

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4684635号
(P4684635)

(45) 発行日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 18/54 (2006.01) C O 8 G 18/54
C O 8 G 101/00 (2006.01) C O 8 G 101:00

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-348951 (P2004-348951)	(73) 特許権者	000117102
(22) 出願日	平成16年12月1日 (2004.12.1)		旭有機材工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-152218 (P2006-152218A)		宮崎県延岡市中の瀬町2丁目5955番地
(43) 公開日	平成18年6月15日 (2006.6.15)	(74) 代理人	100078190
審査請求日	平成19年9月6日 (2007.9.6)		弁理士 中島 三千雄
前置審査		(74) 代理人	100115174
			弁理士 中島 正博
		(72) 発明者	宮本 貴司
			愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番地の4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内
		(72) 発明者	吉村 晃一
			愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番地の4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物及び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】

発泡剤の存在下、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを、ポリイソシアネート成分の N C O 基とポリオール成分の O H 基との当量比 (N C O / O H) が 0 . 5 ~ 3 . 0 となる割合において反応、発泡せしめることにより得られる硬質ポリウレタンフォームの製造に使用される硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物であって、

前記ポリオール成分として、少なくとも、オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂を含有せしめてなり、且つ該オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂が、(1) オルソクレゾール及びフェノールをアルデヒド類と反応させて得られる共縮合型のベンジルエーテル型フェノール樹脂、(2) ベンジルエーテル型のオルソクレゾール樹脂とベンジルエーテル型のフェノール樹脂とを混合して得られる混合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂、及び(3) かかる(1) 又は(2) の樹脂を、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン、エポキシ化合物、フルフリルアルコール、ポリビニルアルコール、尿素、アマニ油、カシューナッツ殻液、ロジン、澱粉、及び単糖類からなる群より選ばれた改質剤と混合乃至は反応せしめることによって、改質して得られる改質型オルソクレゾール変性フェノール樹脂からなる群より選択されることを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物。

【請求項 2】

フッ素系界面活性剤が、更に含有せしめられている請求項 1 に記載の硬質ポリウレタン

フォーム用原料組成物。

【請求項 3】

発泡剤の存在下において、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを、ポリイソシアネート成分の NCO 基とポリオール成分の OH 基との当量比 (NCO/OH) が 0.5 ~ 3.0 となる割合において反応、発泡せしめることにより、硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、

前記ポリオール成分として、少なくとも、オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂を用いると共に、該オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂が、(1) オルソクレゾール及びフェノールをアルデヒド類と反応させて得られる共縮合型のベンジルエーテル型フェノール樹脂、(2) ベンジルエーテル型のオルソクレゾール樹脂とベンジルエーテル型のフェノール樹脂とを混合して得られる混合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂、及び(3) かかる(1)又は(2)の樹脂を、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン、エポキシ化合物、フルフリルアルコール、ポリビニルアルコール、尿素、アマニ油、カシューナッツ殻液、ロジン、澱粉、及び単糖類からなる群より選ばれた改質剤と混合乃至は反応せしめることによって、改質して得られる改質型オルソクレゾール変性フェノール樹脂からなる群より選択されることを特徴とする硬質ポリ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】

【0001】

本発明は、硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法に係り、特に、所定の発泡剤の存在下、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応、発泡せしめることにより、硬質ポリウレタンフォームを有利に製造する技術に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、硬質ポリウレタンフォームは、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との間で、ウレタン化反応を進行させる一方、適当な発泡剤による発泡作用にて発泡体構造と為すことによって、製造されてきているが、フォームの難燃性や耐熱性等の特性を改善する等の目的から、フェノールとアルデヒドから合成されるフェノール樹脂を、ポリオール成分の一つとして用いて、ポリイソシアネート成分と反応させ、フェノール変性ポリウレタンフォームとすることが、知られている。そのようなフェノール樹脂の使用は、イソシアネート基とフェノール樹脂中の OH 基とが反応して、ウレタン結合を形成することが可能であるからであり、その場合において、フェノール樹脂中のフェノール性水酸基とメチロール基とが、そのような反応に関与することとなる。

