

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3837854号
(P3837854)

(45) 発行日 平成18年10月25日(2006.10.25)

(24) 登録日 平成18年8月11日(2006.8.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 283/06 (2006.01)

C O 8 F 283/06

C O 8 G 18/63 (2006.01)

C O 8 G 18/63

F

C O 8 J 9/14 (2006.01)

C O 8 J 9/14

C F F

C O 8 G 101/00 (2006.01)

C O 8 G 101/00

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-214962
 (22) 出願日 平成9年8月8日(1997.8.8)
 (65) 公開番号 特開平11-60651
 (43) 公開日 平成11年3月2日(1999.3.2)
 審査請求日 平成15年8月25日(2003.8.25)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー分散ポリオール製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール(X)中で重合性不飽和基を有するモノマーを重合することにより、ポリマー微粒子がポリオール中に分散した硬質ポリウレタンフォーム製造用のポリマー分散ポリオール(A)を製造するポリマー分散ポリオールの製造方法において、
 前記ポリオール(X)が、水酸基価が84mg KOH/g以下であってオキシエチレン基含量40重量%以上のポリエーテルポリオール(Y)の5~40重量%と水酸基価400~850mg KOH/gのポリオール60~95重量%との混合物であり、
 かつ、平均の水酸基価が200~800mg KOH/gであることを特徴とするポリマー分散ポリオールの製造方法。

【請求項2】

前記ポリエーテルポリオール(Y)が多価アルコールにプロピレンオキシド及びエチレンオキシドをランダムに付加して得られるポリエーテルポリオールである請求項1に記載のポリマー分散ポリオールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリマー分散ポリオールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

硬質ポリウレタンフォームは比較的水酸基価の高いポリオールとポリイソシアネートを触媒や発泡剤、整泡剤などの添加剤の存在下に反応させて得られる。その発泡剤としては主にCFC-11が使用されてきたが、クロロフルオロカーボンの全廃が決定し、近年HFC-141bに代表されるヒドロクロロフルオロカーボンや、水が発泡剤として広く採用されている。

【0003】

さらに、原料使用量削減によるコストダウン及び軽量化のため、フォームの低密度化が要望されているが、CFC-11から上記発泡剤へ切り替えることによりフォームの樹脂強度が低下し、ボードに代表される硬質ポリウレタンフォームの収縮が発生する問題がある。この収縮を防止するためにポリマー分散ポリオールを高水酸基価のポリオールに添加し、硬質ポリウレタンフォームを製造する方法が知られている（特開昭57-25313）。

10

【0004】

ポリマー分散ポリオールとは、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどのポリオール中に、重合性不飽和基を有するモノマーを重合して得られるポリマー微粒子が分散したものであり、従来から軟質又は半硬質のポリウレタンフォームの原料として使用され、これらポリウレタン組成物の物性を向上させるために用いられてきた。前記、ポリマー分散ポリオールを高水酸基価のポリオールに添加し、寸法安定性が良好な硬質ポリウレタンフォームを製造する技術においては、このポリマー微粒子が何らかの作用を及ぼしていると考えられる。

20

【0005】

ポリマー分散ポリオールを製造する方法は、例えば特公昭39-24737、特公昭43-22108、特公昭47-15108、特公昭47-47999、特公昭52-3439、特公昭52-13834、特公昭54-15289、特公昭59-5608、特公昭60-17372等に記載されているように、重合性不飽和基を有しない飽和ポリオール中で、場合によっては重合性不飽和基を有する不飽和ポリオールの存在する条件下で重合性不飽和基を有するモノマーの重合を行い、その後未反応分を除去するものである。ポリオールとしては各種のポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールが知られている。

