

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 4 月 14 日(14.04.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/056554 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/50 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/078357
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 6 日(06.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-206897 2014 年 10 月 8 日(08.10.2014) JP
特願 2015-184850 2015 年 9 月 18 日(18.09.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋ゴム工業株式会社(TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉川 悠人翔(YOSHIKAWA, Yunito); 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 三好 智運(MIYOSHI, Tomoyuki); 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 山下 博樹(YAMASHITA, Hiroki); 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒

5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3
— 9 新大阪MTビル 1 号館 2 階 Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYOL COMPOSITION FOR RIGID POLYURETHANE FOAM AND METHOD FOR PREPARING RIGID POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: 硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) Abstract: This polyol composition for a rigid polyurethane foam contains at least a polyol compound and a blowing agent, and forms a rigid polyurethane foam in such a way that the polyol composition is mixed with an isocyanate component including a polyisocyanate compound and the resultant is foamed and cured. The blowing agent contains 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene, and the polyol compound contains at least one selected from the group consisting of: polyetherpolyol P1 which includes an amino group-containing compound as an initiator and has at least one alkylene oxide adduct at the terminal thereof; and polyetherpolyol P2 which includes a Mannich compound as an initiator and has at least one alkylene oxide adduct at the terminal thereof. According to this polyol composition for a rigid polyurethane foam, it is possible to provide: a polyol composition for a rigid polyurethane foam, which has excellent stock solution storage stability even in the case where HFO-1233zd is used as a blowing agent, and in which curing failure is suppressed and deterioration of the physical properties of the polyurethane foam can thereby be suppressed; and a method for preparing the rigid polyurethane foam.

(57) 要約: 本発明の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物は、少なくともポリオール化合物及び発泡剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分と混合して発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物であって、前記発泡剤が、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含有し、前記ポリオール化合物が、アミノ基含有化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP1、及びマンニッヒ系化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP2からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。本発明の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物によれば、発泡剤としてHFO-1233zdを用いた場合でも原液保存安定性が良く、さらに硬化不良を抑制してポリウレタンフォームの物性の低下を抑制できる硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することができる。

WO 2016/056554 A1

明 細 書

発明の名称：

硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、発泡剤成分として、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（以下、HFO-1233zdとも表記する）を必須成分として含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物及び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

[0002] 硬質ポリウレタンフォームは、断熱材、軽量構造材等として周知の材料である。係る硬質ポリウレタンフォームは、ポリオール化合物、発泡剤を必須成分として含有するポリオール組成物とイソシアネート成分とを混合し、発泡、硬化させることにより形成される。

[0003] 前記発泡剤としては、古くはCFC-11等のフロン化合物が使用されていたが、当該CFC-11がオゾン層の破壊を引き起こすことから使用禁止され、HCFC-141bに切り換えられ、さらに2004年からはオゾン層破壊係数がゼロであるHFC-245faやHFC-365mfcへの切り換えが行われているが、当該HFC-245faやHFC-365mfcはGWP（地球温暖化係数）が大きいという問題を有する。そのため、オゾン層破壊係数と地球温暖化係数が低く可燃性のないHFO-1233zdの発泡剤としての開発が進んでいる。

[0004] 例えば、HFO-1233zdを含有するポリオール組成物は原液保存安定性が悪いことから、HFO-1233zdを含有するポリオール組成物の原液保存安定性を改善する試みがなされている（例えば、特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2011-500891号公報

特許文献2：特表2011-500892号公報

特許文献3：特表2011-500893号公報

特許文献4：特表2013-501844号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の技術では、HFO-1233zdを含有するポリオール組成物の原液の保存後の反応性遅延は改善されるものの、当該ポリオール組成物を用いてポリウレタンフォームを作製すると硬化不良を引き起こし、生成したポリウレタンフォームが収縮することがあった。また、ポリオールプレミックスの調製直後にイソシアネート成分と混合、発泡しても硬化不良を起こさない触媒であっても、プレミックスを40℃の条件下で保存した後にイソシアネート成分と混合、発泡した場合、硬化不良を起こし、ポリウレタンフォームが収縮する場合があった。なお、40℃の条件は、夏場に屋外にてドラムを保管した際の内部原液の最高温度を想定したものである。