【0003】

そして、特開平 11 - 228664 号公報 (特許文献 1) においては、ポリオール成分として、少なくとも 50 重量%がクレゾールであるフェノールモノマー成分を用いた平均分子量が 250 ~ 1000 であるノボラック型フェノール樹脂又はそれを 40 重量%以上含有するポリオールを用いて、フェノール変性ポリウレタンフォームを製造することにより、従来のポリウレタン発泡機がそのまま或いは僅かの手直しで使用可能であるという特徴を発揮しつつ、その難燃性を著しく高め得ることが明らかにされているが、そこで用いられるノボラック型フェノール樹脂は、固形であるために、その取扱いが困難である等の問題を内在しているのである。

【0004】

また、この種のフェノール変性ポリウレタンフォームにあっては、通常のポリオール類を用いる場合とは異なり、フェノール樹脂とポリイソシアネート成分との反応 (ウレタン化) を制御することが、一般に困難であって、そのために、生成するフォーム内部にクラック (セルの割れ) を発生させたり、また、スコーチ (焼け) が惹起されたり、更には、型への充填性が悪化する等という問題を内在している。中でも、従来から使用されている

ベンジリックエーテル型フェノール樹脂は、メチロール基を有しており、更には、樹脂製造時に金属触媒も使用されていることから、ポリウレタンフォームの製造時の反応制御が著しく困難なものとなっているのである。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 2 8 6 6 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、ポリオール成分の少なくとも一つとしてフェノール樹脂を用いて、硬質ポリウレタンフォームを製造するに際して、そのウレタン化反応を制御し易くして、成形性を向上し、形成されるフォームにおける欠陥の発生を効果的に抑制乃至は阻止し、また、フォーム特性の改善を図ることにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

そして、本発明は、そのような課題を解決するために、発泡剤の存在下、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応、発泡せしめることにより得られる硬質ポリウレタンフォームの製造に使用される硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物であって、前記ポリオール成分として、少なくとも、オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂を含有せしめたことを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物を、その要旨とするものである。

【 0 0 0 8 】

なお、このような本発明に従う硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物の望ましい態様の一つによれば、フッ素系界面活性剤が、更に含有せしめられることとなる。

【 0 0 0 9 】

また、本発明にあっては、前記した課題を解決するために、発泡剤の存在下において、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応、発泡せしめることにより、硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、前記ポリオール成分として、少なくとも、オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法をも、その要旨としている。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

このような本発明に従う硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物や硬質ポリウレタンフォームの製造方法によれば、ポリオール成分の少なくとも一つとして使用されるフェノール樹脂として、オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂が用いられ、それと所定のポリイソシアネート成分とを反応せしめるようになっていることによって、ポリウレタンフォーム形成時の反応が制御しやすくなり、また、それらポリオール成分とポリイソシアネート成分との相溶性が効果的に向上され得ることとなるのであり、また、フォーム内部のクラックの発生が有利に抑制乃至は阻止され得、更に、スコーチの改善も効果的に図られ得るのである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明における好ましい態様の一つに従って、フッ素系界面活性剤が、更に含有せしめられていることにより、本発明に従う硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物においては、ポリオール成分（特定のフェノール樹脂）とポリイソシアネート成分との相溶性が更に向上され得、またフォーム内部のクラックの発生が更に有利に抑制乃至は阻止され得ると共に、型への充填性も更に向上され得るという効果が、追加的に奏され得るのである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

ところで、上述せる如き本発明において、目的とする硬質ポリウレタンフォームを製造

10

20

30

40

50

するために用いられる原料の一つであるポリオール成分としては、少なくとも、オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂、換言すれば、オルソクレゾールで変性したベンジルエーテル型フェノール樹脂が用いられることとなるが、そのようなオルソクレゾール変性フェノール樹脂は、従来から公知のものであって、例えば、金属塩等の反応触媒の存在下において、オルソクレゾール及び／又はフェノールを、アルデヒド類と反応せしめて得られる、(1)オルソクレゾールとフェノールとの共縮合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂、(2)オルソクレゾール樹脂とフェノール樹脂とを混合して形成される混合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂の他、これら(1)及び(2)の樹脂を変性剤(改質剤)で改質した、(3)改質型オルソクレゾール変性フェノール樹脂、及び、それら(1)、(2)及び(3)のうちの2種以上を組み合わせた混合物等を、例示することが出来る。

