

(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 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/017797 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/00 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071780
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 31 日(31.07.2015)
- (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 2014-157994 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 岡田 陽介(OKADA, Yousuke); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜 3 5 3 5 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 岡田 和廣(OKADA, Kazuhiro); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜 3 5 3 5 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 日下 康成(KUSAKA, Yasunari); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市

中央区修町 1 - 7 - 1 北浜 T N K ビル 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, JP, 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: FLAME-RETARDANT POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性ポリウレタン樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a flame-retardant urethane resin composition comprising a polyisocyanate compound, a polyol compound, a trimerization catalyst, a foaming agent, a foam stabilizer, and an additive. The spin-spin relaxation time (T2S) of a first component in a cured product of the flame-retardant urethane resin composition as measured by a solid echo method in which pulsed NMR is used is 0.01-0.1 milliseconds at 150 °C when the observed nucleus is ¹H, the spin-spin relaxation time (T2L) of a second component is 0.1-1.0 milliseconds, and the signal intensity fraction of the first component is greater than the signal intensity fraction of the second component.

(57) 要約: 難燃性ウレタン樹脂組成物は、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、三量化触媒、発泡剤、整泡剤、および添加剤を含み、該難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物における、パルス NMR を用いてソリッドエコー法によって 150 °C、観測核が ¹H で測定した第 1 成分のスピンスピン緩和時間 (T2S) が 0.01 ミリ秒 ~ 0.1 ミリ秒の間であり、第 2 成分のスピンスピン緩和時間 (T2L) が 0.1 ミリ秒 ~ 1.0 ミリ秒の間であり、かつ第 1 成分の信号強度の分率が第 2 成分の信号強度の分率よりも多い。

WO 2016/017797 A1

明 細 書

発明の名称： 難燃性ポリウレタン樹脂組成物

技術分野

[0001] (関連分野の相互参照)

本願は、2014年8月1日出願した特願2014-157994号明細書の優先権の利益を主張するものであり、当該明細書はその全体が参照により本明細書中に援用される。

(技術分野)

本発明は、難燃性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] マンション等の集合住宅、戸建住宅、学校の各種施設、商業ビル等の外壁等に、建物の強度を高める構造材料として、鉄筋等により補強されたコンクリートが使用されている。

[0003] 一方、コンクリートは蓄熱性および蓄冷性があるため、夏場に蓄積された熱により建物内部が加熱されたり、冬場の寒い時期にコンクリートが冷卻される結果、建物内部が冷却されたりする短所がある。このようなコンクリートを通じて外温が長時間にわたり建物内部に与える影響を軽減するために、通常はコンクリートに対して断熱加工が施される。

[0004] そこで断熱層として、火災に対する難燃性を備えた硬質ポリウレタンフォームが用いられている。

[0005] 特許文献1は、ポリオール化合物、水溶性有機溶剤、触媒、難燃剤、発泡剤およびポリイソシアネート化合物を含む硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物について記載している。これらの成分を混合、発泡させて形成した硬質ポリウレタンフォームは難燃性に優れることが記載されている。

[0006] 特許文献2は、ポリオール化合物 100重量部、リン酸エステル系難燃剤 10-30重量部、発泡剤、整泡剤および触媒を含むポリウレタンフォーム用ポリオール組成物について記載している。

[0007] 特許文献3は、ポリヒドロキシル化合物、ポリイソシアネート、ウレタン化触媒、難燃剤、整泡剤および発泡剤を反応、硬化させて得られる難燃性硬質ポリウレタンフォームについて記載している。

[0008] 特許文献4は、4級アンモニウム塩と複素環式第三級アミン化合物とを含んでなる硬質ポリウレタンフォームおよび/またはイソシアヌレート変性硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物について記載している。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2010-053267号公報

特許文献2：特開2002-338651号公報

特許文献3：特開2001-200027号公報

特許文献4：特開2010-7079号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ポリウレタンフォームが火災等の熱により変形すると、ポリウレタンフォームが設置されていた場所と変形後のポリウレタンフォームとの間に隙間が生じ、この隙間を通じて火災等により発生した煙等が拡散する等の問題が生じる。しかし、上記の特許文献1～4はいずれも、ポリウレタンフォームが火災等の熱の影響を受けた場合の形状の変化し易さという問題を解決する点について何も開示していない。

[0011] 本発明の目的は、難燃性および加熱時の形状保持性に優れた難燃性ポリウレタン組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明にかかる難燃性ウレタン樹脂組成物は以下の通りである。

[0013] 項1. ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、三量化触媒、発泡剤、整泡剤、および添加剤を含む難燃性ウレタン樹脂組成物であって、該難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物における、パルスNMRを用いてソリッド

エコー法によって150℃、観測核が¹Hで測定した第1成分のスピンースピン緩和時間(T₂S)が0.01ミリ秒～0.1ミリ秒の間であり、第2成分のスピンースピン緩和時間(T₂L)が0.1ミリ秒～1.0ミリ秒の間であり、かつ第1成分の信号強度の分率が第2成分の信号強度の分率よりも多い、難燃性ウレタン樹脂組成物。

[0014] 項2. 前記添加剤が赤リン、リン酸エステル、リン酸塩含有難燃剤、臭素含有難燃剤、アンチモン含有難燃剤、および金属水酸化物から選ばれる少なくとも1つを含む、項1に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

項3. 前記添加剤が、前記ポリイソシアネート化合物および前記ポリオール化合物からなるウレタン樹脂100重量部を基準として4.5重量部～70重量部の範囲である、項1に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

項4. 前記三量化触媒が、前記ポリイソシアネート化合物および前記ポリオール化合物からなるウレタン樹脂100重量部を基準として0.1～10重量部の範囲である、項1に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

項5. 前記発泡剤が、前記ポリイソシアネート化合物および前記ポリオール化合物からなるウレタン樹脂100重量部を基準として0.1～30重量部の範囲である、項1～4のいずれか一項に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

項6. 第1成分における信号強度の分率が80%を超え、第2成分における信号強度の分率が20%未満である、請求項1～5のいずれか一項に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

項7. イソシアネートインデックスが125以上である項1～6のいずれか一項に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

項8. (A) ポリイソシアネート化合物を含有する第1液、(B) ポリオール化合物を含有する第2液、(C) 三量化触媒、(D) 発泡剤、(E) 整泡剤および(F) 添加剤を含む、該難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物における、パルスNMRを用いてソリッドエコー法によって150℃、観測核が¹Hで測定した第1成分のスピンースピン緩和時間(T₂S)が0.01ミリ