[0007] 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、発泡剤としてHFO-1233zdを用いた場合でも原液保存安定性が良く、さらに硬化不良を抑制してポリウレタンフォームの収縮を抑制できる硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物は、少なくともポリオール化合物及び発泡剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分と混合して発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物であって、前記発泡剤が、HFO-1233zdを含有し、前記ポリオール化合物が、アミノ基含有

化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP1、及びマンニヒ系化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP2からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。

[0009] 本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、イソシアネート成分とポリオール組成物とを混合して発泡、硬化させて硬質ポリウレタンフォームとする硬質ポリウレタンフォームの製造方法であって、前記ポリオール組成物が、前記硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、発泡剤としてHFO-1233zdを用いた場合でも原液保存安定性が良く、さらに硬化不良を抑制してポリウレタンフォームの収縮を抑制できる硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] <硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物>

本実施形態の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物は、少なくともポリオール化合物及び発泡剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分と混合して発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物であって、前記発泡剤が、HFO-1233zdを含有し、前記ポリオール化合物が、アミノ基含有化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP1、及びマンニヒ系化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP2からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。本実施形態の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物によれば、発泡剤としてHFO-1233zdを用いた場合でも原液保存安定性が良く、さらに硬化不良を抑制してポリウレタンフォームの収縮を抑制できる。このような効果を奏する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

[0012] アミン基含有化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオール、及びマンニヒ系化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールはそれらの構造を持たないポリエーテルポリオールと比較すると、高い反応性を有する。このようなポリエーテルポリオールを使用してフォームを製造するとその反応性の高さにより、フォームの内部発熱量が増大する。当該発熱により架橋反応やイソシアネートの三量化反応等が進行しやすくなり、触媒能の低下や触媒の活性不足に起因するフォームの硬化不良を抑制することができると考えられる。

[0013] [ポリオール化合物]

前記ポリオール化合物は、アミノ基含有化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP1、及びマンニヒ系化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP2からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。

[0014] [ポリエーテルポリオールP1]

前記ポリエーテルポリオールP1は、アミノ基含有化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールであり、より具体的には、前記開始剤にアルキレンオキサイドを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。

[0015] 前記アミノ基含有化合物は、ポリエーテルポリオールを開始剤として用いられる公知のアミノ基含有化合物が用いられる。当該アミノ基含有化合物としては、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、ナフタレンジアミン等の芳香族ジアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ネオペンチルジアミン、ジエチレントリアミン等の炭素数が2～8のアルキレンジアミンが例示できる。これらの中でも、硬化不良抑

製の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミンが好ましく、エチレンジアミンがより好ましい。

[0016] 前記アルキレンオキサイド付加体としては、プロピレンオキサイド（PO）付加体、エチレンオキサイド（EO）付加体、スチレンオキサイド（SO）付加体、テトラヒドロフラン付加体等が例示でき、硬化不良抑制の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、エチレンオキサイド付加体が好ましい。

[0017] 前記ポリエーテルポリオールP1の平均官能基数は、硬化不良抑制の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、3～6が好ましく、3～4がより好ましい。

[0018] 前記ポリエーテルポリオールP1の水酸基価は、硬化不良抑制の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、300～1000mg KOH/gが好ましく、400～1000mg KOH/gがより好ましい。

[0019] 前記ポリエーテルポリオールP1の具体例としては、NL-300（三洋化成工業社製）が挙げられる。

[0020] [ポリエーテルポリオールP2]

前記ポリエーテルポリオールP2は、マンニヒ系化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールであり、より具体的には、フェノール及び／又はそのアルキル置換誘導体、ホルムアルデヒド、並びにアルカノールアミンのマンニヒ反応により得られたマンニヒ系化合物を開始剤とし、アルキレンオキサイドを開環付加重合させて得られるマンニヒポリエーテルポリオールである。

[0021] 前記アルキレンオキサイド付加体としては、プロピレンオキサイド（PO）付加体、エチレンオキサイド（EO）付加体、スチレンオキサイド（SO）付加体、テトラヒドロフラン付加体等が例示でき、硬化不良抑制の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、エチレンオキサイド付加体が好ましい。