10

【0013】

より具体的には、上記した(1)の共縮合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂は、オルソクレゾール及びフェノールを、同時的又は段階的に、アルデヒド類と反応させて得られる共縮合樹脂であって、使用する反応触媒の種類等、反応条件によって、ノボラック型、レゾール型、ベンジルエーテル型、及びこれらのタイプを組み合わせた共縮合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂が得られるが、本発明においては、上述せるように、ベンジルエーテル型の共縮合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂が、用いられることとなる。なお、オルソクレゾールとフェノールの配合比率としては、一般に、オルソクレゾール/フェノール(重量比) = 10/90 ~ 90/10程度、好ましくは、30/70 ~ 70/30程度が採用される。

20

【0014】

また、上記した(2)の混合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂は、オルソクレゾールとアルデヒド類とを反応させて得られる、ノボラック型、レゾール型及びベンジルエーテル型のオルソクレゾール樹脂の群から選ばれる少なくとも1種のオルソクレゾール樹脂と、フェノールとアルデヒド類とを反応させて得られる、ノボラック型、レゾール型及びベンジルエーテル型のフェノール樹脂の群から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂とを、混合することによって得られるものであるが、その中でも、本発明においては、ベンジルエーテル型オルソクレゾール樹脂とベンジルエーテル型フェノール樹脂とを混合した、ベンジルエーテル型の混合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂が、用いられる。なお、このような混合型オルソクレゾール変性フェノール樹脂にあっても、オルソクレゾールとフェノールとの配合比率が上述せる範囲となるように、オルソクレゾール樹脂とフェノール樹脂とが、好ましくは、オルソクレゾール樹脂/フェノール樹脂(重量比) = 10/90 ~ 90/10、より好ましくは、30/70 ~ 70/30の割合となるように、混合されることとなる。

30

【0015】

加えて、上記した(3)の改質型オルソクレゾール変性フェノール樹脂にあっては、前述せる共縮合樹脂、オルソクレゾール樹脂又はフェノール樹脂の製造時乃至は製造後に、更に任意の変性剤(改質剤)、例えば、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン、エポキシ化合物(エポキシ樹脂を含む)、フルフリルアルコール、ポリビニルアルコール、尿素、アマニ油、カシューナッツ殻液、ロジン、澱粉、単糖類等と、混合乃至は反応せしめることによって改質された、ノボラック型、レゾール型及びベンジルエーテル型の樹脂の群から選ばれる少なくとも1種の改質型オルソクレゾール変性フェノール樹脂であるが、それらの中でも、本発明においては、ベンジルエーテル型の改質型オルソクレゾール変性フェノール樹脂が、用いられるのである。

40

【0016】

そして、本発明にあっては、かくの如き特定のフェノール樹脂が、ポリオール成分の全量を与えるように使用される他、従来からポリウレタンフォームを製造する際に用いられ

50

ている公知の各種のポリオール化合物と組み合わせて、ポリオール成分として用いられることとなる。なお、そのようなポリオール化合物と特定のフェノール樹脂との配合割合は、目的とする硬質ポリウレタンフォームの特性等によって、適宜に選定されることとなるが、一般に、ポリオール成分中、特定のフェノール樹脂は、重量で10%以上となるように配合することが望ましく、特に好ましくは、30~90%程度の割合において用いられることとなる。

【0017】

なお、ここにおいて、本発明に従う特定のフェノール樹脂と共に、ポリオール成分として用いられる他のポリオール化合物としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、エーテル系ジオール、ポリマーポリオール等、従来から公知の各種のポリオール化合物を例示することが出来る。より具体的には、それらポリオール化合物のうち、ポリエーテルポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ショ糖等の多価アルコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アニリン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、トリレンジアミン等のアミン類等、2個以上の活性水素含有化合物に、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等）を反応させて得られるポリエーテルポリオール等を挙げることが出来る。また、ポリエステルポリオールの例としては、多価アルコールと、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ダイマー酸等のポリカルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールの他、ラクトン類を開環重合させて得られるラクトン系ポリエステルポリオール等を挙げることが出来る。