【0006】

30

【発明が解決しようとする課題】

上記した従来のポリマー分散ポリオールは、軟質又は半硬質のポリウレタンフォームの原料として使用されている低水酸基価（50mg KOH/g以下）のポリマー分散ポリオールである。したがって、従来の低水酸基価のポリマー分散ポリオールは水酸基価の高い硬質ポリウレタンフォーム用ポリオールとの相溶性に乏しく、併用するとポリオール（ポリマー微粒子）が分離又は増粘するため、従来の低水酸基価のポリマー分散ポリオールを硬質ポリウレタンフォーム用原料として使用することは困難であった。

【0007】

一般に、ポリオール中で重合性不飽和基を有するモノマーを重合してポリマー分散ポリオールを合成する際、ポリオールの水酸基価が高くなればなるほど（ポリオールの分子量が低下するほど）ポリオールによる粒子安定化作用が減少し、重合時の粒子が成長する過程での粒子同士の凝集がきわめて起こりやすくなり凝集塊が生成する。

40

【0008】

特開平2-240125、特公平7-80986には高水酸基価のポリマー分散ポリオールに関する記載があるが、ここで提案されている方法でもポリマー微粒子の分散安定性が充分でなかった。

【0009】

本発明は、以上説明した問題点を解決するため、硬質ポリウレタンフォーム用ポリオールとの相溶性に優れ、硬質ポリウレタンフォームを製造できる原料として使用可能な、分散安定性が良好でしかも低粘度である高水酸基価のポリマー分散ポリオールを製造する新規

50

な方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の発明である。

〔 1 〕ポリオール（ X ）中で重合性不飽和基を有するモノマーを重合することにより、ポリマー微粒子がポリオール中に分散した硬質ポリウレタンフォーム製造用のポリマー分散ポリオール（ A ）を製造するポリマー分散ポリオールの製造方法において、前記ポリオール（ X ）が、水酸基価が 84 mg KOH / g 以下であってオキシエチレン基含量 $40 \text{ 重量\%}$ 以上のポリエーテルポリオール（ Y ）の $5 \sim 40 \text{ 重量\%}$ と水酸基価 $400 \sim 850 \text{ mg KOH / g}$ のポリオール $60 \sim 95 \text{ 重量\%}$ との混合物であり、かつ、平均の水酸基価が $200 \sim 800 \text{ mg KOH / g}$ であることを特徴とするポリマー分散ポリオールの製造方法

10

〔 2 〕前記ポリエーテルポリオール（ Y ）が多価アルコールにプロピレンオキシド及びエチレンオキシドをランダムに付加して得られるポリエーテルポリオールである〔 1 〕に記載のポリマー分散ポリオールの製造方法。

【 0 0 1 2 】

本発明におけるポリオール（ X ）としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマー等があり、特にポリエーテルポリオールのみからなるか、又はそれを主成分として少量のポリエステルポリオールや末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマー等の少量との併用が好ましい。

20

【 0 0 1 3 】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば多価アルコール、多価フェノール等のポリヒドロキシ化合物やアミン類などの開始剤にアルキレンオキシドなどの環状エーテルを付加して得られるポリエーテルポリオールがある。

【 0 0 1 4 】

開始剤として具体的には下記の化合物及びその環状エーテル付加物、これらの2種以上の混合物が挙げられる。

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、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、水、グリセリン、トリメチロールプロパン、1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、シュークロース、トリエタノールアミン等の多価アルコール；ビスフェノール A、フェノール - ホルムアルデヒド初期縮合物等の多価フェノール；ピペラジン、アニリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、アンモニア、アミノメチルピペラジン、アミノエチルピペラジン、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、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のアミノ化合物。

30

【 0 0 1 5 】

本発明に使用する環状エーテルとしては環内に1個の酸素原子を有する3 ~ 6員環の環状エーテル化合物があり、具体的には下記の化合物が挙げられる。

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1 - ブテンオキシド、2 - ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、スチレンオキシド、 α - メチルスチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピフルオロヒドリン、エピブromoヒドリン、グリシドール、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2 - クロロエチルグリシジルエーテル、o - クロロフェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、ジヒドロナフタレンオキシド、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等の3員環状エーテ