[0022] 前記ポリエーテルポリオールP2の平均官能基数は、硬化不良抑制の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、2～4が好ましい。

[0023] 前記ポリエーテルポリオールP2の水酸基価は、硬化不良抑制の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、250～700mg KOH/gが好ましく、350～700mg KOH/gがより好ましい。

[0024] 前記ポリエーテルポリオールP2の具体例としては、DK4000（第一工業製薬社製）が挙げられる。

[0025] [その他のポリオール]

前記ポリオール化合物は、前記ポリエーテルポリオールP1及び前記ポリエーテルポリオールP2以外の他のポリオールを含んでいても良い。当該他のポリオールの具体例としては、脂肪族アミンポリオール、芳香族アミンポリオールから選択される少なくとも1種の水酸基価300～1000mg KOH/gのポリオール化合物を含有するものであってもよい。

[0026] 前記脂肪族アミンポリオールとしては、アルキレンジアミン系ポリオールや、アルカノールアミン系ポリオールが例示される。これらのポリオール化合物は、アルキレンジアミンやアルカノールアミンを開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドの少なくとも1種を開環付加させた末端水酸基の多官能ポリオール化合物である。アルキレンジアミンとしては、公知の化合物が限定なく使用できる。具体的にはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ネオペンチルジアミン、ジエチレントリアミンなどの炭素数が2～8のアルキレンジアミンの使用が好適である。これらの中でも、炭素数の小さなアルキレンジアミンの使用がより好ましく、特にエチレンジアミン、プロピレンジアミンを開始剤としたポリオール化合物の使用が好ましい。アルキレンジアミン系ポリオールにおいては、開始剤であるアルキレンジアミンは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルカノールアミンとしては、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が例示される。アル

キレンジアミンを開始剤としたポリオール化合物の官能基数は4であり、アルカノールアミンを開始剤としたポリオール化合物の官能基数は3である。

[0027] 前記芳香族アミン系ポリオールは、芳香族ジアミンを開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドの少なくとも1種を開環付加させた末端水酸基の多官能ポリエーテルポリオール化合物である。開始剤としては、公知の芳香族ジアミンを限定なく使用することができる。具体的には2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、ナフタレンジアミンなどが例示される。これらの中でも得られる硬質ポリウレタンフォームの断熱性と強度などの特性が優れている点でトルエンジアミン（2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミンまたはこれらの混合物）の使用が特に好ましい。

[0028] 前記ポリエーテルポリオールP1の含有量と前記ポリエーテルポリオールP2の含有量の合計は、硬化不良抑制の観点、ポリウレタンフォームの物性の低下の抑制の観点から、前記ポリオール化合物中、15重量%以上が好ましく、100重量%が最も好ましい。

[0029] [発泡剤]

前記発泡剤は、オゾン層破壊能力と地球温暖化係数が低く可燃性のないHFO-1233zdを含有する。

[0030] 前記発泡剤は、さらに水を含有することが好ましい。水の添加により、ポリオール組成物の発泡剤の蒸気圧を低下させることができる。水の含有量は、ポリオール化合物の合計100重量部に対して0.5～5重量部であることが好ましい。

[0031] 前記発泡剤の含有量は、前記ポリオール化合物合計100重量部に対して5～50重量部であることが好ましく、10～40重量部であることが更に好ましい。

[0032] [その他の成分]

前記ポリオール組成物は、硬質ポリウレタンフォーム用の公知の触媒、整

泡剤、難燃剤、相溶化剤、可塑剤、着色剤、酸化防止剤等を含むしても良い。

[0033] 前記触媒としては、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、DBU等の第3級アミン類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫等の金属系触媒がウレタン化反応触媒として例示できる。

[0034] 前記整泡剤としては、硬質ポリウレタンフォーム用の公知の整泡剤が限定なく使用可能である。整泡剤としては、通常ポリジメチルシロキサン並びにポリジメチルシロキサンとポリアルキレンオキサイドのグラフト共重合体もしくはブロック共重合体を使用される。ポリアルキレンオキサイドとしては、平均分子量が5000~8000のポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム共重合体ないしブロック共重合体を使用される。

