

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189454 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 101/00 (2006.01) C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010639

(22) 国際出願日: 2020年3月11日(11.03.2020)

(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 2019-053534 2019年3月20日(20.03.2019) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲ 高 ▼ 田 崇 志 (TAKADA Takashi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 幸宏 (FUJIWARA Yukihiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 澁谷 崇 (SHIBUYA Takashi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P M O 神田司町3階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYURETHANE FOAM, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOUNDPROOFING MATERIAL FOR VEHICLE

(54) 発明の名称: ポリウレタンフォーム、その製造方法及び車両用防音材

(57) Abstract: Provided are: a polyurethane foam which has a good sound absorption coefficient in a middle- to high-frequency band of 3000-4000 Hz, can be reduced in weight while maintaining sound absorption performance equivalent to or higher than that of the conventional foam, and can be used as a soundproofing material for a vehicle without being used in combination with other materials; a method for producing the polyurethane foam; and a soundproofing material for a vehicle. Provided are: a polyurethane foam having a sound absorption coefficient of 0.95 or more in the entire frequency range of 3000-4000 Hz, as measured through sound absorption coefficient measurement by using the normal incidence method, has a density of 5-25 kg/m³, and has a residual film rate of a foam cell of 40-94% (exclusive of 94%); a method for producing the polyurethane foam; and a soundproofing material for a vehicle.

(57) 要約: 3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 H z の中 ~ 高周波数帯の吸音率が良好であり、従来と同等以上の吸音性能を維持しながら軽量化でき、他の素材と併用せず、車両用防音材として使用可能なポリウレタンフォーム、その製造方法及び車両用防音材の提供。垂直入射法による吸音率測定法における、周波数 3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 H z 領域全域での吸音率が 0.95 以上であり、密度が 5 ~ 2 5 k g / m³ であり、かつ、発泡セルの残膜率が 4 0 % 以上 9 4 % 未満である、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンフォームの製造方法、及び車両用防音材。

WO 2020/189454 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリウレタンフォーム、その製造方法及び車両用防音材

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンフォーム、その製造方法及び車両用防音材に関する。

背景技術

[0002] 自動車等の車両には、モーター、エンジン又は車外からの騒音及び振動の抑制を目的として、防音材が装着されている。防音材としては、ポリエステル繊維若しくはポリオレフィン繊維の不織布又はポリウレタンフォームが用いられている。ポリウレタンフォームは、ポリエステル繊維及びポリオレフィン繊維に比べて安価であるが、単独では低周波数領域の吸音性能が不足するため、ゴム、熱可塑性エラストマー又は熱可塑性樹脂のシートとの複合体として利用されてきた。しかし、ポリウレタンフォームと他の素材との複合体では、製造コストの上昇及び質量の増加という問題が生じていた。

[0003] 特許文献1には、高分子量ポリオキシアルキレンポリオール、有機ポリイソシアネート化合物、発泡剤及び触媒を含む原料組成物を用いて密閉された金型内で発泡させて製造するポリウレタンフォームが記載されている。特許文献1には、ポリウレタンフォームの密度が $60 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ が好ましいことが記載されるとともに、実施例では、密度が $81.1 \sim 104 \text{ kg/m}^3$ のポリウレタンフォームが開示されている。

特許文献2には、多孔質の内部本体と、この内部本体の表面に形成された緻密な表皮とを備える吸音体において、前記内部本体の密度が $45 \sim 75 \text{ kg/m}^3$ である吸音体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-113134号公報

特許文献2：特開平 1 0 - 1 2 1 5 9 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載されたポリウレタンフォームは、3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 H z の中～高周波数帯の吸音率が充分ではなく、密度が高いことから、充分な吸音性能を得ようとする、軽量化に限界があった。特許文献 2 に記載された吸音体も、3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 H z の中～高周波数帯の吸音率が充分ではなく、密度が高いことから、充分な吸音性能を得ようとする、軽量化に限界があった。