40

50

ル基を有する化合物；オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の4～6員環状エーテル基を有する化合物。

【0016】

好ましくは、3員環状エーテル基を1個有する化合物（モノエポキシド）であり、特に好ましい化合物は、炭素数2～4のアルキレンオキシドであるエチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシドである。

【0017】

これらの環状エーテルは2種以上併用でき、その場合、それらを混合して反応させたり、順次反応させたりできる。特に好ましい環状エーテルは炭素数2～4のアルキレンオキシド、特にプロピレンオキシド、又はプロピレンオキシドとエチレンオキシドの組み合わせである。

10

【0018】

ポリエステルポリオールとしては、例えば多価アルコールと多価カルボン酸との重縮合によって得られるポリエステルポリオールがある。そのほか、ヒドロキシカルボン酸の重縮合、環状エステル（ラクトン）の重合、ポリカルボン酸無水物への環状エーテルの重付加、廃ポリエチレンテレフタレートのエステル交換反応によるポリエステルポリオールなどがある。

【0019】

これら、ポリマー分散ポリオールの製造に用いられるポリオール（X）の平均の水酸基価は200～800mg KOH/gであり、好ましくは250～750mg KOH/gである。ポリオール（X）の平均の水酸基価がこの範囲より低い場合、製造したポリマー分散ポリオールが高水酸基価の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオールと相溶性に乏しく、併用するとポリオール（ポリマー微粒子）が分離又は増粘するため、硬質ポリウレタンフォーム用原料として使用することが困難になる。ポリマー分散ポリオールの製造に用いられるポリオール（X）の平均の水酸基価が高い場合、ポリマー微粒子が安定に分散したポリマー分散ポリオールが得られにくい。

20

【0020】

本発明において、これらポリオール（X）のうち5重量%以上が水酸基価84mg KOH/g以下であってかつオキシエチレン基含量40重量%以上のポリエーテルポリオール（Y）である。

30

【0021】

ポリエーテルポリオール（Y）は、開始剤として多価アルコールを使用し、エチレンオキシド又はエチレンオキシドと他の環状エーテルを付加して得られるものが好ましい。多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール等が好ましい。他の環状エーテルとしてはプロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシドが好ましく、プロピレンオキシドが特に好ましい。

【0022】

ポリエーテルポリオール（Y）は水酸基価67mg KOH/g以下のポリエーテルポリオールであることが好ましい。水酸基価60mg KOH/g以下であることが特に好ましい。ポリエーテルポリオール（Y）の水酸基価の下限は特にない。好ましくは5mg KOH/g以上であることであり、8mg KOH/g以上であることがより好ましい。20mg KOH/g以上であることが特に好ましく、30mg KOH/gであることがもっとも好ましい。

40

【0023】

該ポリエーテルポリオール（Y）において、オキシエチレン基含量が40重量%以上であることが必要である。オキシエチレン基含量がこれより低い場合、ポリマー微粒子が安定に分散したポリマー分散ポリオールが得られにくい。オキシエチレン基含量が50重量%以上であることが特に好ましい。オキシエチレン基含量が55重量%以上であることが最も好ましい。オキシエチレン基含量の上限は約100重量%が好ましく、より好ましくは

50

90重量%である。

【0024】

ポリエーテルポリオール(Y)の含量は、ポリオール(X)のうち5重量%以上である。ポリエーテルポリオール(Y)の量が5重量%より低い場合、分散性のよいポリマー分散ポリオールは得られにくい。10重量%以上であることが特に好ましい。ポリエーテルポリオール(Y)の量の上限は特にないがポリオール(X)の平均の水酸基価は200~800mg KOH/gになる量である必要がある。

【0025】

ポリオール(X)は、ポリエーテルポリオール(Y)5~40重量%と水酸基価400~850mg KOH/gのポリオール60~95重量%の混合物である。ポリエーテルポリオール(Y)5~30重量%と水酸基価400~850mg KOH/gのポリオール70~95重量%の混合物であることが特に好ましい。ポリエーテルポリオール(Y)5~30重量%と水酸基価400~750mg KOH/gのポリオール70~95重量%の混合物であることがもっとも好ましい。