秒～0.1ミリ秒の間であり、第2成分のスピンースピン緩和時間（ T_{2L} ）が0.1ミリ秒～1.0ミリ秒の間であり、かつ第1成分の信号強度の分率が第2成分の信号強度の分率よりも多い、難燃性ウレタン樹脂組成物を形成するための組み合わせ。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、難燃性および加熱時の形状保持性に優れた難燃性ウレタン樹脂組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明に係る難燃性ウレタン樹脂組成物について説明する。

[0017] 最初に、難燃性ウレタン樹脂組成物に使用するウレタン樹脂について説明する。

[0018] ウレタン樹脂は、主剤としてのポリイソシアネート化合物と硬化剤としてのポリオール化合物とからなる。

[0019] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0020] 芳香族ポリイソシアネートとしては、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、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチル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、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等が挙げられる。

[0021] 脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロ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、ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0022] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0023] ポリイソシアネート化合物は一種もしくは二種以上を使用することができ

る。ウレタン樹脂の主剤は、使い易いこと、入手し易いこと等の理由から、ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

[0024] ウレタン樹脂の硬化剤であるポリオール化合物としては、例えばポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、芳香族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられ、中でもポリエステルポリオールが好ましく、芳香族ポリエステルポリオールがより好ましい。

[0025] ポリラクトンポリオールとしては、例えば、ポリプロピオラクトングリコール、ポリカプロラクトングリコール、ポリバレロラクトングリコールなどが挙げられる。

[0026] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオールなどの水酸基含有化合物と、ジエチレンカーボネート、ジプロピレンカーボネートなどとの脱アルコール反応により得られるポリオール等が挙げられる。

[0027] 芳香族ポリオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

[0028] 脂環族ポリオールとしては、例えばシクロヘキサジオール、メチルシクロヘキサジオール、イソホロンジオール、ジシクロヘキシルメタンジオール、ジメチルジシクロヘキシルメタンジオール等が挙げられる。

[0029] 脂肪族ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール等が挙げられる。

[0030] ポリエステルポリオールとしては、例えば、多塩基酸と多価アルコールとを脱水縮合して得られる重合体、 ε -カプロラクトン、 α -メチル- ε -カプロラクトン等のラクトンを開環重合して得られる重合体、ヒドロキシカルボン酸と上記多価アルコール等との縮合物が挙げられる。

[0031] ここで多塩基酸としては、具体的には、例えば、アジピン酸、アゼライン

酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸等が挙げられる。

また多価アルコールとしては、具体的には、例えば、ビスフェノールA、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

[0032] またヒドロキシカルボン酸としては、具体的には、例えば、ひまし油、ひまし油とエチレングリコールの反応生成物等が挙げられる。

[0033] ポリマーポリオールとしては、例えば、芳香族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリオール、ポリエステルポリオール等に対し、アクリロニトリル、スチレン、メチルアクリレート、メタクリレート等のエチレン性不飽和化合物をグラフト重合させた重合体、ポリブタジエンポリオール、多価アルコールの変性ポリオールまたは、これらの水素添加物等が挙げられる。

[0034] 多価アルコールの変性ポリオールとしては、例えば、原料の多価アルコールにアルキレンオキサイドを反応させて変性したもの等が挙げられる。

[0035] 多価アルコールとしては、例えば、グリセリンおよびトリメチロールプロパン等の三価アルコール；ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリン、ジペンタエリスリトール等、ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシドおよびその誘導体等の四～八価のアルコール；フェノール、フロログルシン、クレゾール、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、1-ヒドロキシナフタレン、1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシナフタレン、アントロール、1, 4, 5, 8-テトラヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシピレン等のフェノールポリブタジエンポリオール；ひまし油ポリオール；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの(共)重合体およびポリビニルアルコール等の多官能(例えば官能基数2～100)ポリオール、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物(ノボラック)が挙げられる。

[0036] 多価アルコールの変性方法は特に限定されないが、アルキレンオキサイド(

以下、A Oと略す)を付加させる方法が好適に用いられる。

[0037] A Oとしては、炭素数2～6のA O、例えば、エチレンオキサイド(以下、E Oと略す)、1, 2-プロピレンオキサイド(以下、P Oと略す)、1, 3-プロピレオキサイド、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 4-ブチレンオキサイド等が挙げられる。

これらの中でも性状や反応性の観点から、P O、E Oおよび1, 2-ブチレンオキサイドが好ましく、P OおよびE Oがより好ましい。A Oを二種以上使用する場合(例えば、P OおよびE O)の付加方法としては、ブロック付加であってもランダム付加であってもよく、これらの併用であってもよい。

[0038] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、活性水素を2個以上有する低分子量活性水素化合物等の少なくとも一種の存在下に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等のアルキレンオキサイドの少なくとも1種を開環重合させて得られる重合体が挙げられる。

[0039] 活性水素を2個以上有する低分子量活性水素化合物としては、例えば、ビスフェノールA、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、1, 6-ヘキサンジオール等のジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類、エチレンジアミン、ブチレンジアミン等のアミン類等が挙げられる。

[0040] 本発明に使用するポリオールは、燃焼した際の総発熱量の低減効果が大きいことからポリエステルポリオール、またはポリエーテルポリオールを使用することが好ましい。

[0041] その中でも分子量200～800のポリエステルポリオールを用いることがより好ましく、分子量300～500のポリエステルポリオールを用いることがさらに好ましい。またイソシアネートインデックスは、ポリオール化合物の水酸基に対するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の当量比を百分率で表したものであるが、その値が100を越えるということはイソシアネート基が水酸基より過剰であることを意味する。

[0042] 本発明に使用するウレタン樹脂のイソシアネートインデックスの範囲は、

下限値が125以上であれば好ましく、200以上であればより好ましい。
上限値は特に限定されないが、通常1000以下である。

[0043] イソシアネートインデックス (INDEX) は、以下の方法にて算出される。

[0044] $INDEX = \text{イソシアネートの当量数} \div (\text{ポリオールの当量数} + \text{水の当量数}) \times 100$

ここで、

$\text{イソシアネートの当量数} = \text{ポリイソシアネートの使用部数} \times \text{NCO含有率}(\%) \times 100 / \text{NCO分子量}$

$\text{ポリオール}の当量数 = \text{OHV} \times \text{ポリオールの使用部数} \div \text{KOHの分子量}$ 、
OHVはポリオールの水酸基価 (mg KOH/g)、

$\text{水の当量数} = \text{水の使用部数} \times \text{水のOH基の数} / \text{水の分子量}$
である。なお上記式において、使用部数の単位は重量 (g) であり、NCOの分子量は42、NCO含有率はポリイソシアネート化合物中のNCO基の割合を質量%で表したものであり、KOHの分子量は56.100、水の分子量は18、水のOH基の数は2とする。

[0045] また難燃性ウレタン樹脂組成物は、触媒、発泡剤および整泡剤を含む。

[0046] 触媒としては、例えば、トリエチルアミン、N-メチルモルホリンビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-メチル, N'-ジメチルアミノエチルピペラジン、イミダゾール環中の第2級アミン官能基をシアノエチル基で置換したイミダゾール化合物等の窒素原子含有触媒等が挙げられる。