[0006] 本発明は、前記事情に鑑みてなされ、3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 H z の中～高周波数帯の吸音率が良好であり、従来と同等以上の吸音性能を維持しながら軽量化でき、他の素材と併用せず、車両用防音材として使用可能なポリウレタンフォーム、その製造方法及び車両用防音材の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題は以下の構成により解決される。

[1] 垂直入射法による吸音率測定法における、周波数 3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 H z 領域全域での吸音率が 0. 9 5 以上であり、密度が 5 ~ 2 5 k g / m³であり、かつ、発泡セルの残膜率が 4 0 % 以上 9 4 % 未満である、ポリウレタンフォーム。

[2] 前記発泡セルの平均骨格径を平均セル径で除した値が 0. 1 0 ~ 0. 2 5 であり、かつ、前記発泡セルの平均セル径が 5 0 ~ 4 0 0 μ m である、[1] に記載のポリウレタンフォーム。

[3] 厚みが 3 ~ 5 0 m m である、[1] 又は [2] に記載のポリウレタンフォーム。

[4] 通気量が 5 ~ 5 0 L / m i n である、[1] ~ [3] のいずれか 1 つに記載のポリウレタンフォーム。

[5] ポリオキシアルキレンポリオール、有機ポリイソシアネート化合物、発泡剤及び触媒を含む原料組成物を用いて発泡させる [1] ~ [4] の

いずれか1つに記載のポリウレタンフォームの製造方法であって、

前記ポリオキシアルキレンポリオールが3官能のポリオキシアルキレンポリオールを含み、

前記発泡剤が水を含み、

前記触媒がアミン系触媒及びスズ系触媒からなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記ポリオキシアルキレンポリオールの100質量部に対して、発泡剤としての水を4質量部以上含む、ポリウレタンフォームの製造方法。

〔6〕 前記有機ポリイソシアネート化合物が、イソシアネート基を2個以上有する芳香族系ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、脂肪族系ポリイソシアネート、及びこれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である、〔5〕に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

〔7〕 前記有機ポリイソシアネート化合物がジイソシアネートである、〔5〕又は〔6〕に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

〔8〕 前記原料組成物が整泡剤をさらに含む、〔5〕～〔7〕のいずれか1つに記載のポリウレタンフォームの製造方法。

〔9〕 前記原料組成物が、前記発泡剤として、沸点が70℃以下で、炭素数が8以下の炭化水素化合物をさらに含み、前記炭化水素化合物の炭素原子に結合する水素原子の一部は、ハロゲン原子に置換されていてもよい飽和炭化水素を含む、〔5〕～〔8〕のいずれか1つに記載のポリウレタンフォームの製造方法。

〔10〕 前記ハロゲン原子が塩素原子又はフッ素原子である、〔9〕に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

〔11〕 〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のポリウレタンフォームを含む車両用防音材。

発明の効果

〔0008〕 本発明によれば、3000～4000Hzの中～高周波数帯の吸音率が良

好であり、従来と同等以上の吸音性能を維持しながら軽量化でき、他の素材と併用せず、車両用防音材として使用可能なポリウレタンフォーム、その製造方法及び車両用防音材を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明の技術的範囲は、以下に記載する実施の形態に限定されず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

[0010] [ポリウレタンフォーム]

本発明のポリウレタンフォームは、垂直入射法による吸音率測定法における、周波数3000～4000Hz領域全域での吸音率が0.95以上であり、密度が5～25kg/m³であり、かつ、発泡セルの残膜率が40%以上94%未満である、ポリウレタンフォームである。

[0011] 本発明のポリウレタンフォームの吸音率は、周波数3000～4000Hz領域全域において、0.95以上であり、0.95～1が好ましく、0.96～1がより好ましい。

前記吸音率がこの範囲内であると、本発明のポリウレタンフォームは、3000～4000Hzの中～高周波数領域の吸音性能が優れる。

前記吸音率がこの範囲内のポリウレタンフォームは、車両用の防音材としての利用に適している。特に、設置部位が狭窄部である場合は、薄い状態で使用されることとなり、本発明のポリウレタンフォームの利点が活かされることとなる。