【0026】

ポリオール(X)を用いてポリマー分散ポリオールを製造する方法は、一般的には2通り挙げられる。第1の方法は必要に応じて溶媒の存在下、ポリオール(X)中で重合性不飽和基を有するモノマーを重合させ直接粒子を析出させる方法であり、第2の方法は必要に応じて粒子を安定化させるグラフト化剤の存在下、溶媒中で重合性不飽和基を有するモノマーを重合させ粒子を析出させた後、ポリオール(X)と溶媒を置換して安定な分散体を得る方法である。本発明では前者の方法を採用する。

【0027】

本発明に用いられる重合性不飽和基を有するモノマーとしては、通常重合性二重結合を1個有するモノマーが使用されるが、これに限らない。

具体的なモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有モノマー；スチレンや α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレンなどのスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸又はそれらのアルキルエステルやアクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；イソプレン、ブタジエン、その他のジエン系モノマー；マレイン酸ジエステル、イタコン酸ジエステルなどの不飽和脂肪酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー；及びこれら以外のオレフィン、ハロゲン化オレフィンなどがある。

【0028】

好ましくはアクリロニトリル20~90重量%と他のモノマー10~80重量%の組み合わせであり、他のモノマーとして好ましいのはスチレン、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル及び酢酸ビニルである。これら他のモノマーは2種以上併用して用いてもよい。

【0029】

上記モノマーの使用量は特に限定されないが、最終的に得られるポリマー分散ポリオールのポリマー濃度が約1~50重量%となる量であることが好ましく、特に好ましくは2~45重量%であり、最も好ましくは10~30重量%である。

【0030】

重合性不飽和基を有するモノマーの重合は、通常遊離基を生成して重合を開始させるタイプの重合開始剤が用いられる。

具体的には例えば2,2-アゾビス-イソブチロニトリル(AIBN)、2,2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、アセチルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過硫酸塩等がある。特にAIBN、2,2-アゾビ

10

20

30

40

50

ス - 2 - メチルブチロニトリルが好ましい。

【 0 0 3 1 】

重合反応は重合開始剤の分解温度以上、通常は 80 ~ 160 で行われ、好ましくは 90 ~ 150 、特に好ましくは 100 ~ 130 の範囲である。

【 0 0 3 2 】

従来からポリマー分散ポリオール製造方法には、反応器にポリオールの一部を仕込み、攪拌下、この反応器に残りのポリオール、重合性不飽和基を有するモノマー、重合開始剤等の混合物を徐々にフィードして重合を行うバッチ法と、ポリオール、重合性不飽和基を有するモノマー、重合開始剤等の混合物を攪拌下反応器に連続的にフィードし、同時に生成したポリマー分散ポリオール組成物を連続的に反応器から排出する連続法があり、本発明はこのどちらの方法でも製造できる。

10

【 0 0 3 3 】

一般にポリマー濃度が高くなればなるほど、モノマーの重合時粒子が成長する過程での粒子同士の凝集が起こり凝集塊が生成しやすい。これを防ぐため溶媒の存在下にポリマー分散ポリオール製造を行うこともできる。

【 0 0 3 4 】

溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘキセン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンジルエチルエーテル、アセタール、アニソール、メチル tert - ブチルエーテル等のエーテル類；クロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロエタン、1, 1, 2 - トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン等のニトロ化合物；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン等のアミン類；N, N' - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等のアミド類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物などがある。

20

【 0 0 3 5 】

本発明ではこれら溶媒を単独又は混合して使用できる。重合性不飽和基を有するモノマーの重合が終了した後、溶媒は除去される。溶媒除去は、通常減圧加熱により行われる。しかし、常圧加熱又は減圧常温下に行うこともできる。この際、溶媒とともに未反応モノマーも除去される。