[0047] 難燃性ウレタン樹脂組成物に使用する触媒の添加量は、ウレタン樹脂100重量部に対して、0.1重量部~10重量部の範囲であることが好ましく、0.1重量部~8部の範囲であることがより好ましく、0.1重量部~6重量部の範囲であることが更に好ましく、0.1重量部~3.0重量部の範

囲であることが最も好ましい。

[0048] 0.1重量部以上の場合にはウレタン結合の形成が阻害される不具合が生じず、10重量部以下の場合には適切な発泡速度を維持することができ、取扱いやすい。

[0049] 好ましい触媒としては、ポリウレタン樹脂の主剤であるポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基を反応させて三量化させ、イソシアヌレート環の生成を促進する三量化触媒を含む。

[0050] イソシアヌレート環の生成を促進するためには、例えば、触媒として、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4-ビス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジアルキルアミノアルキル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の窒素含有芳香族化合物；酢酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩；トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリフェニルアンモニウム塩等の3級アンモニウム塩；テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩等を使用することができる。

[0051] 難燃性ウレタン樹脂組成物に使用する三量化触媒の添加量はウレタン樹脂100重量部に対して、0.1重量部～10重量部の範囲であることが好ましく、0.1重量部～8重量部の範囲であることがより好ましく、0.1重量部～6重量部の範囲であることが更に好ましく、0.1重量部～3.0重量部の範囲であることが最も好ましい。0.1重量部以上の場合にはイソシアネートの三量化が阻害される不具合が生じず、10重量部以下の場合には適切な発泡速度を維持することができ、取り扱いやすい。

[0052] また難燃性ウレタン樹脂組成物に使用する発泡剤は、ウレタン樹脂の発泡を促進する。

[0053] 発泡剤の具体例としては、例えば、水；プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の低沸点の炭化水素；ジクロロエタン、プロ

ピルクロリド、イソプロピルクロリド、ブチルクロリド、イソブチルクロリド、ペンチルクロリド、イソペンチルクロリド等の塩素化脂肪族炭化水素化合物；トリクロルモノフルオロメタン、トリクロルトリフルオロエタン、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CHF_3 等のフッ素化合物；ジクロロモノフルオロエタン(例えば、 HCFCl 141b (1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン)、 HCFCl 22 (クロロジフルオロメタン)、 HCFCl 142b (1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン))等のハイドロクロロフルオロカーボン化合物、 $\text{HFC}-245\text{fa}$ (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン)、 $\text{HFC}-365\text{mfc}$ (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン)等のハイドロフルオロカーボン化合物；ジイソプロピルエーテル等のエーテル化合物、あるいはこれらの化合物の混合物等の有機系物理発泡剤、窒素ガス、酸素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス等の無機系物理発泡剤等が挙げられる。

[0054] 発泡剤の範囲は、ウレタン樹脂100重量部に対して、0.1重量部～30重量部の範囲であることが好ましい。発泡剤は、ウレタン樹脂100重量部に対して、0.1重量部～18重量部の範囲であることがより好ましく、0.5重量部～18重量部の範囲であることが更に好ましく、0.5重量部～10重量部の範囲であることが最も好ましい。

[0055] 水の範囲が0.1重量部以上の場合には発泡が促進され、得られる成形品の密度を低減することができ、30重量部以下の場合には、発泡体が発泡せず発泡体が形成されないことを防ぐことができる。

[0056] 難燃性ウレタン樹脂組成物に使用する整泡剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン整泡剤、オルガノポリシロキサン等のシリコーン整泡剤等の界面活性剤等が挙げられる。

[0057] 化学反応により硬化するウレタン樹脂に対する整泡剤の使用量は、使用する化学反応により硬化するウレタン樹脂により適宜設定されるが、一例を示すとすれば、例えば、ウレタン樹脂100重量部に対して、0.1重量部～10重量部の範囲であれば好ましい。

[0058] 触媒、発泡剤および整泡剤はそれぞれ一種もしくは二種以上を使用するこ

とができる。

[0059] 次に本発明に使用する添加剤について説明する。

[0060] 難燃性ウレタン樹脂組成物は、添加剤を含む。

[0061] 一実施形態において、添加剤は、赤リン、リン酸エステル、リン酸塩含有難燃剤、臭素含有難燃剤、アンチモン含有難燃剤および金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一つを含む。別の実施形態において、添加剤は、赤リンと、リン酸エステル、リン酸塩含有難燃剤、臭素含有難燃剤、アンチモン含有難燃剤および金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一つとを含む。また別の実施形態において、添加剤は、リン酸エステル、リン酸塩含有難燃剤、臭素含有難燃剤、アンチモン含有難燃剤および金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一つを含む。

[0062] 添加剤は好ましくはリンを含む。使用する添加剤の好ましい組み合わせとしては、例えば、下記の(a)～(i)のいずれか等が挙げられる。

(a) 赤リンおよびリン酸エステル

(b) 赤リンおよびリン酸塩含有難燃剤

(c) 赤リンおよび臭素含有難燃剤

(d) 赤リンおよびアンチモン含有難燃剤

(e) 赤リンおよび金属水酸化物

(f) 赤リン、リン酸エステルおよびリン酸塩含有難燃剤

(g) 赤リン、リン酸エステルおよび臭素含有難燃剤

(h) 赤リン、リン酸塩含有難燃剤および臭素含有難燃剤

(i) 赤リン、リン酸エステル、リン酸塩含有難燃剤および臭素含有難燃剤

本発明に使用する添加剤の添加量はウレタン樹脂100重量部に対して、ウレタン樹脂以外の添加剤の全量の範囲は4.5重量部～70重量部の範囲であることが好ましく、4.5重量部～40重量部の範囲であることがより好ましく、4.5重量部～30重量部の範囲であることが更に好ましく、4.5重量部～20重量部の範囲であることが最も好ましい。

[0063] 添加剤の範囲が4.5重量部以上の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物が

らなる成形品が火災の熱により形成される緻密残渣が割れることを防止でき、70重量部以下の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物の発泡が阻害されない。

[0064] 本発明に使用する赤リンに限定はなく、市販品を適宜選択して使用することができる。

[0065] 添加剤として赤リンが含まれる場合、本発明に係る耐火ウレタン樹脂組成物に使用する赤リンの添加量は、ウレタン樹脂100重量部に対して、3.0重量部～18重量部の範囲であることが好ましい。

[0066] 赤リンの範囲が3.0重量部以上の場合、難燃性ウレタン樹脂組成物の自己消火性が保持され、また18重量部以下の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物の発泡が阻害されない。