[0012] 吸音率は、ポリウレタンフォームを鋭利な刃物を用いて切断した、厚みが20mmの測定用サンプル（以下、単に「測定用サンプル」という場合がある。）を、JIS A 1405-2:2007「音響管による吸音率及びインピーダンスの測定」に準拠した方法により、3000～4000Hz領域全域について測定して得られる吸音率である。

[0013] 本発明のポリウレタンフォームの密度は、5～25kg/m³であり、5～20kg/m³が好ましく、5～15kg/m³がより好ましい。

前記密度がこの範囲内であると、本発明のポリウレタンフォームは、吸音性能を従来と同等以上に維持しながら、軽量化できる。

特に、近年の車両用防音材は、軽量化の要求が強く、本発明のポリウレタンフォームの利点を生かすことができる。また、車両の天井材など、大きな重量を支えることが難しい部位にも使用できる。

[0014] 前記密度は、JIS K 7222:2005「発泡プラスチック及びゴム―見掛け密度の求め方」に従って測定した密度（単位： kg/m^3 ）である。

[0015] 本発明のポリウレタンフォームにおける発泡セルの残膜率は、40%以上94%未満であり、40～90%が好ましく、50～85%がより好ましく、60～85%がさらに好ましい。

前記発泡セルの残膜率がこの範囲内であると、本発明のポリウレタンフォームは、3000～4000Hzの中～高周波数領域の吸音性能が優れる。

また、前記残膜率がこの範囲内であると、ポリウレタンフォームの成形時に収縮が起きにくく、成形しやすい。

[0016] 前記発泡セルの残膜率は、以下に説明する方法によって算出する。

測定用サンプルの断面を、光学顕微鏡を用いて撮像する。全周にわたりセル骨格を確認でき、かつ明確な周辺骨格部の破壊がない部分を観察対象とする。

観察対象のセル骨格の内周部に破損が無い膜が存在しているものを「残膜あり」と判定する。

観察対象のセル骨格の内周部に膜が無いが、又は膜が一部でも破れているものを「残膜なし」と判定する。

測定用サンプルの断面を10か所以上撮像し、100個のセル骨格を観察して、「残膜あり」及び「残膜なし」の数をカウントし、「残膜あり」の割合を百分率で算出する。

[0017] 本発明のポリウレタンフォームの発泡セルの平均セル径は、特に限定されないが、50～400 μm が好ましく、50～350 μm がより好ましく、

100～300 μm がさらに好ましい。

前記発泡セルの平均セル径がこの範囲内であると、本発明のポリウレタンフォームは、3000～4000 Hz の中～高周波数領域の吸音性能が優れる。

[0018] 前記発泡セルの平均セル径は、以下に説明する方法によって算出する。

測定用サンプルの断面を、光学顕微鏡を用いて撮像する。全周にわたりセル骨格を確認できる部分を観察対象とする。

観察対象のセルの内周部の輪郭を、画像処理ソフトウェアを用いて抽出し、その輪郭で囲まれる面積を算出する。算出した面積と等しい面積の円の直径（円換算直径）を算出し、1つのセルのセル径とする。

測定用サンプルの断面を10か所以上撮像し、80個の観察対象のセル径を測定して、その算術平均をポリウレタンフォームの発泡セルの平均セル径とする。

[0019] 本発明のポリウレタンフォームの発泡セルの平均骨格径を平均セル径で除した値は、特に限定されないが、0.10～0.25が好ましく、0.15～0.24がより好ましい。