30

【 0 0 3 6 】

上記のような製造方法でポリマー粒子が安定に分散したポリマー分散ポリオールが得られるが、使用するモノマーによっては安定な分散体が得にくいことがある。さらに粒子の分散安定性を良くするために、安定化剤又はグラフト化剤を使用できる。

【 0 0 3 7 】

安定化剤又はグラフト化剤としては分子内に二重結合を有する化合物が好ましい。開始剤としてビニル基、アリル基、イソプロピル基等の二重結合含有基を有する活性水素化合物にアルキレンオキシドを反応させて得られた高分子量のポリオール又はモノオール；ポリオールに無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸又はその酸無水物を反応させた後、必要に応じてプロピレンオキシド、エチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加して得られた高分子量のポリオール又はモノオール；2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ブテンジオール等の不飽和アルコールと他のポリオールとポリイソシアネートとの反応物；アリルグリシジルエーテル等不飽和エポキシ化合物とポリオールとの反応物；などが挙げられる。これらの化合物は水酸基を有することが好ましいがそれに限定されない。

40

【 0 0 3 8 】

ポリマー分散ポリオールの水酸基価は 200 ~ 800 mg KOH / g であることが好ましく、200 ~ 750 mg KOH / g であることがより好ましく、250 ~ 750 mg KO

50

H / gであることが特に好ましい。ベースとして使用するポリオールに比較して、低くなるのが通常である。

【0039】

以上により得られる本発明のポリマー分散ポリオールは静置状態で1ヶ月間以上、特に2ヶ月間以上分離を起すことがないものが好ましいが、これに限定されない。本発明のポリマー分散ポリオールがこのように分散安定性に優れる理由としては、重合性不飽和基を有するモノマーを重合して得られるポリマー微粒子の大きさが微細かつ均一であるためと推定できる。

【0040】

本発明はまた、上記のポリマー分散ポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

10

【0041】

すなわち、ポリオール(Z)及びポリイソシアネートを整泡剤、触媒及び発泡剤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において、該ポリオール(Z)のうち0.8重量%以上が上記のポリマー分散ポリオールでありかつ該ポリマー分散ポリオールにおけるポリマー微粒子の割合が該ポリオール(Z)全重量に対して0.1重量%以上であ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である。

【0042】

本発明におけるポリマー分散ポリオールは単独で硬質ポリウレタンフォームの原料として使用できる。すなわちポリオール(Z)の100重量%が上記ポリマー分散ポリオールであってもよいが、通常硬質ポリウレタンフォームの原料として使用されているポリオールと混合して使用することが好ましい。

20

【0043】

該ポリオール(Z)の平均の水酸基価は250~800mg KOH / gであることが好ましく、より好ましい平均の水酸基価は300~750mg KOH / gである。該ポリオール(Z)のうち、0.8重量%以上が本発明のポリマー分散ポリオールであり、特に1.0重量%以上が本発明のポリマー分散ポリオールであることが好ましい。

【0044】

さらにポリマー分散ポリオールにおけるポリマー微粒子が該ポリオール(Z)全重量に対して0.1重量%以上であることが必要である。ポリマー微粒子の割合がこれより少ない場合、低温寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームは得られにくい。2重量%以上であることが特に好ましい。また50重量%以下であることが好ましく、30重量%以下であることが特に好ましい。

30

【0045】

ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2以上有する芳香族系、脂環族系、又は脂肪族系のポリイソシアネート、それら2種類以上の混合物、及びそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートがある。具体的には、例えば、トリ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、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)、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体などがある。

40

【0046】

触媒としては、通常硬質ポリウレタンフォームを製造する際用いられるものが使用でき、第3級アミンなどのアミン系触媒や有機スズ化合物などの有機金属化合物が適する。整泡剤としては、通常硬質ポリウレタンフォームを製造する際用いられるものが使用でき、有機ケイ素化合物系の界面活性剤が適する。