[0067] また本発明に使用するリン酸エステルは特に限定されないが、モノリン酸エステル、縮合リン酸エステル等を使用することが好ましい。

[0068] モノリン酸エステルとしては、特に限定はないが、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、レジルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ビス

フェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ホスファフェナンスレン、トリス(β -クロロプロピル)ホスフェート等が挙げられる。

[0069] 縮合リン酸エステルとしては、特に限定はないが、例えば、トリアルキルポリホスフェート、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート(大八化学工業社製、商品名P X-200)、ハイドロキノンポリ(2, 6-キシリル)ホスフェートならびにこれらの縮合物等の縮合リン酸エステルを挙げられる。

[0070] 市販の縮合リン酸エステルとしては、例えば、レゾルシノールポリフェニルホスフェート(商品名CR-733S)、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート(商品名CR-741)、芳香族縮合リン酸エステル(商品名CR747)、レゾルシノールポリフェニルホスフェート(ADEKA社製、商品名アデカスタブPFR)、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート(ADEKA社製、商品名FP-600、FP-700)等を挙げることができる。

[0071] 上記の中でも、硬化前の組成物中の粘度の低下させる効果と初期の発熱量を低減させる効果が高いためモノリン酸エステルを使用することが好ましく、トリス(β -クロロプロピル)ホスフェートを使用することがより好ましい。

[0072] リン酸エステルは一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0073] リン酸エステルの添加量は、ウレタン樹脂100重量部に対して、1.5重量部～52重量部の範囲であることが好ましく、1.5重量部～20重量部の範囲であることがより好ましく、2.0重量部～15重量部の範囲であることが更に好ましく、2.0重量部～10重量部の範囲であることが最も好ましい。

[0074] リン酸エステルの範囲が1.5重量部以上の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物からなる成形品が火災の熱により形成される緻密残渣が割れることを防止でき、52重量部以下の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物の発泡が阻害されない。

[0075] また本発明に使用するリン酸塩含有難燃剤はリン酸を含むものである。

リン酸塩含有難燃剤に使用されるリン酸は特に限定はないが、モノリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、およびそれらの組み合わせ等の各種リン酸が挙げられる。

[0076] リン酸塩含有難燃剤としては、例えば、各種リン酸と周期律表ⅠA族～ⅠVB族の金属、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミンから選ばれる少なくとも一種の金属または化合物との塩からなるリン酸塩を挙げることができる。周期律表ⅠA族～ⅠVB族の金属として、リチウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、鉄(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、アルミニウム等が挙げられる。

[0077] また脂肪族アミンとして、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ピペラジン等が挙げられる。

[0078] また芳香族アミンとして、ピリジン、トリアジン、メラミン、アンモニウム等が挙げられる。

[0079] なお、上記のリン酸塩含有難燃剤は、シランカップリング剤処理、メラミン樹脂で被覆する等の公知の耐水性向上処理を加えてもよく、メラミン、ペンタエリスリトール等の公知の発泡助剤を加えても良い。

[0080] リン酸塩含有難燃剤の具体例としては、例えば、モノリン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩等が挙げられる。

[0081] モノリン酸塩としては特に限定されないが、例えば、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のアンモニウム塩、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、亜リン酸一ナトリウム、亜リン酸二ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム等のナトリウム塩、リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸三カリウム、亜リン酸一カリウム、亜リン酸二カリウム、次亜リン酸カリウム等のカリウム塩、リン酸一リチウム、リン酸二リチウム、リン酸三リチウム、亜リン酸一リチウム、亜リン酸二リチウム、次亜リン酸リチウム等のリチウム塩、リン酸二水素バリウム、リン酸水素バリウム、リン酸三バリウム、次亜リン酸バリウム等のバリウム塩、リン酸一水素マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸三マグネシウム、次亜リン酸マグネシウム等のマグネシウム塩、リ

ン酸二水素カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸三カルシウム、次亜リン酸カルシウム等のカルシウム塩、リン酸亜鉛、亜リン酸亜鉛、次亜リン酸亜鉛等の亜鉛塩等が挙げられる。

[0082] またポリリン酸塩としては特に限定されないが、例えば、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸ピペラジン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウムアミド、ポリリン酸アルミニウム等が挙げられる。

[0083] これらの中でも、リン酸塩含有難燃剤の自己消火性が向上するため、モノリン酸塩を使用することが好ましく、リン酸二水素アンモニウムを使用することがより好ましい。

[0084] リン酸塩含有難燃剤は一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0085] 本発明に使用するリン酸塩含有難燃剤の添加量は、ウレタン樹脂100重量部に対して、1.5重量部～52重量部の範囲であることが好ましく、1.5重量部～20重量部の範囲であることがより好ましく、2.0重量部～15重量部の範囲であることが更に好ましく、2.0重量部～10重量部の範囲であることが最も好ましい。

[0086] リン酸塩含有難燃剤の範囲が1.5重量部以上の場合、難燃性ウレタン樹脂組成物の自己消火性が保持され、また52重量部以下の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物の発泡が阻害されない。

[0087] また本発明に使用する臭素含有難燃剤としては、分子構造中に臭素を含有する化合物であれば特に限定はないが、例えば、芳香族臭素化合物等を挙げることができる。

[0088] 芳香族臭素化合物の具体例としては、例えば、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、ヘキサブロモシクロデカン、デカプロモジフェニルエーテル、オクタプロモジフェニルエーテル、ヘキサプロモジフェニルエーテル、ビス(ペンタブロモフエノキシ)エタン、エチレンービス(テトラプロモフタルイミド)、テトラプロモビスフェノールA等のモノマー有機臭素化合物；臭素化ビスフェノールAを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマー、ポリカーボネート

オリゴマーとビスフェノールAとの共重合物等の臭素化ポリカーボネート；臭素化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物、臭素化フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるモノエポキシ化合物等の臭素化エポキシ化合物；ポリ(臭素化ベンジルアクリレート)；臭素化ポリフェニレンエーテル；臭素化ビスフェノールA、塩化シアヌールおよび臭素化フェノールの縮合物；臭素化(ポリスチレン)、ポリ(臭素化スチレン)、架橋臭素化ポリスチレン等の臭素化ポリスチレン；架橋または非架橋臭素化ポリ(ーメチルスチレン)等のハロゲン化された臭素化合物ポリマーが挙げられる。

[0089] 燃焼初期の発熱量を制御する観点から、臭素化ポリスチレン、ヘキサブロモベンゼン等が好ましく、ヘキサブロモベンゼンがより好ましい。

[0090] 臭素含有難燃剤は一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0091] 本発明に使用する臭素含有難燃剤の添加量は、ウレタン樹脂100重量部に対して、1.5重量部～52重量部の範囲であることが好ましく、1.5重量部～20重量部の範囲であることがより好ましく、2.0重量部～15重量部の範囲であることが更に好ましく、2.0重量部～10重量部の範囲であることが最も好ましい。