前記値がこの範囲内であると、本発明のポリウレタンフォームは、3000～4000 Hz の中～高周波数領域の吸音性能がより向上する。

[0020] 前記発泡セルの平均骨格径は、以下に説明する方法によって算出する。

測定用サンプルの断面を、光学顕微鏡を用いて撮像する。骨格部とセル部及び膜部との境界が明瞭に観察できる部分を観察対象とする。

観察対象のセル骨格部の径を、画像処理ソフトウェアを用いて計測する。形状がくびれている骨格は、最も径の細い部分をその骨格部の骨格径とする。

測定用サンプルの断面を10か所以上撮像し、70個の観察対象の骨格径を測定して、その算術平均をポリウレタンフォームの発泡セルの平均骨格径とする。

前記発泡セルの平均セル径は、上述した方法により算出する。

前記方法により算出した発泡セルの平均骨格径を前記方法により算出した発泡セルの平均セル径で除して、値を求める。

[0021] 本発明のポリウレタンフォームの厚みは、特に限定されないが、3～50 mmが好ましく、3～35 mmがより好ましく、15～25 mmがさらに好ましい。

前記厚みが上記の下限値以上であることで、良好な吸音性能を発揮できる。一方、前記厚みが上記の上限値以下であることで、本発明のポリウレタンフォームは、軽量でありながら、良好な吸音性能を発揮しやすい。

[0022] 本発明のポリウレタンフォームの通気量は、特に限定されないが、5～50 L/minが好ましく、10～45 L/minがより好ましく、15～35 L/minがさらに好ましい。

前記通気量がこの範囲内であると、発泡セルの残膜率が所望の範囲内となりやすく、本発明のポリウレタンフォームは、3000～4000 Hzの中～高周波数領域の吸音性能がより向上する。

[0023] 前記通気量は、JIS K 6400-7:2012 A法「軟質発泡材料—物理特性の求め方」に従って測定した、26 mm厚み試料としたときの通気量（単位：L/min）である。

[0024] [ポリウレタンフォームの製造方法]

本発明のポリウレタンフォームの製造方法は、ポリオキシアルキレンポリオールA、有機ポリイソシアネート化合物B、発泡剤C及び触媒Dを含む原料組成物Gを用いて発泡させるポリウレタンフォームの製造方法である。

[0025] <原料組成物G>

原料組成物Gは、ポリオキシアルキレンポリオールA、有機ポリイソシアネート化合物B、発泡剤C及び触媒Dを含む。原料組成物Gは、通常、有機ポリイソシアネート化合物B以外の原料を含むポリオールシステム液Hと、有機ポリイソシアネート化合物Bとを混合して調製する。

[0026] (ポリオキシアルキレンポリオールA)

ポリオキシアルキレンポリオールA（以下「ポリオールA」という場合が

ある。)は、通常、触媒の存在下、開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合して合成する。

ポリオールAは、3官能のポリオキシアルキレンポリオール、すなわち、1分子中に3個の水酸基を有するポリオキシアルキレンポリオールを含む。3官能のポリオキシアルキレンポリオール以外のポリオキシアルキレンポリオールは、特に限定されないが、例えば、2官能又は4官能以上のポリオキシアルキレンポリオールである。

ポリオールAの1分子当たりの水酸基数（以下「平均水酸基数」という場合がある。）は2以上であれば特に限定されないが、2～8が好ましく、2～4がより好ましく、2.2～3.9がさらに好ましく、2.4～3.7がいっそう好ましい。

平均水酸基数がこの範囲内であると、ポリウレタンフォームの軟らかさがより適度になり、圧縮永久歪がより改善し、伸び等の機械物性がより良好になり、防音性能がより向上する傾向がある。ポリオキシアルキレンポリオールの1分子の水酸基数は、そのポリオキシアルキレンポリオールの合成に用いた開始剤の活性水素含有基数と一致する。

[0027] ポリオールAの数平均分子量は、特に限定されないが、1000～20000が好ましく、1000～16000がより好ましく、1500～12000がさらに好ましい。分子量がこの範囲内であると、ポリウレタンフォームにおける発泡セルの残膜率を適度な範囲としやすく、3000～4000Hzの中～高周波数領域の吸音性能を改善しやすい。

[0028] ポリオールAの水酸基1個当たりの数平均分子量（以下「分子量／水酸基数」という場合がある。）は、特に限定されないが、通常、500以上であり、500～5000が好ましく、1000～3500がより好ましい。分子量／水酸基数がこの範囲内であると、ポリウレタンフォームの収縮がより起こりにくく、弾性がより良好になる。本発明では、分子量／水酸基数が500未満のポリオキシアルキレンポリオールは、通常、後述する架橋剤Fに分類する。