【0047】

発泡剤としては、水やハロゲン化炭化水素、低沸点炭化水素、モノクロロジフルオロメタン(HCFC-22)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC-142b)、1,1-ジクロロ-

50

2, 2, 2 - トリフルオロエタン (H C F C - 1 2 3)、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4 a)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a)、塩化メチレン、その他のハロゲン化炭化水素が適する。発泡剤は2種以上併用してもよい。

【0048】

特に好ましい発泡剤は、水、1, 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン (H C F C - 1 4 1 b)、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4 a)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a) 及びこれらの組み合わせである。

【0049】

ハロゲン化炭化水素発泡剤の使用量は、ポリオール (Z) 100重量部に対して1 ~ 70重量部が好ましく、特に10 ~ 60重量部が好ましい。水を使用する場合、その量はポリオール (Z) (水はポリオールとしては計算しない) 100重量部に対し0.1 ~ 10重量部が好ましく、特に1.0 ~ 10重量部が好ましい。

10

【0050】

さらに鎖延長剤、架橋剤、安定剤、着色剤、充填剤、難燃剤、その他の添加剤を加えてもよい。

鎖延長剤、架橋剤としては、例えば多価アルコール、アルカノールアミン、糖類、ポリアミン、モノアミン、多価フェノール類など、又はこれらに少量のアルキレンオキシドを付加して得られる低分子量のポリエーテルポリオールがある。さらに、低分子量のポリエステル系ポリオールなども使用できる。

20

【0051】

好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、グリセリンなどの多価アルコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4 - ジアミノジフェニルメタンなどのポリアミン、及び水酸基価が300 mg KOH / g 以上のポリエーテル系ポリオールが用いられる。

【0052】

本発明における硬質ポリウレタンフォームは上記原料を使用して、従来この種のフォームを製造する種々の公知の方法で製造される。例えば、ワンショット法、スプレー法、プレポリマー法、準プレポリマー法、RIM法などで製造できる。

30

【0053】

本発明における硬質ポリウレタンフォームとしては特に比較的低密度の硬質ポリウレタンフォームに適する。すなわち、高密度の硬質ポリウレタンフォームは本質的に寸方安定性に優れており、改善を要求されることが少ないからである。本発明における硬質ポリウレタンフォームの密度は40 kg / m³ 以下、特に10 ~ 40 kg / m³、さらには15 ~ 35 kg / m³ が好ましい。

【0054】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。表中、A Nはアクリロニトリル、S tはスチレン、V a cは酢酸ビニル、M M Aはメタクリル酸メチルを示す。表中単位のない数字は重量部を表す。

40

【0055】

実施例、比較例中に示したポリオールは次のとおりである。

ポリオール A : グリセリンにプロピレンオキシドを付加して得られる水酸基価450 (mg KOH / g) のポリエーテルポリオール。

ポリオール B : グリセリンにプロピレンオキシドを付加して得られる水酸基価650 (mg KOH / g) のポリエーテルポリオール。

ポリオール C : シュークロース / グリセリンの重量比2 / 1の混合物にプロピレンオキシドを付加して得られる水酸基価550 (mg KOH / g) のポリエーテルポリオール。

ポリオール D : フェノール / ホルムアルデヒド / ジエタノールアミンのマンニッヒ反応縮

50

合物にプロピレンオキシドを付加して得られる水酸基価 540 (mg KOH / g) のポリエーテルポリオール。

【0056】

ポリオール E : グリセリンにプロピレンオキシド及びエチレンオキシドをランダムに付加して得られる水酸基価 50 (mg KOH / g)、オキシエチレン基含有量 25 重量% のポリエーテルポリオール。

ポリオール F : グリセリンにプロピレンオキシド及びエチレンオキシドをランダムに付加して得られる水酸基価 50 (mg KOH / g)、オキシエチレン基含有量 55 重量% のポリエーテルポリオール。

ポリオール G : グリセリンにプロピレンオキシド及びエチレンオキシドをランダムに付加して得られる水酸基価 50 (mg KOH / g)、オキシエチレン基含有量 80 重量% のポリエーテルポリオール。