[0092] 臭素含有難燃剤の範囲が0.1重量部以上の場合、難燃性ウレタン樹脂組成物の自己消火性が保持され、また52重量部以下の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物の発泡が阻害されない。

[0093] また本発明に使用するアンチモン含有難燃剤としては、例えば、酸化アンチモン、アンチモン酸塩、ピロアンチモン酸塩等が挙げられる。

[0094] 酸化アンチモンとしては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられる。

[0095] アンチモン酸塩としては、例えば、アンチモン酸ナトリウム、アンチモン酸カリウム等が挙げられる。

[0096] ピロアンチモン酸塩としては、例えば、ピロアンチモン酸ナトリウム、ピロアンチモン酸カリウム等が挙げられる。

[0097] 本発明に使用するアンチモン含有難燃剤は、酸化アンチモンであることが好ましい。

[0098] アンチモン含有難燃剤は、一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0099] アンチモン含有難燃剤の添加量は、ウレタン樹脂 100 重量部に対して、1.5 重量部～52 重量部の範囲であることが好ましく、1.5 重量部～20 重量部の範囲であることがより好ましく、2.0 重量部～15 重量部の範囲であることが更に好ましく、2.0 重量部～10 重量部の範囲であることが最も好ましい。

[0100] アンチモン含有難燃剤の範囲が 1.5 重量部以上の場合、難燃性ウレタン樹脂組成物の自己消火性が保持され、また 52 重量部以下の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物の発泡が阻害されない。

[0101] また本発明に使用する金属水酸化物としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、水酸化ニッケル、水酸化ジルコニウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛、水酸化銅、水酸化バナジウム、水酸化スズ等があげられる。

[0102] 金属水酸化物は、一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0103] 金属水酸化物の添加量は、ウレタン樹脂 100 重量部に対して、1.5 重量部～52 重量部の範囲であることが好ましく、1.5 重量部～20 重量部の範囲であることがより好ましく、2.0 重量部～15 重量部の範囲であることが更に好ましく、2.0 重量部～10 重量部の範囲であることが最も好ましい。

[0104] 金属水酸化物の範囲が 1.5 重量部以上の場合、難燃性ウレタン樹脂組成物の自己消火性が保持され、また 52 重量部以下の場合には難燃性ウレタン樹脂組成物の発泡が阻害されない。

[0105] また難燃性ウレタン樹脂組成物は、無機充填材を併用することができる。

[0106] 無機充填材としては、特に限定はないが、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、

酸化アンチモン、フェライト類、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維、ケイ酸カルシウム等のカリウム塩、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカパルン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、カーボンプラック、グラファイト、炭素繊維、炭素パルン、木炭粉末、各種金属粉、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミニウムポレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、各種磁性粉、スラグ繊維、フライアッシュ、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、ジルコニア繊維等が挙げられる。

[0107] 無機充填材は、一種もしくは二種以上を使用することができる。

[0108] さらに難燃性ウレタン樹脂組成物は、それぞれ本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、フェノール系、アミン系、イオウ系等の酸化防止剤、熱安定剤、金属害防止剤、帯電防止剤、安定剤、架橋剤、滑剤、軟化剤、顔料、粘着付与樹脂等の補助成分、ポリブテン、石油樹脂等の粘着付与剤を含むことができる。

[0109] 難燃性ウレタン樹脂組成物は反応して硬化するため、その粘度は時間の経過と共に変化する。そこで難燃性ウレタン樹脂組成物を使用する前は、難燃性ウレタン樹脂組成物を二以上に分割して、難燃性ウレタン樹脂組成物が反応して硬化することを防止しておく。そして難燃性ウレタン樹脂組成物を使用する際に、二以上に分割しておいた難燃性ウレタン樹脂組成物を一つにまとめることにより、難燃性ウレタン樹脂組成物が得られる。

[0110] なお難燃性ウレタン樹脂組成物を二以上に分割するときは、二以上に分割された難燃性ウレタン樹脂組成物のそれぞれの成分単独は硬化が始まらず、難燃性ウレタン樹脂組成物のそれぞれの成分を混合した後に硬化反応が始まるようにそれぞれの成分を分割すればよい。

[0111] 本発明は、(A) ポリイソシアネート化合物を含有する第1液、(B) ポ

リオール化合物を含有する第2液、(C)三量化触媒、(D)発泡剤、(E)整泡剤および(F)添加剤を含む、難燃性ウレタン樹脂組成物を形成するための組み合わせまたは反応系であるシステムであって、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、三量化触媒、発泡剤、整泡剤および添加剤を混合して生成された難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物における¹³C NMRで測定したときのウレタンのカルボニル基のピークに対するイソシアヌレートカルボニル基のピークの強度比が0.3～3.5の間である、難燃性ウレタン樹脂組成物を形成するためのシステムも包含する。

[0112] (C)三量化触媒、(D)発泡剤、(E)整泡剤および(F)添加剤の各々は、上記の第1液もしくは第2液に含有されてもよいし、第1液および第2液とは別に提供されてもよい。好ましくは、(C)三量化触媒、(D)発泡剤、(E)整泡剤および(F)添加剤の各々は上記の第2液に含有される。難燃性ウレタン樹脂組成物を形成するためのシステムは、上記第1液を収容する第1容器と上記第2液を収容する第2容器とを備えた装置、例えばコーキングガンまたはスプレー式容器として提供される。

[0113] (A)～(F)の成分の詳細およびそれより形成される難燃性ウレタン樹脂組成物については上述した通りである。

[0114] 難燃性ウレタン樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば、難燃性ウレタン樹脂組成物の各成分を混合する方法、難燃性ウレタン樹脂組成物を有機溶剤に懸濁させたり、加温して溶融させたりして塗料状とする方法、溶剤に分散してスラリーを調製する等の方法、また難燃性ウレタン樹脂組成物に含まれる反応硬化性樹脂成分に25℃の温度において固体である成分が含まれる場合には、難燃性ウレタン樹脂組成物を加熱下に溶融させる等の方法により難燃性ウレタン樹脂組成物を得ることができる。

[0115] 難燃性ウレタン樹脂組成物は、難燃性ウレタン樹脂組成物の各成分を単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーミキサー、混練ロール、ライカイ機、遊星式攪拌機等公知の装置を用いて混練することにより得ることができる。

