

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3946836号

(P3946836)

(45) 発行日 平成19年7月18日(2007.7.18)

(24) 登録日 平成19年4月20日(2007.4.20)

(51) Int. Cl.		F I	
B 2 9 C	39/24	(2006.01)	B 2 9 C 39/24
B 2 9 C	39/10	(2006.01)	B 2 9 C 39/10
C O 8 G	18/50	(2006.01)	C O 8 G 18/50

G

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-268580	(73) 特許権者	305032254
(22) 出願日	平成9年10月1日(1997.10.1)		サンスター技研株式会社
(65) 公開番号	特開平11-105057		大阪府高槻市朝日町3番1号
(43) 公開日	平成11年4月20日(1999.4.20)	(74) 代理人	100062144
審査請求日	平成16年8月9日(2004.8.9)		弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100087114
			弁理士 齋藤 みのり
		(74) 代理人	100126778
			弁理士 品川 永敏
		(72) 発明者	山下 喜市
			大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター 技研株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液型発泡性ウレタン材料の注入工法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

閉断面構造を有する車体部材の閉断面内部に二液型発泡性ウレタン材料を注入し、発泡硬化によってウレタンフォームを充填するに際し、二液を高圧下の向流噴射で混合・吐出する二液混合高圧発泡機を用いて上記二液型発泡性ウレタン材料を注入することにより、注入からのクリームタイムが3秒以内で、かつライズタイムが15～120秒に設定することを特徴とする二液型発泡性ウレタン材料の注入工法。

【請求項2】

二液型発泡性ウレタン材料が、(a)主剤としてポリオール類、および(b)硬化剤としてポリイソシアネート化合物から成り、発泡剤の存在下で反応してウレタンフォームを形成する発泡性材料であって、上記主剤(a)側に触媒を加えて所定のクリームタイムおよびライズタイムに調整したことから成る請求項1に記載の注入工法。

【請求項3】

二液型発泡性ウレタン材料が、(a)主剤としてポリオール類、および(b)硬化剤としてポリイソシアネート化合物からなり、発泡剤の存在下で反応してウレタンフォームを形成する発泡性材料であって、上記主剤(a)側に -NH₂基および -NH-基の少なくとも1個を有する平均分子量110以上のアミン化合物を配合し、かつ主剤(a)と硬化剤(b)の合計量に対して0.05～3重量%の割合でアミン化合物の -NH₂基および/または -NH-基が存在し、および形成されるウレタンフォームの比重が0.6～0.01となるように発泡剤の量を調整したことから成る請求項1に記載の注入工法。

10

20

【請求項 4】

二液型発泡性ウレタン材料の発泡剤が、水である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載の注入工法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、二液型発泡性ウレタン材料の注入工法、更に詳しくは、閉断面構造を有する車体部材の閉断面内部に二液型発泡性ウレタン材料を注入し、発泡硬化によってウレタンフォームを充填するに際し、閉断面内部のフランジ等のわずかな隙間からもはみ出したり、垂れ落ちたりさせないことを目的とし、二液型発泡性ウレタン材料を高速システムに適したクリームタイムおよびライズタイムとなるように、該タイム設定に対応可能な特定の二液混合高圧発泡機を用いたことから成る注入工法に関する。

10

【0002】**【従来の技術と発明が解決しようとする課題】**

近年、自動車業界では、車の安全強化のため車体全体の剛性および居住空間の防音性を確保することが叫ばれている。その中で、衝撃など多くの負荷が加わる車体部材、たとえばシートベルト装置のベルトアンカーが装着され、閉断面構造を有するセンタピラーや、その他前部車体の閉断面構造を有するフロントピラーへの剛性強度の付与が望まれ、近時では、車体重量の軽量化と合わせて、かかるピラーの他にもルーフやサイドメンバー部、ロッカー部等の閉断面部分も含まれ、これらの閉断面部分に注入発泡材乃至防音材を埋め込む工夫がなされている。かかる注入発泡材の材料として、たとえば常温混合下で発泡硬化する、いわゆるポリオール主剤とポリイソシアネート硬化剤の二液型から成り、発泡剤の存在下の反応でウレタンフォームを形成しうる二液型発泡性ウレタン材料が知られているが(特開昭48-2631号、特公昭55-6531号参照)、流動状態で注入するため、閉断面部分に存在するわずかな隙間(もしくは孔部)からもはみ出してしまうことが少なくなく、このため何らかのシール工夫が必要である(特公平8-2540号、特開昭61-116509号参照)。