[0035] 前記難燃剤としては、ハロゲン含有化合物、有機リン酸エステル類、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム等の金属化合物が例示される。これらの難燃剤は、例えば有機リン酸エステルは過剰に添加すると得られる硬質ポリウレタンフォームの物理的特性が低下することが有り、また三酸化アンチモン等の金属化合物粉末を過剰に添加するとフォームの発泡挙動に影響が表れるなどの問題を生じる場合が有り、その添加量はいかなる問題を生じない範囲に制限される。

[0036] 前記可塑剤としては、リン酸のハロゲン化アルキルエステル、アルキルリン酸エステルやアリールリン酸エステル、ホスホン酸エステル等が挙げられ、具体的にはトリス(2-クロロエチル)ホスフェート(CLEP、大八化学社製)、トリス(β -クロロプロピル)ホスフェート(TMCP、大八化学社製)、トリブトキシエチルホスフェート(TBEP、ローディア社製)、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスホネート等が例示でき、これらの1種以上

が使用可能である。可塑剤の添加量はポリオール組成物 100 重量部に対して 5 ～ 40 重量部であることが好ましい。この範囲を越えると可塑化効果が十分に得られなかったり、フォームの物理特性が低下するなどの問題が生じる場合がある。

[0037] 本実施形態のポリオール組成物は、スラブストックフォーム、サンドイッチパネル等の連続生産される硬質ポリウレタンフォーム、射出成形される硬質ポリウレタンフォームサンドイッチパネル、スプレーフォームなどの製造に使用可能である。

[0038] <硬質ポリウレタンフォームの製造方法>

本実施形態の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、イソシアネート成分と前記ポリオール組成物とを混合して発泡、硬化させて硬質ポリウレタンフォームとする硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

[0039] 前記イソシアネート成分としては、取扱の容易性、反応の速さ、得られる硬質ポリウレタンフォームの物理特性が優れていること、低コストであることなどから、液状MDIを使用する。液状MDIとしては、クルード（粗製）MDI（ α -MDI）（44V-10，44V-20L等（住友バイエルウレタン社製））、ウレトンイミン含有MDI（ミリオネートMTL；日本ポリウレタン工業社製）等が使用される。これらのポリイソシアネート化合物のなかでも、形成される硬質ポリウレタンフォームの機械的強度などの物理的特性が優れており、しかも低価格であるという点で、クルード（粗製）MDIの使用が特に好ましい。

[0040] 液状MDIに加えて、他のイソシアネート成分を併用してもよい。ポリウレタンの技術分野において周知の如くないポリイソシアネート化合物は限定なく使用可能である。

[0041] 前記硬質ポリウレタンフォームの製造方法においては、前記ポリオール組成物とイソシアネート成分との混合におけるイソシアネート基／活性水素基当量比（NCOインデックス）が0.8以上が好ましく、0.9以上がより好ましい。

[0042] 係る構成により、硬質ポリウレタンフォームを構成する樹脂中にイソシアヌレート結合が多く形成され、耐燃焼性がより一層向上した硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。

[0043] 本実施形態の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、スラブストックフォーム、サンドイッチパネル等の連続生産される硬質ポリウレタンフォーム、射出成形される硬質ポリウレタンフォームサンドイッチパネル、スプレーフォームなどの製造に使用可能である。

実施例

[0044] 以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

[0045] <評価方法>

[0046] [フォーム密度]

フォーム密度については J I S K 7 2 2 2 に準拠し求めた。

[0047] [フォームの収縮]

縦横 1 8 0 m m、深さ 1 0 0 m m のモールドに、ポリオール組成物及びイソシアネート成分の混合攪拌物を投入し、発泡形成したフォームを室温下（ $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ）で 1 0 分間養生した。その後、モールドからフォームを取り出し、引き続き室温下にて 3 0 分間養生し、フォームトップが陥没するどうかによってフォームの収縮を確認した。フォームトップが陥没した場合は、硬化不良が生じており、フォームトップが陥没しなかった場合は硬化不良が生じていないとした。表 2 では、フォームトップが陥没した場合は×、フォームトップが陥没しなかった場合は○と表記した。