- [0116] また、ウレタン樹脂の主剤と硬化剤とをそれぞれ別々に充填材等と共に混練しておき、注入直前にスタティックミキサー、ダイナミックミキサー等で混練して得ることもできる。
- [0117] さらに触媒を除く難燃性ウレタン樹脂組成物の成分と、触媒とを注入直前に同様に混練して得ることもできる。以上説明した方法により難燃性ウレタン樹脂組成物を得ることができる。
- [0118] 次に本発明に係る難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化方法について説明する。
- [0119] 前記難燃性ウレタン樹脂組成物のそれぞれの成分を混合すると反応が始まり時間の経過と共に粘度が上昇し、流動性を失う。
- [0120] 例えば、前記難燃性ウレタン樹脂組成物を、金型、枠材等の容器へ注入して硬化させることにより、前記難燃性ウレタン樹脂組成物からなる成形体を発泡体として得ることができる。
- [0121] 前記難燃性ウレタン樹脂組成物からなる成形体を得る際には、熱を加えたり、圧力を加えたりすることができる。
- [0122] 得られた硬化後の難燃性ウレタン樹脂組成物、すなわち難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物のサンプル中のイソシアヌレートのカルボニル基のピークとウレタンのカルボニル基のピークを固体¹³C NMRにて測定する場合、難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物における上部表面のスキン層を避け、スキン層より下方の部分測定する。壁面等に施工した難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物を測定する場合、硬化物の表面から10%の深さの部分からサンプルを削り取ることが好ましい。
- [0123] 前記難燃性ウレタン樹脂組成物からなる成形体は、比重が0.020-0.130の範囲であることが取り扱いやすいことから好ましく、0.030-0.100の範囲であることがより好ましく、0.030-0.080の範囲であることがさらに好ましく、0.040-0.060の範囲であることが最も好ましい。
- [0124] 硬化後の本発明の難燃性ウレタン樹脂組成物は、特定のスピンスピン緩

和時間により特徴付けられる。パルス法NMRを用いたソリッドエコー（solid echo）法によって得られるスピンスピン緩和時間（ T_2 ）は、物質の分子運動性を表す尺度であり、数値が大きいほど運動性が高いことを示す。

[0125] ソリッドエコー法については、既によく知られているため詳細は省略するが、主にガラス状および結晶性高分子などの緩和時間の短い試料の測定に用いられるものである。一般に、単一の 90° パルス後に生じるFID信号は $\exp(-t/T_2)$ に従って減衰するので、これから T_2 緩和時間である T_2 を求めることができる。パルスNMRによるスピンスピン緩和時間の測定の実際としては、例えば、西等のJ. Chem. Phys. 82、4327（1985）記載の方法が挙げられる。

[0126] パルスNMRの解析結果から物性と相分離構造と組成との関連を解析する方法はよく知られており、パルスNMRで得られる自由誘導減衰（FID）信号を最小二乗法によってスピンスピン緩和時間 T_2 の長い成分から順に差し引いて、波形分離することにより、たとえば結晶性高分子であれば、3つの成分、つまり緩和時間の短いスピンスピン緩和時間（ T_{2S} ）を有する第1の成分、緩和時間のより長いスピンスピン緩和時間（ T_{2L} ）を有する第2の成分、第1の成分と第2の成分の間の中間の成分である第3の成分に分けることができ、ガウス型関数及びローレンツ型関数もしくは指数関数による計算式を用いて、各成分の成分量が求められる（例えば、「固体NMR（高分解能NMRとパルスNMR）によるポリウレタン樹脂の相分離構造解析」（DIC Technical Review N. 12, pp. 7～12, 2006）を参照）。

[0127] パルスNMRの測定について詳説すると、以下の通りである。まず、直径1cmのガラス管に、凍結粉碎した粉末状のサンプルを1～2cmの高さまで詰めた試料を磁場の中に置き、高周波パルス磁場を加えた後の巨視的磁化の緩和挙動を測定すると、自由誘導減衰（FID）信号が得られる（横軸：時間（m秒）、縦軸：自由誘導減衰信号強度）。得られたFID信号の初期

値は測定試料中のプロトンの数に比例しており、測定試料に3つの成分がある場合には、FID信号は3成分の応答信号の和として現れる。一方、試料中に含まれる各成分は運動性に差があるため、成分間で応答信号の減衰の速さが異なり、スピンスピン緩和時間 T_2 が相違する。そのため、最小二乗法により3成分に分けることができ、たとえば結晶性高分子の場合、スピンスピン緩和時間 T_2 の長い方から順にそれぞれ非晶相（L成分）、界面相（M成分）、結晶相（S成分）となる。

[0128] 本明細書では、Gauss-Decay extended法を用いて、測定によって得られた減衰曲線を2つのガウス型関数の足し合わせとみなし、ハード成分およびソフト成分の2成分へと単純化することで、ハード成分の T_2 値および2つの成分の信号強度の分率と本発明の難燃性ウレタン樹脂組成物の形状保持性などの物性値とに相関があることを見出したため、2成分として解析している。本発明の難燃性ウレタン樹脂組成物においても、 T_2 が低い程、また、非晶相の割合が低い程、硬いポリウレタンになる。

[0129] 本明細書では、パルスNMRを用いて150℃、観測核が ^1H で測定したハード成分（第1成分）のスピンスピン緩和時間（ T_{2S} ）が0.01ミリ秒～0.1ミリ秒の間であり、ソフト成分（第2成分）のスピンスピン緩和時間（ T_{2L} ）が0.1ミリ秒～1.0ミリ秒の間にあるものとする。第1の成分のスピンスピン緩和時間（ T_{2S} ）が0.01ミリ秒より短いものは実用的でなく、第1の成分のスピンスピン緩和時間（ T_{2S} ）が0.1ミリ秒より長いと、難燃性ウレタン樹脂組成物が軟らかくなりすぎて火炎等の熱により一定の形状を保つことが困難となり、形状保持性に劣る。第2成分のスピンスピン緩和時間（ T_{2L} ）が1.0ミリ秒より長いと、実用的でない。

[0130] 本発明の難燃性ウレタン樹脂組成物においては、パルスNMRを用いて150℃、観測核が ^1H で測定した第1成分のスピンスピン緩和時間（ T_{2S} ）における信号強度の分率が第2成分のスピンスピン緩和時間（ T_{2L} ）における信号強度の分率よりも多い。本発明の難燃性ウレタン樹脂組成物の

パルスNMR測定は、加熱後に温度が安定した後で行う。一つの実施形態では、本発明の難燃性ウレタン樹脂組成物は、組成物サンプルの投入つまり150℃での加熱開始の10分後にパルスNMR測定を行う。