20

【0003】

そこで、本発明者らは、上記二液型発泡性ウレタン材料の発泡特性、特にクリームタイムとライズタイムを限定し、かつ発泡剤量の調整によって形成するウレタンフォームの比重が0.6~0.1となるようにすることにより、注入後ただちに適度の粘度を有するため、注入箇所にならずかな隙間があっても該隙間からはみ出る心配がないことを知見した。

30

【0004】

しかしながら、このように常温(0~50℃)硬化タイプの反応性の高い二液型発泡性材料の場合には、従来から用いられている二液混合装置では、吐出(注入)したとしても、その実用的時間中に混合装置内で硬化したり、注入途中で目詰まりを起こすことが少なくなく、これは実用上重大な問題となる。このため、本発明者らは、さらに検討を進めたところ、注入装置として、二液を高圧下の向流噴射で混合・吐出する二液混合高圧発泡機を用いることにより、注入からのクリームタイムを3秒以内およびライズタイムを15~120秒に設定すれば、所期目的の隙間からはみ出しを防止すると共に、注入途中の目詰まりを完全に回避できるスムーズな注入を実施しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。なお、本明細書において、「クリームタイム」とは、増粘が起こってゲル強度が出始める時間を、また「ライズタイム」とは、注入後発泡が停止するまでの時間を指称する。

40

【0005】

すなわち、本発明は、閉断面構造を有する車体部材の閉断面内部に二液型発泡性ウレタン材料を注入し、発泡硬化によってウレタンフォームを充填するに際し、二液を高圧下の向流噴射で混合・吐出する二液混合高圧発泡機を用いて上記二液型発泡性ウレタン材料を注入することにより、注入からのクリームタイムが3秒以内で、かつライズタイムが15~120秒に設定することを特徴とする二液型発泡性ウレタン材料の注入工法を提供する

50

ものである。

【0006】

本発明で注入工法の対象である二液型発泡性ウレタン材料としては、本発明で用いる二液混合高压発泡機で吐出したときに3秒以内にクリームタイムを調整し、1.5 ~ 120秒にライズタイムを調整しうるものであれば、いずれも用いることが可能であり、たとえば[1](a)主剤としてポリオール類、および(b)硬化剤としてポリイソシアネート化合物からなり、発泡剤の存在下で反応してウレタンフォームを形成しうる発泡性材料であって、上記主剤(a)側に触媒を加えて所定のクリームタイムおよびライズタイムに調整したことから成る二液型発泡性ウレタン材料や、[2]特願平9-18485号に係る、(a)主剤としてポリオール類、および(b)硬化剤としてポリイソシアネート化合物からなり、発泡剤の存在下で反応してウレタンフォームを形成しうる発泡性材料であって、上記主剤(a)側に-NH₂基および-NH-基の少なくとも1個を有する平均分子量110以上のアミン化合物を配合し、かつ主剤(a)と硬化剤(b)の合計量に対して0.05~3重量%の割合でアミン化合物の-NH₂基および/または-NH-基が存在し、および形成されるウレタンフォームの比重が0.6~0.01となるように発泡剤の量を調整したことから成る二液型発泡性ウレタン材料が挙げられる。

10

【0007】

上記主剤(a)であるポリオール類としては、たとえば多価アルコール、ビスフェノール類、脂肪族アミン、芳香族アミン、芳香環を有する脂肪族アミン、脂環族アミンなどの活性水素含有化合物に、アルキレンオキシド(たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシドの1種または2種以上)を付加反応させて得られるポリエーテルポリオールが好ましい。