10

ポリオール H : グリセリンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドをこの順で付加して得られる水酸基価 26 (mg KOH / g)、オキシエチレン基含有量 30 重量% のポリエーテルポリオール。

【0057】

ポリオール J : フェノール / アニリン / ホルムアルデヒド / ジエタノールアミンのマンニッヒ反応縮合物にプロピレンオキシドを付加して得られる水酸基価 450 (mg KOH / g) のポリエーテルポリオール。

ポリオール K : グリセリンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドをこの順で付加して得られる水酸基価 56 (mg KOH / g)、オキシエチレン基含有量 10 重量% のポリエーテルポリオール。

20

ポリオール L : ポリオール K 中で、アクリロニトリル / スチレンモノマー (= 3 / 1 重量比) を反応して得られる水酸基価 45 (mg KOH / g) のポリマー分散ポリオール。

【0058】

(例 1 ~ 13 : ポリマー分散ポリオールの製造例)

5 L 加圧反応槽に表 1 ~ 2 に示したポリオール混合物のうち 70 重量% を仕込み、120 に保ちながら残りのポリオール混合物、表 1 ~ 2 に示したモノマー及び AIBN の混合物を攪拌しながら 2 時間かけてフィードし、全フィード終了後同温度下で約 0.5 時間攪拌を続けた。反応終了後、未反応モノマーを 120、0.1 mmHg で 2 時間加熱減圧脱気にて除去し、ポリマー分散ポリオールを製造した。

30

それぞれの水酸基価 (単位 : mg KOH / g)、25 における粘度 (単位 : cP) 及び分散安定性を表 1 ~ 2 に示す。

【0059】

例 1 ~ 7 は実施例である。いずれも 2 ヶ月以上全く安定な分散体を得られた。なお、例 1 ~ 7 で得られたポリマー分散ポリオールをそれぞれポリオール a ~ e とする。

【0060】

例 8 ~ 13 は、本発明のポリエーテルポリオール (Y) を使用せずにポリマー分散ポリオールを製造した比較例である。いずれも沈降した粒子又は激しく凝集した粒子が存在した不均一な分散体を得られた。いずれも粘度は測定できなかった。

40

【0061】

(例 14 ~ 30 : フォームの製造例)

表 3 ~ 5 に示したポリオール (又は混合物) 計 100 重量部、水 3.0 重量部、HCFCl₃ 141b を表に示した重量部、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 1.0 重量部、シリコーン整泡剤 (東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、SH-193) 1.5 重量部及び難燃剤としてのトリス (2-クロロプロピル) ホスフェート (大八化学社製、TMCP) 10 重量部、の混合物とポリメチレンポリフェニルイソシアネート (日本ポリウレタン社製、ミリオネート MR-200) とをインデックス 110 となるように攪拌混合後 (液温 20)、200 mm × 200 mm × 200 mm の木製のボックス内に投入し、発泡させた。

50

【 0 0 6 2 】

コア密度（単位： kg / m^3 ）、圧縮強度（単位： kg / cm^3 ）、熱伝導率（単位： $\text{kcal} / \text{m} \cdot \text{hr}$ ）、及び低温寸法安定性（表中、寸法安定性、単位：%）を表 3 ~ 5 に示す。なお、圧縮強度は発泡方向に対して平行方向の圧縮強度を示す。寸法安定性は、- 30 で 24 時間経過後の発泡方向に対して垂直方向の寸法変化率を示す。

【 0 0 6 3 】

例 14 ~ 20 は、例 1 ~ 5 で製造したポリオール a ~ e を用いてポリウレタン発泡を行った実施例である。例 25、26 と比べ、他の物性を悪化させることなく低温の寸法安定性が大幅に改善された。

【 0 0 6 4 】

例 21 ~ 24 は、例 15 における処方において H C F C - 141b の量のみを変化させてポリウレタン発泡を行った実施例である。H C F C - 141b の量を変化させた場合にも、例 25、26 と比べ、低温の寸法安定性が大幅に改善された良好なフォームが得られた。