[0131] なお、スピンスピン緩和時間は用いられる磁場強度によっても多少変化するが、磁場強度の大きさにかかわらず本発明に包含される。

[0132] 一実施形態では、難燃性ウレタン樹脂組成物は、前記ポリイソシアネート化合物および前記ポリオール化合物からなるウレタン樹脂100重量部を基準として、0.1～10重量部の範囲の三量化触媒と、0.1～30重量部の発泡剤と、0.1重量部～10重量部の範囲の整泡剤と、4.5重量部～70重量部の範囲の添加剤とを含み、パルスNMRを用いて150℃、観測核が¹Hで測定した第1成分のスピンスピン緩和時間(T₂S)が0.01ミリ秒～0.1ミリ秒の間であり、観測核が¹Hで測定した第2成分のスピンスピン緩和時間(T₂L)が0.1ミリ秒～1.0ミリ秒の間、特に0.1ミリ秒～0.95ミリ秒の間にあり、第1成分における信号強度の分率が第2成分における信号強度の分率よりも多い。

[0133] 別の実施形態では、観測核が¹Hで測定した第2成分のスピンスピン緩和時間(T₂L)が0.15ミリ秒～1ミリ秒の間であり、さらに別の実施形態では0.15秒～0.95ミリ秒の間である。

[0134] 別の実施形態では、第1成分における信号強度の分率が70%を超え（第2成分における信号強度の分率が30%未満）、より好ましくは75%を超え（第2成分における信号強度の分率が25%未満）、さらに好ましくは80%を超える（第2成分における信号強度の分率が20%未満）。

[0135] 次に本発明に係る難燃性ウレタン樹脂組成物の応用例について説明する。前記難燃性ウレタン樹脂組成物を、建築物、家具、自動車、電車、船等の構造物に吹き付けることにより、前記構造物の表面に難燃性ウレタン樹脂組成物からなる発泡体層を形成することができる。

[0136] 例えば、前記難燃性ウレタン樹脂組成物を、ポリイソシアネート化合物と、それ以外の成分とに分けておき、両者を噴霧しながら混合して前記構造物

の表面に吹き付ける方法、前記ポリイソシアネート化合物と、それ以外の成分とを混合した後に前記構造物の表面に吹き付ける方法等があげられる。上記の方法により、前記構造物の表面に発泡体層を形成することができる。

[0137] 次に本発明の繊維強化樹脂成形品について実施する耐火試験について説明する。

[0138] 難燃性ウレタン樹脂組成物からなる成形品を縦10cm、横10cmおよび厚み5cmに切断して、コーンカロリメーター試験用サンプルを準備する。

[0139] コーンカロリメーター試験用サンプル用いて、ISO-5660の試験方法に準拠して、放射熱強度50kW/m²にて20分間加熱したときのコーンカロリメーター試験による総発熱量を測定することができる。

[0140] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例

[0141] 1. 難燃性ウレタン樹脂組成物の製造

表1に示した配合により、実施例1～3および比較例1に係る難燃性ウレタン樹脂組成物を準備した。表中の各成分の詳細は次の通りである。

・ポリオール化合物（以下、「ポリオール」という）

（A-1）p-フタル酸ポリエステルポリオール（川崎化成工業社製、製品名：マキシモールRFK-505、水酸基価＝250mgKOH/g）

（A-2）p-フタル酸ポリエステルポリオール（川崎化成工業社製、製品名：マキシモールRFK-087、水酸基価＝200mgKOH/g）

・整泡剤

ポリアルキレングリコール系整泡剤（東レダウコーニング社製、製品名：SH-193）

・三量化触媒

（B-1）3量化触媒（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアル・ジャパン社製、製品名：K-zero G）

(B-2) 3 量触媒 (東ソー社製、製品名: TOYOCAT-TR20)

・ウレタン触媒

(B-3) ペンタメチルジエチレントリアミン (東ソー社製、製品名: TOYOCAT-DT)

・発泡剤

(C-1) 水

(C-2) HFC HFC-365mfc (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、日本ソルベイ社製) および HFC-245fa (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、セントラル硝子社製)、混合比率 HFC-365mfc : HFC-245fa = 7 : 3、以下「HFC」という)

・イソシアネート化合物 (以下、「ポリイソシアネート」という)

MDI (日本ウレタン工業社製、製品名: ミリオネートMR-200) 粘度: 167 mPa・s

・添加剤

(D-1) トリス (β -クロロプロピル) ホスフェート (大八化学社製、製品名: TMCPP、以下「TMCPP」という。)

(D-2) 赤リン (燐化学工業社製、製品名: ノーバエクセル140)

(D-3) リン酸二水素アンモニウム (太平化学産業社製)

(D-4) ヘキサブromoベンゼン (マナック社製、製品名: HBB-b、以下「HBB」という。)

[0142] 下記の表1の配合に従い、ポリオール化合物、整泡剤、各種触媒、HFC成分を除く発泡剤、および添加剤を1000mLポリプロピレンビーカーにはかりとり、25℃、1分間手混ぜで攪拌した。攪拌後の混練物に対してポリイソシアネート化合物、HFCを加え、ハンドミキサーで約10秒間攪拌し発泡体を作成した。得られた難燃性ウレタン樹脂組成物は時間の経過と共に流動性を失い、実施例1～3および比較例1の硬化した難燃性ウレタン樹脂

[0146] 3. 発熱体の形状保持性の評価

前記 I S O - 5 6 6 0 の試験を実施したときに、膨張後の成形体が点火器に接触するかどうか（膨張の測定）、前記試験用サンプルの裏面まで到達する変形が見られるかどうか（変形の測定）、前記 I S O - 5 6 6 0 の試験を実施したときに、前記試験用サンプルの横方向に 1 c m 以上かつ厚み方向に 5 m m 以上の変形が見られるかどうか（収縮の測定）を測定した。

[0147] 実施例 1 - 6 では膨張、変形、および収縮がいずれも合格であり、比較例 1, 2 では膨張、変形、および収縮のうちのすくなくともいずれかが不合格であった。

4. パルス NMR による測定

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の各難燃性ポリウレタン樹脂組成物の硬化物のサンプルについて、パルス法 NMR を用いてソリッドエコー法による測定を行った。この測定は、直径 1 c m のガラス管に、凍結粉碎した粉末状のサンプルを 1 ~ 2 c m の高さまで詰め、パルス NMR 測定装置（ブルカーバイオスピン社製、M I N I S P E C m q 2 0、2 5 M H z）を用い、ソリッドエコー法にて、繰り返し時間：4 s、積算回数：2 5 6 回、温度：1 5 0 °C、測定開始時間：（温度が安定するまで）サンプル投入後 1 0 分経過後に測定開始にて測定する。

[0148] 得られた減衰曲線を最小二乗法により T 2（スピンスピン緩和時間）から、サンプルの第 1 の成分のスピンスピン緩和時間（T 2 S）と、第 2 の成分のスピンスピン緩和時間（T 2 L）とを求めた。測定結果を表 2 に示す。実施例 1 ~ 6 の難燃性ポリウレタン樹脂組成物では、第 1 の成分のスピンスピン緩和時間（T 2 S）が 0. 0 1 ミリ秒 ~ 0. 1 ミリ秒の間にあり、第 2 成分のスピンスピン緩和時間（T 2 L）は 0. 1 ミリ秒 ~ 0. 9 5 ミリ秒の間にあった。実施例 1 ~ 6 の難燃性ポリウレタン樹脂組成物と比較例 1 ~ 2 の難燃性ポリウレタン樹脂組成物は、1 5 0 °C での測定にて明瞭に区別された。