20

なお、かかるポリオール類の平均水酸基価に関し、補強目的の場合では一般に150~800、好ましくは200~600の平均水酸基価が適当である。150未満では、高剛性が得られず、また800を越えると、形成されるウレタンフォームが脆くなる傾向にある。

上記多価アルコールとしては、たとえば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、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキシレングリコールなどの2価アルコール;トリメチロールプロパン、グリセリンなどの3価アルコール;ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチルグリコシド、ジグリセリン、ソルビトール、ショ糖などの4価もしくはそれ以上のアルコールが挙げられる。

30

上記ビスフェノール類としては、たとえばハイドロキノン、1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

【0008】

上記脂肪族アミンとしては、たとえばアンモニア、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、ポリメチレンジアミン(エチレンジアミン、ジアミノブタン、ジアミノプロパン、ヘキサレンジアミン、ドデカンジアミンなど)、ポリエチレンポリアミン(ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなど)、ポリエーテルジアミン等が挙げられる。

40

上記芳香族アミンとしては、たとえば2,4-もしくは2,6-ジアミノトルエン(TDA)、粗製TDA、1,2-、1,3-もしくは1,4-フェレンジアミン、ジエチルトリエレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)、粗製MDA、1,5-ナフチレンジアミン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルシクロヘキサン等が挙げられる。

上記芳香環を有する脂肪族アミンとしては、たとえば1,2-、1,3-もしくは1,4-キシレンジアミン等が挙げられる。

上記脂環族アミンとしては、たとえば4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3'

50

-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、ノルボルナンジアミン、メンセンジアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(-5,5-)ウンデカン等が挙げられる。

【0009】

上記ポリエーテルポリオール以外に、2個以上のヒドロキシル基を有するオリゴマー、たとえばポリエステルポリオール(ポリカルボン酸とポリヒドロキシル化合物の縮合物);ポリカーボネートポリオール;ポリカプロラクトンポリオール;さらにポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、エチレン性不飽和単量体で変性された重合体ポリオール等も使用することができる。

10

なお、上記ポリエステルポリオールの原料であるポリカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が、またポリヒドロキシル化合物としては、上述のポリエステルポリオールに用いる多価アルコールやポリエステルポリオールそのもの等が例示される。

【0010】

上記硬化剤(b)であるポリイソシアネート化合物としては、たとえば芳香族ポリイソシアネート;脂肪族または脂環式ポリイソシアネート;芳香脂肪族ポリイソシアネート;これらの変性物(トリメチロールプロパン、ひまし油、しょ糖などポリオール付加変性物、カルボジイミド変性物、アロファネート変性物、ウレア変性物、ビュレット変性物、イソシアヌレート変性物、オキサゾリドン変性物など)、ポリオール類と過剰のポリイソシアネート化合物の反応によって得られる末端NCO基含有ウレタンプレポリマー等の中から選定されてよい。

20

上記芳香族ポリイソシアネートとしては、たとえば1,3-もしくは1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、ジフェニルメタン-2,4'-および/または-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(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。

上記脂肪族または脂環式ポリイソシアネートとしては、たとえばイソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシ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等が挙げられる。

30

上記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえばキシリレンジイソシアネート、ト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。

これらのポリイソシアネート化合物の内、好ましいものはMDI、粗製MDI、ショ糖変性TDIおよびカルボジイミド変性MDIであり、特に好ましいのは粗製MDIである。

【0011】

上記発泡剤(通常、主剤(a)側に配合)としては、水;水素原子含有ハロゲン化炭化水素系発泡剤;低沸点炭化水素類等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用する。

40

【0012】

上記[1]で用いる触媒としては、たとえばアミン系触媒(トリエチレンジアミン、ペンタメチレンジエチルテトラミン、N-エチルモルホリン、ジエチルエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7など)や金属系触媒(オクチル酸第一錫、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛など)を使用することができる。触媒量は通常、全量中0.0001~5%が適当である。なお、かかる触媒は上記[2]での使用を否定するものではない。

