa·s (25)のものを使用することができる。200~380 mPa·s (25)のものを好適に使用することができる。100 mPa·s (25)未満のものは粘度が低過ぎ調合不能であり、製品の寸法安定性が悪くなる。また、400 mPa·s (25)を超えるものは流れ性が低下し、いずれも本発明硬質ポリウレタンフォームの製造方法に使用できない。

【0011】

本発明第一の態様に用いる硬質ポリウレタンフォームの独立気泡率は、該硬質ポリウレタンフォームの中の独立気泡の含有率を示すものであって、通常独立気泡率の高い方がフォームの強度が大きく、また、空気や湿気の浸透が小さいので断熱性が優れている。しかし、硬質ポリウレタンフォームの骨格強度が弱いと温度変化や経時変化によって収縮を起こすことがある。本発明方法による硬質ポリウレタンフォームの独立気泡率は、優れた硬質ポリウレタンフォームの物性を保有し、かつ、90%以上にすることができる。

30

本発明第一の態様に用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の反応液は、本発明に用いる活性水素含有化合物、発泡剤、触媒、整泡剤及びさらに必要に応じて他の添加剤を含有する混合物と有機ポリイソシアネートとを注入直前に混合して作製することができる。本発明に用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の反応液は、本発明に適したものであれば、公知のバッチ方式又は連続式の低圧又は高圧発泡機を使用して作製することができる。

40

本発明の硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度は、非圧縮（ジャストパック）密度で20~100 kg/m³のものを使用することができる。好ましくは20~60 kg/m³のものを使用することができる。

本発明の硬質ポリウレタンフォームの10%圧縮強度は、0.05~0.5 MPaのものを使用することができる。好ましくは0.08~0.4 MPaのものを使用することができる。

本発明の硬質ポリウレタンフォームの寸法安定性は、+5%~-5%のものを使用することができる。好ましくは+3%~-3%のものを使用することができる。

本発明の硬質ポリウレタンフォームの接着強度は、0.05~0.30 MPaのものを使用することができる。好ましくは0.08~0.25 MPaのものを使用することができる

50

次に本発明第二の態様について説明する。本発明第二の態様は、本発明第一の態様による活性水素含有化合物、発泡剤、触媒及び整泡剤に、特定の接着付与剤を添加含有する混合物と有機ポリイソシアネートとの反応液を、表面材、裏面材及び4個の側面材よりなる箱状体の側面材に設けられた注入口より注入して作製することのできる一体成型品の製造方法である。上記の相違以外は、本発明第二の態様は、本発明第一の態様と同じである。

本発明第二の態様の硬質ポリウレタンフォーム一体成型品に用いる表面材は、該一体成型品の表面を形成し保護するものであって、その内面が前記反応液との濡れ接触後生成する硬質ポリウレタンフォームと一体成型品化することができる。補強用溝や意匠性を高める紋様などを設けることができる。内面が反応液との濡れ、接着性のよいものを特に制限することなく使用することができる。鉄板を好適に使用することができる。表面材の厚さは、大きさ、補強用溝、材質強度などに関連して適宜選択することができる。

10

本発明第二の態様の硬質ポリウレタンフォーム一体成型品に用いる裏面材は、前記表面材とともに一体成型品を保護するものであって、内面が反応液との濡れ、接着性のよいものを特に制限することなく使用することができる。鉄板を好適に使用することができる。裏面材の厚さは、大きさ、補強構造、材質強度などに関連して適宜選択することができる。

本発明第二の態様の硬質ポリウレタンフォーム一体成型品に用いる4個の側面材は、前記表面材及び裏面材を結合して一体成型品を保護するものであって、内面が反応液との濡れ、接着性のよいものを特に制限することなく使用することができる。側面材の厚さは、大きさ、材質強度などに関連して適宜選択することができる。1個の側面材に反応液注入口を設けることができる。

20

【0012】

本発明第二の態様に用いる接着付与剤は、活性水素含有化合物及び水と有機ポリイソシアネートとが反応してできる発泡ポリウレタン樹脂が硬化する前に一体成型すべき器壁に十分に接着するのを支援する作用を有する。

薄型で、かつ、複雑な形状をした器壁に十分に発泡ポリウレタン樹脂が接着するためには、発泡しつつ高分子化しながら流動していく反応液が温度低下に際してもなお十分な器壁に対する濡れを必要とする。単なる減粘剤でなく流動する発泡ポリウレタン樹脂との親和性が必要である。

30

本発明第二の態様に用いる接着付与剤は、前記要件を満足するものであれば、特に制限することなく使用することができる。例えば、ジアルキルグリコールエーテル、長分子ポリオール、トリス(クロロプロピル)ホスフェートなどを使用することができる。特に R_1 、 $O(CH_2CH_2O)_nR_2$ の一般式で示され、式中の R_1 、 R_2 が CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 であり、 n が2、3又は4であるジアルキルグリコールエーテルを使用することができる。 n が3又は4であるジアルキルグリコールエーテルを特に好適に使用することができる。