[0149]

[表2]

	温度	第一の成分 T2S (0.01ms~0.1ms)					第二の成分 T2L (0.1ms~0.95ms)				
		T2/ms	分率 %	T2/ms	分率 %	合計分率%	T2/ms	分率 %	T2/ms	分率 %	合計分率%
実施例1	150	0.025	100	—	—	100	—	—	—	—	0
実施例2	150	0.02251	84.5	0.058	15.5	100	—	—	—	—	0
実施例3	150	0.02187	75.5	0.0357	24.5	100	—	—	—	—	0
実施例4	150	0.018	39.0	0.063	35.5	74.5	0.350	25.5	—	—	25.5
実施例5	150	0.016	49.2	0.030	41.3	90.6	0.200	9.4	—	—	9.4
実施例6	150	0.016	57.9	0.026	40.5	98.4	0.540	1.6	—	—	1.6
比較例1	150	0.0564	31.5	—	—	31.5	0.3131	68.5	—	—	68.5
比較例2	150	—	—	—	—	0	0.46	8.5	0.35	86.7	95.2 ^{*1}

*1 比較例2の難溶性ポリウレタン樹脂組成物ではスピンスピン緩和時間が1.0ミリ秒を超える成分が4.8%存在する。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、三量化触媒、発泡剤、整泡剤、および添加剤を含む難燃性ウレタン樹脂組成物であって、該難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物における、パルスNMRを用いてソリッドエコー法によって150℃、観測核が¹Hで測定した第1成分のスピンースピン緩和時間（T₂S）が0.01ミリ秒～0.1ミリ秒の間であり、第2成分のスピンースピン緩和時間（T₂L）が0.1ミリ秒～1.0ミリ秒の間であり、かつ第1成分の信号強度の分率が第2成分の信号強度の分率よりも多い、難燃性ウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記添加剤が赤リン、リン酸エステル、リン酸塩含有難燃剤、臭素含有難燃剤、アンチモン含有難燃剤、および金属水酸化物から選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記添加剤が、前記ポリイソシアネート化合物および前記ポリオール化合物からなるウレタン樹脂100重量部を基準として4.5重量部～70重量部の範囲である、請求項1に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。
- [請求項4] 前記三量化触媒が、前記ポリイソシアネート化合物および前記ポリオール化合物からなるウレタン樹脂100重量部を基準として0.1～10重量部の範囲である、請求項1に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。
- [請求項5] 前記発泡剤が、前記ポリイソシアネート化合物および前記ポリオール化合物からなるウレタン樹脂100重量部を基準として0.1～30重量部の範囲である、請求項1～4のいずれか一項に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。
- [請求項6] 第1成分における信号強度の分率が80%を超え、第2成分における信号強度の分率が20%未満である、請求項1～5のいずれか一項

に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

[請求項7] イソシアネートインデックスが125以上である請求項1～6のいずれか一項に記載の難燃性ウレタン樹脂組成物。

[請求項8] (A) ポリイソシアネート化合物を含有する第1液、(B) ポリオール化合物を含有する第2液、(C) 三量化触媒、(D) 発泡剤、(E) 整泡剤および(F) 添加剤を含む、該難燃性ウレタン樹脂組成物の硬化物における、パルスNMRを用いてソリッドエコー法によって150℃、観測核が ^1H で測定した第1成分のスピンースピン緩和時間(T_2S)が0.01ミリ秒～0.1ミリ秒の間であり、第2成分のスピンースピン緩和時間(T_2L)が0.1ミリ秒～1.0ミリ秒の間であり、かつ第1成分の信号強度の分率が第2成分の信号強度の分率よりも多い、難燃性ウレタン樹脂組成物を形成するための組み合わせ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/00(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L75/04(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, C08G18/16, C08K3/00, C08K5/00, C08L75/04, C08G101/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-040916 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 26 February 2009 (26.02.2009), claim 1; paragraph [0001]; examples & WO 2009/019859 A1	1-8
X	JP 2013-023510 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), claim 1; paragraph [0009]; examples (Family: none)	1-8
P, X	WO 2015/004928 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 January 2015 (15.01.2015), claim 1; examples & TW 201510071 A	1-8

☒ 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
14 October 2015 (14.10.15)

Date of mailing of the international search report
27 October 2015 (27.10.15)

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/JP2015/071780

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-082719 A (Fujibo Holdings, Inc.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2013/058183 A1 (Fujibo Holdings, Inc.), 25 April 2013 (25.04.2013), entire text & JP 2013-89767 A & US 2014/0242894 A1 entire text & EP 2806453 A1 & CN 103930975 A & KR 10-2014-0075795 A & TW 201321493 A & IL 231935 D	1-8
A	JP 2009-149760 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), entire text & WO 2009/081515 A1 & CN 101889038 A	1-8
A	JP 63-309511 A (Imperial Chemical Industries PLC), 16 December 1988 (16.12.1988), entire text & US 4996241 A entire text & GB 8712363 A & EP 293211 A2	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i,
C08L75/04(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（I P C））

Int.Cl. C08G18/00, C08G18/16, C08K3/00, C08K5/00, C08L75/04, C08G101/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

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	JP 2009-040916 A（日本ポリウレタン工業株式会社）2009.02.26, [請求項1]、[0001]、実施例 & WO 2009/019859 A1	1-8
X	JP 2013-023510 A（日本ポリウレタン工業株式会社）2013.02.04, [請求項1]、[0009]、実施例（ファミリーなし）	1-8
P, X	WO 2015/004928 A1（積水化学工業株式会社）2015.01.15, [請求項 1]、実施例 & TW 201510071 A	1-8

☒ 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

1 4 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

山村 周平

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5 2 8 2

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
A	JP 2010-082719 A (富士紡ホールディングス株式会社) 2010. 04. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2013/058183 A1 (富士紡ホールディングス株式会社) 2013. 04. 25, 全文 & JP 2013-89767 A & US 2014/0242894 A1 全文 & EP 2806453 A1 & CN 103930975 A & KR 10-2014-0075795 A & TW 201321493 A & IL 231935 D	1-8
A	JP 2009-149760 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2009. 07. 09, 全文 & WO 2009/081515 A1 & CN 101889038 A	1-8
A	JP 63-309511 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 1988. 12. 16, 全文 & US 4996241 A 全文 & GB 8712363 A & EP 293211 A2	1-8