【0013】

50

上記アミン化合物としては、 $-NH_2$ 基および $-NH-$ 基の少なくとも1個を有し平均分子量110以上、好ましくは120~5000、より好ましくは120~1000、さらにより好ましくは120~500のものが使用でき、たとえば上記ポリエーテルポリオール原料として例示した脂肪族アミン、芳香族アミンおよび脂環族アミン並びにこれらのアミンと上記ポリエステルポリオール原料のポリカルボン酸との縮合反応によるポリアミドやその他変性物等の中から選定されてよく、さらにこれらのアミン化合物のアルキレンオキシド付加物も使用して差し支えない。かかるアミン化合物の配合量は、主剤(a)と硬化剤(b)の合計量に対して0.05~3%(重量%、以下同様)、好ましくは0.1~1%の割合でアミン化合物の $-NH_2$ 基および/または $-NH-$ 基が存在しうるように選定する。

10

なお、上記主剤(a)と硬化剤(b)の反応比率は種々変えることができるが、通常、主剤(a)の活性水素(OH基)と硬化剤(b)のNCO基の当量比が1:0.8~10、好ましくは1:0.9~5の範囲内となるように選定すればよい。

さらにまた、必要に応じて、通常の整泡剤、着色剤(染料、顔料)、可塑剤、充填剤、難燃剤、老化防止剤、抗酸化剤などの添加成分を適量範囲で加えてもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明に係る二液型発泡性ウレタン材料の注入工法は、閉断面構造を有する車体部材(ピラー部、ルーフ部、サイドメンバー部、ロッカー部等)の閉断面内部に、二液を高圧下の向流噴射で混合・吐出する二液混合高圧発泡機を用いて、対象とする二液型発泡性ウレタン材料を注入することを特徴とする。かかる高圧注入によって、該発泡性材料の混合・吐出(注入)後の状態変化が図1に示される。すなわち、主剤と硬化剤を混合したときに、吐出後3秒以内で垂れ落ち、はみ出しの無い粘度となり(いわゆるクリームタイム3秒以内)、そしてライズタイムが15~120秒、好ましくは15~60秒に設定される。これによって、充填すべき容積の隅々まで充填され、しかも、隙間からはみ出しも完全に防止される。なお、本発明で用いる二液混合高圧発泡機としては、好ましくは小型軽量のミキシングヘッドを装備したもの、たとえば東邦機械工業(株)製のNR-205型ミキシングヘッドを装備したガスマー社製のVH-3000高圧PU発泡機を用いることができる。

20

【0015】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1、2および比較例1

下記表1に示す重量部数のポリオール類、アミン化合物(3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン)、発泡剤(水)および触媒(ペンタメチレンジエチルテトラミン)の主剤側と、硬化剤の粗製MDIとを用い、これらを上記東邦機械工業(株)製のNR-205型ミキシングヘッドを装備したVH-3000高圧PU発泡機により、以下の手順に従って、図2に示す注入型枠1(ロッカー部を想定)へ注入する。このときのクリームタイムおよびライズタイム、並びに下記の性能試験(充填性、はみ出し性)の結果を表1に併記する。

40

なお、ここで用いる注入型枠1は、それぞれ図2に示す寸法(mm単位)(但し、厚みは全て15mm)の後方枠板2、各枠板3a,3b,3c,3d、前方枠板4(上方箇所直径20mmの注入口4Aが設けられている)、および底板5を、図2に示すように、前面側に2mmの隙間6を設けて組立てたもので、その中に図3に示す寸法(mm単位)の仕切板7がその側面が型枠1の左内側面から245mmの位置にくるように固定され、かつ枠板3c、底板5からのクリアランスが2mmとなるように設定されている。

【0016】

注入手順

二液原料の主剤と硬化剤を、材料の粘度、反応速度などの特性を一定範囲に管理するために、それぞれ40℃に保温しながら、かつ原料供給シリンダーユニットの油圧を50kg/