[0048] <実施例 1 ～ 1 1、比較例 1 ～ 5>

[ポリオール組成物の調整]

ポリオール組成物の構成材料を表 1 に示す。

[0049]

[表1]

成分	品名	サプライヤー	内容	製品名
ホリオール	A	川崎化成工業(株)	フタル酸系ホリエステルホリオール 水酸基価 315mg-KOH/g (ホリエステルホリオール)	RDK-133
	B	第一工業製薬(株)	マンニツヒ系ホリエーテルホリオール 水酸基価 360mg-KOH/g (EO付加物無し、マンニツヒ系ホリオール)	DK-3776
	C	旭硝子(株)	エチレンジアミン系ホリエーテルホリオール 水酸基価 500mg-KOH/g (EO付加物無し、アミン系ホリオール)	イクセノール500ED
	D	三洋化成工業(株)	エチレンジアミン系ホリエーテルホリオール 水酸基価 980mg-KOH/g (EO付加物あり、アミン系ホリオール)	NE-240
	E	三洋化成工業(株)	エチレンジアミン系ホリエーテルホリオール 水酸基価 745mg-KOH/g (EO付加物あり、アミン系ホリオール)	NL-300
	F	旭硝子(株)	エチレンジアミン系ホリエーテルホリオール 水酸基価 450mg-KOH/g (EO付加物あり、アミン系ホリオール)	イクセノール450ED
	G	第一工業製薬(株)	マンニツヒ系ホリエーテルホリオール 水酸基価 670mg-KOH/g (EO付加物あり、マンニツヒ系ホリオール)	DK-4000
難燃剤	TMCPP	大八化学工業(株)	トリスモクロロプロピルホスフェート	
発泡剤	SH-193	東レ・タウコーニング(株)	シリコン系界面活性剤	
触媒A			1-メチルイミダゾール(イミダゾール系触媒)	
触媒B			N,N,N',N'-ヘンタメチルジプロピレントリアミン(3級アミン系触媒)を2-エチルヘキサノ酸で7ミンの活性点を100%保護した触媒	
触媒C			シクロヘキシルジメチルアミン(3級アミン系触媒)	
触媒D			N-メチルモルホリン(3級アミン系触媒)	
HFO-1233zd		ハネウエル・ジャパン(株)	1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン	
ホリインシアネート	44V-20L	住化ハイエルケレタン(株)	粗製ジフェニルメタンジイソシアネート(NCO%=31.0%)	

[0050] 表 1 に示した構成材料を下記表 2 に記載した配合にて混合攪拌して実施例 1 ～ 11、比較例 1 ～ 5 のポリオール組成物を調製した。

[0051] [硬質ポリウレタンフォームの製造]

実施例 1 ～ 11、比較例 1 ～ 5 のポリオール組成物を 20℃ に温度調整し、次いで 20℃ に温度調整したイソシアネート成分（住化バイエルウレタン社製粗製ジフェニルメタンジイソシアネート「スミジュール 44V-20L」、NCO%：31%）と NCO/OH 当量比が 1.70 となる比率でラボ用攪拌機にて混合攪拌し、発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを得た。当該硬質ポリウレタンフォームの評価結果を表 2 に示す。なお、表 2 中、「初期」とは調整直後のポリオール組成物を用いて製造した硬質ポリウレタンフォームであり、「40℃下 28 日保管後」とは調整後 40℃下 28 日保管したポリオール組成物を用いて製造した硬質ポリウレタンフォームを意味する。