【0018】

一方、本発明に従う硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物の主たる原料の他の一つであるポリイソシアネート成分としては、分子中にイソシアネート基を2個以上有する有機系イソシアネート化合物であれば、特に限定されず、従来から公知の各種のポリイソシアネートが適宜に選択されて用いられることとなる。そして、そのようなポリイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（通称：クルードMDI）、トリレンジイソシアネート（通称：TDI）、混合TDI、キシレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートや、これら芳香族ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られるウレタン変性ポリイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。また、必要に応じて、イソホロンジイソシアネート、水添加メチレンジフェニルジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、イソシアヌレート変性、ピュレット変性、カルボジイミド変性ポリイソシアネート等の変性ポリイソシアネート等を使用することも可能である。

【0019】

そして、上述せる如きポリイソシアネート成分の使用量は、フォームの種類（ウレタン型、ウレタンヌレート型、ヌレート型）、物性及び用途等に応じて、適宜に設定されることとなるが、一般に、ポリイソシアネート成分のイソシアネート基（NCO基）とポリオール成分の水酸基（OH基）との当量比（NCO基/OH基；以下、NCO指数という）が、0.5~3.0程度の範囲で、且つ、ポリオール成分とポリイソシアネート成分の体積比（ポリイソシアネート成分/ポリオール成分）が、1.0~2.0程度の範囲となる量が、好適に採用されることとなる。

【0020】

また、本発明においては、上記したポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応せしめて形成されるポリウレタンを発泡させるために、従来から公知の各種の発泡剤が適宜に選択されて、用いられることとなる。そして、そのようなフォームを形成するための発泡剤としては、通常、ジクロロフルオロエタン（代替フロンHCFC-141b）、ジクロロペンタフルオロプロパン（代替フロンHCFC-225）、次世代の発泡剤である

1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245fa) や 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (HFC - 365mfc)、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロペンタン、メチレンクロリドなどのハロゲン化炭化水素類、ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類及びポリイソシアネートと過酸化水素及び水の反応を利用した反応型発泡剤、アミン類の二酸化炭素付加物などの分解型発泡剤及びこれらの組み合わせが用いられるが、必要に応じてジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等の脂肪族エーテル類、パラトルエンスルホンヒドラジッド、オキシビスベンゼンスルホンヒドラジッド、アゾビスイソブチロニトリルなどの熱分解型発泡剤、空気、窒素、二酸化炭素、ブタン等のガス体なども使用される。発泡剤の使用量は、フォーム密度、発泡剤の種類などにより異なるが、一般的には、ポリオール成分の 100 重量部当り、0.1 ~ 50 重量部の範囲で選定される。

10

【0021】

さらに、本発明に従う硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物には、フッ素系界面活性剤が、有利に添加、配合せしめられる。このフッ素系界面活性剤の配合によって、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との相溶性が更に向上せしめられ得。またフォーム内部のクラックの発生が更に有利に抑制乃至は阻止され得ることとなることに加えて、型への充填性乃至は成形性が有利に向上させられ得るのである。

【0022】

なお、ここで使用されるフッ素系界面活性剤とは、通常の界面活性剤の疎水基の炭素原子 (C) に結合した水素原子 (H) の代わりに、その一部又は全部をフッ素原子 (F) で置換したものをいう。このフッ素系界面活性剤には、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等があり、アニオン系としては、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩やパーフルオロアルキルリン酸エステル等、カチオン系としては、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等、ノニオン系としては、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー等にそれぞれ代表され、各々単独或は2種類以上を組み合わせることもできる他、フッ素系以外の界面活性剤とも組み合わせる使用できる。

20

【0023】

そして、このようなフッ素系界面活性剤は、その添加効果を有効に発揮せしめるべく、一般に、ポリオール成分の 100 重量部に対して、0.01 ~ 5 重量部の割合において、好ましくは 0.05 ~ 1 重量部の割合において、用いられることとなる。その添加量が多くなり過ぎると、反応過程において破泡して、フォーム形成が困難となったり、フォームが脆くなる等の物性低下を惹起する恐れが生じる。