50

cm²に設定下、3/8インチ径と1/4インチ径のホースを介してミキシングヘッドに供給せしめる(ここで、供給された原料は同様な配管でペール缶に戻される)。ミキシングヘッドにおいて、吐出時には油圧源から供給される圧力でシリンダーを抜いて吐出する(そのとき、循環経路は遮断もしくは流量制限されるような構造となっている)。吐出を停止するのは、タイマー等により電磁弁でシリンダーを戻すように油圧を制御する(この場合、油圧を150~200 kg/cm²に設定)。原料の吐出量は、それぞれ5000 cc/分に調整する。原料吐出時の圧力がそれぞれ75~150 kg・f/cm²となるようにミキシングヘッドの噴射ノズルの口径を調整する。二液原料の注入量は、発泡後の充填容量が3300 ccとなるように設定する。

【0017】

10

性能試験

1 充填性

注入型枠1において、下から高さ100 mmが完全に充填された場合を とし、そうでない場合は×

2 はみ出し性

注入型枠1の隙間6から50 mm以上はみ出した場合は×、それ未満のはみ出しは

【表1】

	実 施 例		比較例1
	1	2	
ポリオール類			
(注1)(水酸基価)			
ポリオールA(560)	—	25	—
” B(240)	50	25	50
アミン化合物	—	3	—
発泡剤(水)	2	0.1	2
触 媒	1	1	0.2
硬 化 剤	62	62	62
クリームタイム(秒)	3以内	3以内	10
ライズタイム(秒)	15	30	60
①充填性	○	○	○
②はみ出し性	○	○	×

20

30

40

表1中、

注1)ポリオールA = 三洋化成工業(株)製のポリエーテルトリオール(トリメチロールプロパンベース)、「サンニックスTE-300」

50

ポリオール B = 同(株)製のポリエーテルトリオール(トリメチロールプロパンベース)、「サンニックス TP - 700」

【0018】

【発明の効果】

表1の結果、所定のクリームタイムおよびライズタイムを確保すれば、自動車閉断面部の隙間等からはみ出しや垂れ落ちのないことが認められ、自動車製造ラインにおいて完成車に近い工程でも、注入発泡材の注入作業を行なうことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明注入工法における発泡性材料の混合・吐出後の状態変化(時間による粘度変化)の概要を示すグラフである。

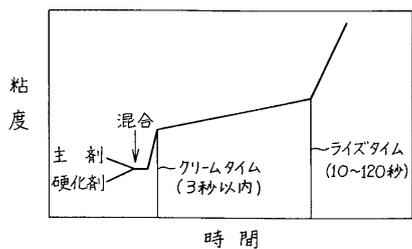
【図2】 本発明実施例で用いた注入型枠の一例を示す斜視図である。

【図3】 図2の注入型枠の中へ設置する仕切板を示す斜視図である。

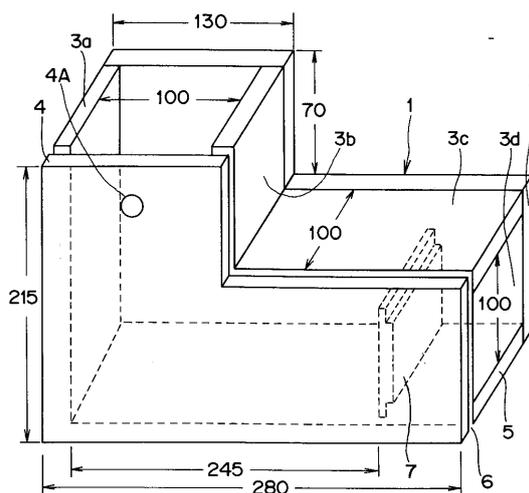
【符号の説明】

- 1: 注入型枠
- 4A: 注入口
- 6: 隙間
- 7: 仕切板

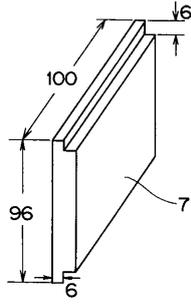
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 若森 達也

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内

審査官 保倉 行雄

(56)参考文献 特開平04-202415(JP,A)

特開平03-047823(JP,A)

特開昭48-002631(JP,A)

特開昭61-116509(JP,A)

特開昭63-027520(JP,A)

特公平08-002540(JP,B2)

特公昭55-006531(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B29C45/00~45/84