例えば、ジメチルジエチレングリコールエーテル(DMDG)、ジメチルトリエチレングリコールエーテル(DMTG)、ジブチルジエチレングリコールエーテル(DBDG)、ジエチルジエチレングリコールエーテル(DEDG)、ジメチルトetraエチレングリコールエーテル(DMTetraG)などを使用することができる。ジメチルトリエチレングリコールエーテル(DMTG)を特に好適に使用することができる。

40

本発明第二の態様に用いる接着付与剤の添加量は、本発明に用いる活性水素含有化合物、水を含む混合物の粘度によって適宜選択することができる。本発明に用いる活性水素含有化合物100重量部に対して1.0~10.0重量部使用することができる。1.0重量部未満では接着強度が低く、また、10.0重量部を超えるとフォームの圧縮強度を低下させ、いずれも本発明の目的を達成することができない。好ましくは2.0~8.0重量部使用することができる。

【0013】

本発明の一態様を示す図1を用いて、本発明第二の態様の一体成型品を説明する。縦方向

50

長さL、注入口の設けられた側面材の長さW、側面材Eによって形成された一体成型雨戸Aの一態様を示している。内部空間厚さtが30mm以下の一体成型品の注入口の設けられた側面材の長さWに対する内部空間厚さtの比は、反応液注入方向に対して直角方向の長さtと内部空間厚さの比であって、特に内部空間厚さtが30mm以下の薄型の一体成型品の拡散流れ性に厳しく効いてくる指標である。本発明第二の態様に用いる一体成型品の注入口の設けられた側面材の長さWに対する内部空間厚さtの比が0.5~5.0%のものを好適に使用することができる。0.5%未満の比率の薄型に対しては、反応液注入流れ抵抗性が大きすぎて使用できない。また、5.0%を超える比率のものにも勿論使用できるが、5.0%以下の場合に、本発明以外の水発泡システムに対して特に優位性を発揮することができる。0.7~4.0%の比率のものに特に好適に使用することができる。

10

【0014】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例によりなんら限定されるものではない。また、図面を用いて、注入一体成型品の製造方法をさらに詳細に説明するが、図面は本発明の一態様を示すものであって、これによって本発明はなんら限定されるものではない。

物性測定は以下に示す方法によって行った。

粘度はJIS K 1557/B型粘度計によって測定し、単位は25における $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である。

フォーム密度はJIS A 9511によって測定し、単位は kg/m^3 である。

20

湿熱寸法安定性はASTM D 2126によって測定し、相対湿度95%の雰囲気中で48時間70に保って行い、単位は%である。

高温寸法安定性はASTM D 2126によって測定し、48時間80に保って行い、単位は%である。

低温寸法安定性はASTM D 2126によって測定し、48時間-20に保って行い、単位は%である。

圧縮強度はJIS A 9511によって測定し、クロスヘッドスピード5~10mm/分であり、単位は MPa である。

接着強度はJIS A 5908によって測定し、単位は MPa である。

独立気泡率はASTM D 2856によって測定し、単位は(%)である。

30

実施例1

1) ポリオールプレミックスの作製

ペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加ポリオール[三洋化成工業(株)製、「HD-402」]50重量部、シュクロース/トリレンジアミン/ペンタエリスリトールベースポリオール[三洋化成工業(株)製、「PF-610」]50重量部、難燃剤トリス(クロロプロピル)ホスフェート[アクゾカシマ(株)製、「TCP P」]10重量部、シリコン系整泡剤[日本ユニカー(株)製、「SZ-1649」]2重量部、接着付与剤ジメチルトリエチレングリコールエーテル5重量部、発泡剤市水7重量部、触媒N-メチルホルリン3重量部、助触媒(末端OH型触媒)[東ソー(株)製、「TOYO CAT-RX7」]0.3重量部、触媒酢酸カリウム(38.4重量%含有エチレングリコール溶液)1.2重量部(合計128.5重量部)を、200重量部収容可能な容器で、液温を25に保持し、攪拌速度5000回/分で、45分間攪拌混合し、均一な組成になったことを確認した。この混合液の粘度は $380 \text{mPa} \cdot \text{s} / 25$ であった。

40

2) 有機ポリイソシアネートはポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(ポリメリックMDI)[日本ポリウレタン工業(株)製、「ミリオネートMR-200」]を使用した。

【0015】

3) 注入一体成型用反応液は、混合比がポリオールプレミックス/MR-200=100重量部/177重量部(NCOインデックス:115)になるように発泡機[(株)ポリウレタンエンジニアリング製、「MT-228」]にポリオールプレミックス及びMR-2

50

00の量を制御して供給した。吐出する反応液の配合比を確認後、最短距離の導管によって、次工程注入一体成型用に使用した。

4) 図1に一態様を示す注入一体成型品には、縦方向長さLが230cm、注入口の設けられた側面材の長さWが90cm、内部空間厚さtが13mmの一体成型雨戸Aを使用した。該一体成型雨戸Aは表面材B、裏面材D及び側面材Eによって、薄型の箱状体を形成している。表面材B及び裏面材Dはともに鉄板製であるものを使用した。表面材Bには強風圧などによる変形を防止するための補強用溝Cが設けられている。面材鉄板の厚さは0.5mmである。この雨戸外殻体を多段プレス機に挟み、この雨戸外殻体の端末側面材Eに設けた反応液注入口Hから、上記3)吐出反応液を1,400g注入し、7分間45に加温保持した。