[0029] ポリオールAの製造の際に用いる開始剤は、1分子中に活性水素含有基を2～8個有する化合物が好ましい。このような化合物としては、2～8価の多価アルコール、多価フェノール又はアミンが好ましい。

前記2～8価の多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジ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、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、meso-エリスリトール、メチルグルコシド、グルコース、デキストロース、ソルビトール又はショ糖が挙げられるが、これらに限定されない。

前記多価フェノールの例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピロガロール又はヒドロキノンが挙げられるが、これらに限定されない。

前記アミンの例としては、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチレンジアミン及びプロピレンジアミン等のポリアミン、又は該ポリアミンとフェノール樹脂又はノボラック樹脂を縮合反応させて得られる縮合系化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

また、前記多価アルコール、前記多価フェノール、又は前記アミンにアルキレンオキシドを少量開環付加重合して得られる分子鎖末端に水酸基を有する低分子量ポリエーテルポリオールも開始剤として使用できる。このような低分子量ポリエーテルポリオールの水酸基当たりの分子量は、通常、1200以下であり、200～500が好ましく、200～350がより好ましい。

[0030] 開始剤としては、1分子中に水酸基を2～4個有する化合物がより好ましく、2～4価の多価アルコール又は2～4価の低分子量ポリエーテルポリオールが好ましい。中でも、3価以上の多価アルコール又は低分子量ポリエーテルポリオールを開始剤として用いて製造したポリオールは、ポリウレタンフォームの防音性能、発泡安定性及び物性のバランスがより良好である。開始剤は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0031] アルキレンオキシドは、特に限定されないが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びスチレンオキシドから選択される1種類以上が好ましく、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドから選択される1種類以上がより好ましい。エチレンオキシドの含有量が多くなると、ポリオキシアルキレン鎖の結晶性が向上し、ポリウレタンのソフトセグメントが剛直になる傾向がある。ポリオールAのポリオキシアルキレン鎖中の、エチレンオキシドに由来する単位の含有量（以下「EO含有量」という場合がある。）は、特に限定されないが、ポリオキシアルキレン鎖の総質量の0～20質量%が好ましく、0～15質量%がより好ましい。EO含有量がこの範囲内であると、ポリオキシアルキレン鎖の親水性がより好ましくなり、得られるポリウレタンフォームにおける発泡セルの残膜率がより適度な範囲内になりやすい。

[0032] 開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合する際の触媒としては、従来使用されている触媒が用いられる。触媒の例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、ホスファゼニウム化合物、ボロントリフロリド化合物又は複合金属シアン化物錯体が挙げられるが、これらに限定されない。

[0033] ポリオールAは、ポリマー微粒子をポリオールA中に分散して含んでもよい。ポリマー微粒子は、分散媒としてのベースポリオール中にポリマー微粒子が安定的に分散する。ポリマー微粒子としては、付加重合系ポリマー及び縮重合系ポリマーが挙げられる。ポリマー微粒子を構成するポリマーとしては、アクリロニトリル、スチレン、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレー及びその他のビニルモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー等の付加重合系ポリマー、又はポリエステル、ポリウレア、ポリウレタン若しくはメラミン樹脂等の縮重合系ポリマーが好ましく、アクリロニトリル、スチレンのホモポリマー又はコポリマーがより好ましい。

[0034] 本発明のポリウレタンフォームの製造方法においては、ポリオールA以外のポリオールを併用してもよい。このようなポリオールとしては、ポリエス

テルポリオール等の他の高分子量ポリオールが挙げられる。ポリオール A 以外のポリオールの使用量は、ポリオール A の合計 100 質量部に対して、0 ~ 20 質量部が好ましく、0 ~ 10 質量部がより好ましく、0 質量部、すなわち、使用しないこと、がさらに好ましい。