【 0 0 6 5 】

例 25 ~ 30 は本発明のポリマー分散ポリオールを使用せずに、ポリウレタン発泡を行った比較例である。- 30 で 24 時間経過後、フォームはいずれも大きく収縮した。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

例	1	2	3	4	5	6	7
ポリオールA	1920			1920			
ポリオールB		1920	1800		1920		
ポリオールC						1680	
ポリオールD							1680
ポリオールF	480			480		720	
ポリオールG		480	450		480		720
ポリオールH							
AN	450	480	550	300	450	450	480
S t	150	120	200			150	120
V a c				300			
MMA					150		
A I B N	15	15	15	15	15	15	15
水酸基価	270	430	400	270	430	325	320
粘度	3200	3000	3500	1500	2800	25000	19500
分散安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【 0 0 6 7 】

【表 2】

10

20

30

40

50

例	8	9	10	11	12	13
ポリオールA	2400	1920				
ポリオールB			1680	1680		
ポリオールC					1680	
ポリオールD						1680
ポリオールE		480	720		720	720
ポリオールH				720		
AN	450	450	450	480	450	480
St	150	150	120	120	150	120
AIBN	15	15	15	15	15	15
水酸基価	320	270	380	375	320	315
分散安定性	凝固	層分離	層分離	層分離	凝固	凝固

【0068】

【表3】

	14	15	10	17	18	19	20
ポリオールJ	95	95	95	95	95	95	95
ポリオールa	5						
ポリオールb		5	3	1			
ポリオールc					5		
ポリオールd						5	
ポリオールe							5
HCFC-141b	30	30	30	30	30	30	30
コア密度	24.6	24.7	24.7	24.6	24.5	24.3	24.5
圧縮強度	1.28	1.30	1.33	1.33	1.28	1.29	1.27
熱伝導率	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017
寸法安定性	-0.7	-0.5	-0.9	-1.3	-0.5	-1.2	-0.1

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

【 表 4 】

例	2 1	2 2	2 3	2 4
ポリオールJ	95	95	95	95
ポリオールb	5	5	5	5
HCFC-141b	24	36	40	50
コア密度	26.5	22.9	21.9	19.0
圧縮強度	1.58	1.28	1.18	0.95
熱伝導率	0.016	0.017	0.018	0.019
寸法安定性	-0.1	-0.6	-0.6	-1.0

10

20

【 0 0 7 0 】

【 表 5 】

例	2 5	2 6	2 7	2 8	2 9	3 0
ポリオールJ	100	95	100	100	100	100
ポリオールL		5				
HCFC-141b	30	30	24	36	40	50
コア密度	24.8	24.7	26.7	23.0	21.7	19.1
圧縮強度	1.30	1.28	1.60	1.30	1.18	0.94
熱伝導率	0.017	0.017	0.016	0.017	0.018	0.019
寸法安定性	-25.3	-22.3	-12.6	-29.2	-35.3	-44.9

30

40

【 0 0 7 1 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明により、分散安定性が良好でしかも低粘度である高水酸基価のポリマー分散ポリオールを製造することができる。またそれを用いて製造される硬質ポリウレタンフォームは低温における寸法安定性が著しく良好である。したがって、本発明は硬質ポリウレタンフォームの低密度化に優れた効果を発揮する。

フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 千登志
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社 玉川分室内
- (72)発明者 福田 博樹
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社 玉川分室内
- (72)発明者 佐藤 寿
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社 玉川分室内
- (72)発明者 武安 弘光
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社 玉川分室内

審査官 橋本 栄和

- (56)参考文献 特開昭53-013700(JP,A)
特開平02-281021(JP,A)
特開平02-240125(JP,A)
特開昭58-002314(JP,A)
特開平06-049171(JP,A)
特開2006-009036(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F251/00-289/00
C08G 18/00- 18/87