30

【0024】

更にまた、目的とする硬質ポリウレタンフォームを製造するに際しては、上記したポリオール成分やポリイソシアネート成分、そして発泡剤や、有利に添加されるフッ素系界面活性剤の他にも、従来と同様に、触媒や整泡剤等が、適宜に添加されて、用いられることとなる。

【0025】

ここで、上記した触媒としては、例えば、第三級アミン、ジブチルスズジラウレート、エチルモルホリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ヒドロキシアルキル第四級アンモニウム塩、ナフテン酸鉛、オクチル酸カリウム、酢酸ナトリウム、ヘキサヒドロトリアジン等の硬化触媒、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、レゾルシン等を挙げることが出来、これらのうちの少なくとも1種以上が、適宜に選択されて、用いられることとなる。また、触媒の使用量にあっても、従来と同様な使用量が採用され、一般に、ポリオール成分の 100 重量部に対して、0.1 ~ 15 重量部となる割合が、採用される。

40

【0026】

50

また、整泡剤としては、非イオン性界面活性剤が、好適に採用されることとなるが、場合によっては、アニオン性界面活性剤のような他の界面活性剤を、単独で、又は非イオン性界面活性剤と組み合わせて、使用することも可能である。なお、かかる非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリシロキサンオキシアルキレン共重合体、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ヒマシ油エチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、ラウリル脂肪酸エチレンオキシド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキシド付加物及びこれらの混合物等を挙げる事が出来る。また、この整泡剤の使用量は、通常、ポリオール成分の100重量部に対して、0.3～10重量部程度となる範囲で、適宜に設定されることとなる。

【0027】

10

加えて、本発明においては、更に必要に応じて、尿素、メラミン等のホルムアルデヒド捕捉剤；トリメチルメトキシシラン等の気泡微細化剤；メラミン系化合物、含リン系化合物、含ハロゲン系化合物、赤リン、水酸化アルミニウム等の難燃剤；可塑剤（粘度調整剤）；酸化防止剤；防カビ剤；着色剤；充填剤；補強基材等の各種添加剤が、所望とするフォーム構造を生ぜしめ易い公知の配合となるように、適宜に選択されて、使用され得るのである。

【0028】

ところで、本発明に従う硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物は、上述せる如きポリオール成分に対して、発泡剤、触媒、整泡剤、及び、その他必要に応じて用いられる各種添加剤を配合したポリオール組成物（プレミックス液）に、更に、ポリイソシアネート成分を組み合わせた、一液型や二液型の組成物であって、これらの各種原料成分を、高圧衝突混合機等の公知の攪拌機等を用いて、攪拌、混合することにより、液状の発泡性組成物として、目的とする硬質ポリウレタンフォームの形成に供されるのである。

20

【0029】

このように、本発明によれば、ポリオール成分として少なくともオルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂を用いていることによって、そのようなポリオール成分とポリイソシアネート成分との相溶性がよく、それら両成分のウレタン化反応の制御が容易に行なわれ得て、成形性や、得られる硬質ポリウレタンフォームの特性を著しく改善せしめ得ることとなるのである。

【実施例】

30

【0030】

以下に、幾つかの実施例を用いて、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明は、そのような実施例の記載によって、何等限定的に解釈されるものではないことが、理解されるべきである。

【0031】

- フェノール樹脂製造例1 -

温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応容器に、フェノール2300部（重量基準、以下同じ）及び92%パラホルムアルデヒド960部、ナフテン酸鉛2.5部、酸化鉛1.2部を仕込み、100の温度まで昇温して、同温度で1.5時間反応させた後、更に115まで昇温して、同温度で1時間反応させ、その後、40に冷却した。次いで、攪拌下に、反応系内を20～60mmHg程度の減圧にすると共に、115の温度まで加熱して、濃縮することにより、ベンジルエーテル型フェノール樹脂Aを製造した。そして、この得られたベンジルエーテル型のフェノール樹脂Aは、カールフィッシャー法にて測定した水分含有量が0.2重量%であり、また、その粘度が7000mPa・s/25となるものであった。