10

結果を実施例2、3と共に第1表に示す。本実施例によって得られた硬質ポリウレタンフォームの物性は、現行HCF C - 141b使用システムと同等以上の性能を有している。

実施例2

NCOインデックスを90にした以外は、実施例1と同じ条件で行った。

実施例3

NCOインデックスを150にした以外は、実施例1と同じ条件で行った。

【0016】

比較例1

現行のHCF C - 141b添加ポリオールプレミックスを使用した。このポリオールプレミックスの粘度は $224 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 20$ であった。ポリオールプレミックス/MR - 200 = 100重量部 / 101重量部 (NCOインデックス: 107) にした以外は、実施例1と同じ条件で行った。

20

結果を比較例2、3、4、5とともに第2表に示す。

比較例2

触媒酢酸カリウムを使用しなかった以外は、実施例1と同じ条件で行った。湿熱寸法安定性と圧縮強度が不良であった。また、非圧縮密度(ジャストパック密度)が増加した。

比較例3

触媒N-メチルモルホリンを使用しなかった以外は、実施例1と同じ条件で行った。湿熱寸法安定性と圧縮強度、接着強度が不良であった。

比較例4

NCOインデックスを190にした以外は、実施例1と同じ条件で行った。

30

比較例5

接着付与剤を使用しなかった以外は、実施例1と同じ条件で行った。接着強度が実施例1の2/3程度にしかならなかった。

【0017】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3
非圧縮(ジヤストパック)密度(kg/m ³)	51.2	48.5	53.8
製品密度(kg/m ³)	61.8	58.2	64.5
湿熱寸法安定性(%)	1.7	-3.9	1.7
高温寸法安定性(%)	-1.8	-1.9	-1.9
低温寸法安定性(%)	-0.5	-0.6	-0.6
圧縮強度(MPa)	0.23	0.18	0.25
接着強度(MPa)	0.18	0.22	0.14
独立気泡率(%)	95.0	92.0	93.0

10

【0018】

【表2】

第2表

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
非圧縮 (ジヤストパック) 密度 (k g/m ³)	52.1	56.2	54.2	53.0	52.7
製品密度 (k g/m ³)	61.3	61.2	59.2	63.0	63.5
湿熱寸法安定性 (%)	26.3	3.8	-1.3	-1.2	1.3
高温寸法安定性 (%)	5.7	-1.8	-1.7	-1.2	-1.0
低温寸法安定性 (%)	1.0	-0.7	-0.8	-0.4	-0.6
圧縮強度 (MP a)	0.14	0.14	0.12	0.19	0.12
接着強度 (MP a)	0.24	0.17	0.10	0.18	0.12
独立気泡率 (%)	92.0	88.0	87.0	88.0	85.0

【0019】

【発明の効果】

本発明によって、フロンや代替フロンを全く使用せず、完全水発泡によって充填性、寸法安定性、接着性、フォームの初期硬化性（キュア性）の優れた硬質ポリウレタンフォームを提供でき、パネルやドア、雨戸などの建築材料に広く使用することができる。

【図面の簡単な説明】

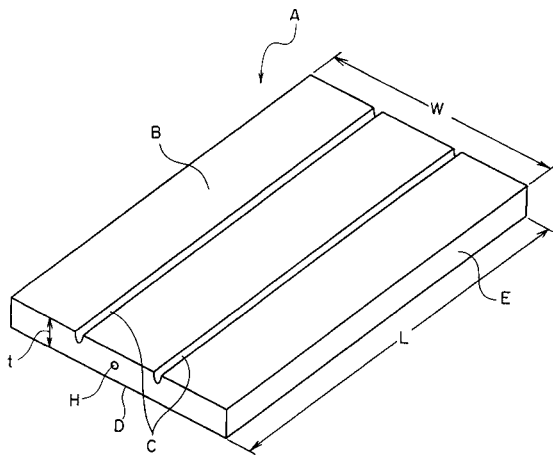
【図1】図1は、注入一体成型雨戸の斜視図である。

【符号の説明】

- A 一体成型雨戸
- B 表面材
- C 補強用溝
- D 裏面材

- E 側面材
- L 縦方向長さ
- W 注入口の設けられた側面材の長さ
- t 内部空間厚さ
- H 反応液注入口

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 75/00 (2006.01) B 2 9 K 75:00
B 2 9 K 105/04 (2006.01) B 2 9 K 105:04
B 2 9 L 31/10 (2006.01) B 2 9 L 31:10
C 0 8 G 101/00 (2006.01) C 0 8 G 101:00

(72)発明者 神原 良行
神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内

(72)発明者 増子 薮
神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開平05-070548(JP,A)
国際公開第02/077053(WO,A1)
特開2002-363241(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08G 18/00- 18/87
B29C 39/10
B29C 39/24