[0052]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
構成材料																
ポリオールA	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ポリオールB	35	35	35	35	35	35	35	20			35	50	50	50	50	35
ポリオールC																
ポリオールD	15	15	15	15							7.5					15
ポリオールE					15			30								
ポリオールF						15			50	100						
ポリオールG							15				7.5					
難燃剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
発泡剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
触媒A	6				6	6	6	6	6	6	6	6				6
触媒B		6											6			
触媒C			6													
触媒D				6										6		
主発泡剤 HF0-1233zd	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
即発泡剤 水	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
初期	22.4	23.6	22.0	23.5	25.5	28.9	24.9	22.7	27.9	25.7	26.4	31.6	28.5	21.6	26.3	21.5
密度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○
取縮	24.6	24.7	22.1	24.4	26.2	30.1	26.4	23.9	29.8	28.0	27.4	33.3	29.9	28.2	33.5	32.0
40℃下28日保管後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
取縮	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

硬化不良：○は正常に発泡、×は硬化不良が起こりフォームが収縮

[0053] 表2の結果から、実施例1～11に係るポリオール組成物は、発泡剤としてHFO-1233zdを用いていても原液保存安定性が良く、実施例1～11に係るポリオール組成物を原料として製造された硬質ポリウレタンフォームは、発泡剤としてHFO-1233zdを用いていても硬化不良を抑制して物性の低下を抑制できることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともポリオール化合物及び発泡剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分と混合して発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物であって、
- 前記発泡剤が、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンを含有し、
- 前記ポリオール化合物が、アミノ基含有化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP1、及びマンニヒ系化合物を開始剤とし、末端に少なくとも1つのアルキレンオキサイド付加体を有するポリエーテルポリオールP2からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。
- [請求項2] 前記ポリエーテルポリオールP1の含有量と前記ポリエーテルポリオールP2の含有量の合計が、前記ポリオール化合物中15重量%以上100重量%以下である、請求項1に記載の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。
- [請求項3] 前記アルキレンオキサイド付加体が、エチレンオキサイド付加体である、請求項1又は2に記載の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。
- [請求項4] イソシアネート成分とポリオール組成物とを混合して発泡、硬化させて硬質ポリウレタンフォームとする硬質ポリウレタンフォームの製造方法であって、
- 前記ポリオール組成物が、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物である、硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/50(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/00-18/87

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/134087 A1 (Honeywell International Inc.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims 1 to 16; paragraphs [0059], [0060] & US 2014/0171527 A1	1-4
X	JP 2014-517118 A (Honeywell International Inc.), 17 July 2014 (17.07.2014), claims 1 to 10; paragraphs [0013], [0089] & US 2012/0313035 A1 & US 2012/0220677 A1 & WO 2012/170912 A2 claims 1 to 10; paragraph [0074]	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December 2015 (16.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078357

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-505782 A (Honeywell International Inc.), 06 March 2014 (06.03.2014), claims 1 to 10; paragraphs [0060], [0074] & US 2012/0248371 A1 & WO 2012/115936 A2 claims 1 to 10; paragraphs [0062], [0072]	1-4
P,X	JP 2015-105342 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 June 2015 (08.06.2015), claims 1 to 8; paragraphs [0064], [0066], [0077] (Family: none)	1-4
P,X	JP 2015-105341 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 June 2015 (08.06.2015), claims 1 to 8; paragraphs [0065], [0067], [0078] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G18/50(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G 18/00-18/87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/134087 A1 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2014.09.04, 請求の範囲1-16, [0059], [0060] & US 2014/0171527 A1	1-4
X	JP 2014-517118 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2014.07.17, 請求項1-10, [0013], [0089] & US 2012/0313035 A1 & US 2012/0220677 A1 & WO 2012/170912 A2, 請求の範囲1-10, [0074]	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.12.2015

国際調査報告の発送日

28.12.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 英樹

4 J

3776

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-505782 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2014.03.06, 請求項 1 - 1 0, [0 0 6 0], [0 0 7 4] & US 2012/0248371 A1 & WO 2012/115936 A2, 請求の範囲 1 - 1 0, [0062], [0072]	1-4
P, X	JP 2015-105342 A (旭硝子株式会社) 2015.06.08, 請求項 1 - 8, [0 0 6 4], [0 0 6 6], [0 0 7 7] (ファミリーなし)	1-4
P, X	JP 2015-105341 A (旭硝子株式会社) 2015.06.08, 請求項 1 - 8, [0 0 6 5], [0 0 6 7], [0 0 7 8] (ファミリーなし)	1-4