40

【0032】

- フェノール樹脂製造例2 -

温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応容器に、o-クレゾール1000部及び92%パラホルムアルデヒド780部、ナフテン酸鉛2.8部、酸化鉛1.3部を仕込み、100の温度まで昇温して、同温度で1時間反応させた後、30の温度に冷却した。

50

引き続き、その得られた反応生成物に、フェノール 1000 部を加え、100 の温度で 1.5 時間反応させた後、115 の温度に昇温せしめ、同温度で 1 時間反応させ、その後、40 の温度に冷却した。次いで、攪拌下に、反応系内を 20 ~ 60 mmHg 程度の減圧にすると共に、115 の温度まで加熱して、濃縮することにより、オルソクレゾール変性ベンジルエーテル型のフェノール樹脂 B を製造した。そして、この得られたオルソクレゾール変性ベンジルエーテル型フェノール樹脂 B について、その水分含有量をカールフィッシャー法にて測定した結果、0.2 重量%であり、また、その粘度は、7000 mPa・s / 25 であった。

【0033】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1

上記で得られたベンジルエーテル型フェノール樹脂の 2 種（フェノール樹脂 A 及び B）のうちの何れかの 70 部と、他のポリオール化合物としてのアミン系ポリエーテルポリオール（旭硝子株式会社製、商品名：EXCENOL 480A）の 30 部と、整泡剤としてのシリコン系非イオン性界面活性剤の 1 部、粘度調整剤としてのトリス（クロロプロフィル）フォスフェート（アクゾノベル株式会社製、商品名：ファイロール PCF）の 10 部と、発泡剤としてのハイドロフルオロカーボン（ダイキン工業株式会社製、商品名：AE-51）の 4 部とを用い、更に、実施例 2 においては、フッ素系界面活性剤（セイミケミカル株式会社製、商品名：サーフロン S-141）の 0.2 部を用い、そして、ゲルタイムが 50 秒となるように、泡化触媒（東ソー株式会社製、商品名：TOYO CAT-DT）及びウレタン化触媒（三共エプロダクツ株式会社製、商品名：DABCO-33LV）を混合して、各種プレミックス液（ポリオール成分）を調製した。

【0034】

一方、ポリイソシアネート成分として、25 に温度調節したクルード MDI（三井武田ケミカル株式会社製、商品名：コスモネート M200、NCO 含有量 = 30.5 重量%）を、準備した。

【0035】

次いで、かかる調製されたプレミックス液（ポリオール成分）とポリイソシアネート成分を用い、前者の 55.0 部と後者の 57.5 部を、ポリエチレン製カップ（容量：500 cc）内に秤取し、その後、ホモディスパー（特殊機化工業株式会社製、商品名）にて高速攪拌混合せしめて、硬質ポリウレタンフォーム用原料組成物を調製した後、下記の如き特性測定のための各種の成形型内に注入して、発泡硬化させることにより、硬質ポリウレタン系フォームを、それぞれ製造した。そして、その際の発泡挙動やフォーム物性を、下記の如くして評価し、その結果を、下記表 1 に示した。なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合は、NCO 指数が 1.10 となる割合において、行なった。

【0036】

また、比較例 1 においては、o-クレゾールにて変性されていないベンジルエーテル型フェノール樹脂であるフェノール樹脂 A を用いて、実施例 1 と同様な配合割合にて調製されたプレミックス液（ポリオール成分）を用い、これと、前記ポリイソシアネート成分とを、上記と同様に反応せしめて、硬質ポリウレタンフォームの製造を行ない、その際の発泡挙動やフォーム特性について、上記と同様な評価を行った。

【0037】

上記のフォームの形成に際しては、先ず、原料組成物の反応性を判断するために、発泡挙動を示すクリームタイム、ゲルタイム及びライズタイムについて、それぞれ測定した。なお、クリームタイムは、ポリオール成分（プレミックス液）とポリイソシアネート成分の混合開始から発泡が始まるまでの時間であり、ゲルタイムは、それら 2 成分の混合開始からフォームの表面が糸引き可能な粘着性を示すまでの時間を表し、ライズタイムは、前記 2 成分の混合開始から発泡が終了するまでの時間を、それぞれ示している。