[0035] 以下、原料組成物 G 中のポリオール A 以外の成分の含有量を、100 質量部のポリオール A に対する含有量として定義する。

ポリオール A は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

[0036] (有機ポリイソシアネート化合物 B)

本発明のポリウレタンフォームの製造に用いる有機ポリイソシアネート化合物 B は、特に限定されないが、例えば、イソシアネート基を 2 以上有する芳香族系ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、脂肪族系ポリイソシアネート、及びこれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートからなる群から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。

有機ポリイソシアネート化合物 B の例としては、トルエンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (通称: クルード MDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 又はヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、これらのポリイソシアネートのプレポリマー変性体、イソシアヌレート変性体、ウレア変性体又はカルボジイミド変性体が挙げられるが、これらに限定されないが、TDI、MDI、クルード MDI 及びこれらの変性体からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。TDI は 2, 4-TDI 及び 2, 6-TDI のいずれでもよく、混合物でもよい。MDI は 2, 2'-MDI、2, 4'-MDI 及び 4, 4'-MDI のいずれでもよく、これらのうち 2 種類又は 3 種類の混合物でもよい。有機ポリイソシアネート化合物 B としては、TDI が特に好ましい。

[0037] 原料組成物 G 中の有機ポリイソシアネート化合物 B の含有量は、特に限定

されないが、有機ポリイソシアネート化合物Bのイソシアネート基の総モル数をポリオールAの水酸基の総モル数で除して100倍した値（イソシアネートインデックス）が、90～120となる量が好ましく、80～120となる量がより好ましく、80～110となる量がさらに好ましい。イソシアネートインデックスがこの範囲内であると、硬化を十分に進行させることができ、かつ、硬化が過剰に進行することなく、適切な硬化度の発泡体を得ることができる。

有機ポリイソシアネート化合物Bは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0038] （発泡剤C）

本発明のポリウレタンフォームの製造に用いる発泡剤は、水を含む。

また、発泡体の密度を低くする目的で、水以外の発泡剤を用いることができる。水以外の発泡剤としては、低沸点の不活性化化合物が好ましい。このような不活性化化合物としては、例えば、不活性ガス、及び沸点が70℃以下で、炭素数が8以下の炭化水素化合物をさらに含み、前記炭化水素化合物の炭素原子に結合する水素原子の一部がハロゲン原子に置換されていてもよい飽和炭化水素（以下「飽和炭化水素X」という場合がある。）が挙げられる。前記ハロゲン原子は、例えば、塩素原子又はフッ素原子である。

飽和炭化水素Xの例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ジクロロメタン（塩化メチレン）、トリクロロエタン又は各種フロン化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[0039] 原料組成物G中の発泡剤Cとしての水の含有量は、ポリオールAの100質量部に対して、4質量部以上であり、4～10質量部が好ましく、5.5～8質量部がより好ましい。当該範囲とすることで、発泡を十分に進行させ、発泡体の密度を所望の範囲としやすくなる。

また、原料組成物G中の水以外の発泡剤の含有量は、特に限定されないが、ポリオールAの100質量部に対して、0～25質量部が好ましく、0～20質量部がより好ましく、5～15質量部がさらに好ましい。

発泡剤Cは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0040] (触媒D)

本発明のポリウレタンフォームの製造に用いる触媒Dは、アミン系触媒及びスズ系触媒からなる群から選択される少なくとも1種である。

触媒Dは、ポリオキシアルキレンポリオールと有機ポリイソシアネート化合物とを反応させる際に使用する触媒である。

[0041] 前記アミン系触媒の例としては、トリエチレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノ-6-ヘキサノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノールに2モルのエチレンオキシドを付加した化合物、又は5-(N, N-ジメチル)アミノ-3-メチル-1-ペンタノールが挙げられるが、これらに限定されない。

[0042] 原料組成物G中の前記アミン系触媒の含有量は、特に限定されないが、ポリオールAの100質量部に対して、0.1~5.0質量部が好ましく、0.2~3.0質量部がより好ましい。