【0038】

また、フォーム物性については、内部クラックの存在の有無、スコーチ（焼け）発生の有無、型への充填性、更には 2 成分の相溶性について、下記の如き手法に従って、それぞ

れ評価して、その結果を、下記表 1 に示した。

【 0 0 3 9 】

- 内部クラック、スコーチ評価 -

上記で得られた原料組成物を、カップ内で、フリー発泡により、発泡硬化させて作製したフォームを、環境温度：25 の下で、24 時間放置した後、かかるフォームを縦方向へ切断し、内部クラックの存在の有無を、目視にて確認して、クラック多数ありを×、小さいクラックありを○、クラックなしを○として、評価した。

【 0 0 4 0 】

また、スコーチ（焼け）については、フリー発泡して得られたカップ状のフォームについて、それを、半分にカットして、内部のスコーチの有無について、目視にて確認し、スコーチありを×、スコーチなしを○として、評価した。

10

【 0 0 4 1 】

- 型への充填性（成形性）評価 -

上記調製された原料組成物を、予め60 に温調しておいた150 mm × 150 mm × 50 mmの金型の中心部へ規定量注入して、発泡硬化させることにより、ポリウレタンフォームのパネルを製造した後、かかるパネルを金型から取り出して、パネルの成形状態から、型への原料組成物の注入具合、ひいてはフォームの充填性を目視にて確認し、充填不可を×、端部のみ充填せずを○、端部へも充填しているものを○として、評価した。

【 0 0 4 2 】

- 2成分の相溶性評価 -

20

前記したポリオール成分（プレミックス液）とポリイソシアネート成分の攪拌混合時において、それらの攪拌混合条件を、（a）ポリオール成分の液温 / ポリイソシアネート成分の液温 = 35 / 25 、攪拌回転数 = 8000 rpm又は（b）ポリオール成分の液温 / ポリイソシアネート成分の液温 = 25 / 15 、攪拌回転数 = 1500 rpmとして、それぞれの条件下で攪拌混合して得られた原料組成物を用いて、発泡硬化させることにより、ポリウレタンフォームを得た。なお、上記（b）は、攪拌混合条件を悪くして、敢えて2成分の混ざりを悪くして、原料組成物を調製したものである。

【 0 0 4 3 】

そして、上記（a）及び（b）の攪拌混合条件下において得られたそれぞれのポリウレタンフォームの高さを測定して、攪拌混合条件（b）でのフォーム伸びを、（a）での攪拌混合条件でのフォーム伸びにて除すことにより、伸び率を求め、それが60 %未満の場合には×、60 %以上80 %未満は○、80 %以上は○として、評価した。

30

【 0 0 4 4 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
使用フェノール樹脂		B	B	A
プレミックス組成(部)	フェノール樹脂	70	70	70
	ポリオール	30	30	30
	整泡剤	1	1	1
	粘度調整剤	10	10	10
	発泡剤	4	4	4
	フッ素系界面活性剤	-	0.2	-
	泡化触媒	ゲルタイムが50秒となるように調整して投入		
	ウレタン化触媒			
発泡挙動	クリームタイム(sec)	36	32	44
	ゲルタイム(sec)	50	50	50
	ライズタイム(sec)	62	60	57
フォーム物性	内部クラック	△	△	×
	スコーチ	○	○	×
	型への充填性	×	△	×
	2成分の相溶性	△	○	×

【0045】

かかる表1の結果から明らかなように、本発明に従う実施例1及び2の原料組成物を用いた場合にあっては、発泡挙動において、クリームタイムからゲルタイムに至る時間が長く、それによって、ウレタン化反応の反応制御が容易であることを認めることができるのである。また、フォーム物性にあっては、内部クラック、スコーチ、型への充填性、更にはポリオール成分とポリイソシアネート成分との相溶性において、優れた結果が得られることを認めることができる。

フロントページの続き

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2003-048948(JP,A)
特開平06-073151(JP,A)
特開平05-239169(JP,A)
特開平11-228664(JP,A)
特開平03-115419(JP,A)

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