前記アミン系触媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0043] 前記スズ系触媒の例としては、ジ-n-ブチルスズオキシド、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズジアセテート、ジ-n-オクチルスズオキシド、ジ-n-オクチルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロリド、ジ-n-ブチルスズジアルキルメルカプタン又はジ-n-オクチルスズジアルキルメルカプタンが挙げられるが、これらに限定されない。

[0044] 原料組成物G中の前記スズ系触媒の含有量は、特に限定されないが、ポリオールAの100質量部に対して、1.0質量部以下が好ましく、0.005~1.0質量部がより好ましい。

前記スズ系触媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用し

てもよい。

[0045] (整泡剤E)

本発明のポリウレタンフォームの製造に用いる原料組成物Gは、さらに、整泡剤Eを含んでもよい。

整泡剤Eの例としては、シリコーン系整泡剤又は含フッ素化合物系整泡剤が挙げられるがこれらに限定されない。

原料組成物Gが整泡剤Eを含むと、良好な気泡を形成できる。

原料組成物G中の整泡剤Eの含有量は、特に限定されないが、ポリオールAの100質量部に対して、0.1～5.0質量部が好ましく、0.3～4.0質量部がより好ましく、0.5～3.0質量部がさらに好ましい。

整泡剤Eは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0046] (架橋剤F)

本発明のポリウレタンフォームの製造に用いる原料組成物Gは、さらに、架橋剤Fを含んでもよい。架橋剤Fとしては、水酸基、1級アミノ基及び2級アミノ基から選ばれる活性水素含有基を2個以上有する化合物が好ましい。活性水素含有基の数は2～8が好ましい。また、架橋剤の活性水素含有基当たりの分子量は、500未満が好ましい。

[0047] 架橋剤Fとしては、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、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジ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、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、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、ビスフェノールA、エチレンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-ジアミノトルエン、3,5-ジエチル-2,6-ジアミノトルエン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、3,5-ビス(メチルチオ)-2,4-ジアミノトルエン、3,5-ビス(メチルチオ)-2,6-ジアミノトルエン、1-トリフルオロメチル-3,5-ジアミノベンゼン、1-トリフルオロメチル-

ルー4-クロロ-3, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、ビス(3, 5-ジメチルー4-アミノフェニル)メタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、1, 4-ジアミノヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン又はイソホロンジアミンが挙げられるが、これらに限定されない。また、架橋剤Fとして、上述した分子量／水酸基数が500未満のポリオキシアルキレンポリオールも使用できる。

[0048] 原料組成物G中の架橋剤Fの含有量は、特に限定されないが、ポリオールAの100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。

架橋剤Fは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0049] (添加剤)

本発明のポリウレタンフォームの製造に用いる原料組成物Gは、さらに、添加剤を含んでもよい。

前記添加剤としては、例えば、乳化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤、炭酸カルシウム又は硫酸バリウム等の充填剤、可塑剤、着色剤、難燃剤、抗カビ剤若しくは破泡剤等の公知の各種添加剤又は助剤が挙げられるが、これらに限定されず、従来ポリウレタンフォームに使用されている添加剤を使用できる。

原料組成物G中の前記添加剤等の含有量は、本発明の効果を妨げなければ、特に限定されない。

[0050] <成型方法>

本発明のポリウレタンフォームの製造方法では、原料組成物Gを非密閉の型に注入する成型方法が好ましい。この成型方法としては、例えば、スラブ発泡又はフリー発泡と呼ばれる成型方法が挙げられる。

[0051] <製造されるポリウレタンフォーム>

本発明のポリウレタンフォームの製造方法により製造されるポリウレタン

フォームは、上述した本発明のポリウレタンフォームである。

本発明のポリウレタンフォームの製造方法により製造されるポリウレタンフォームの、吸音率、密度、発泡セルの残膜率、平均セル径、平均骨格径、厚み及び通気量等の特性は、上述したとおりである。

[0052] [車両用防音材]

本発明の車両用防音材は、上述したポリウレタンフォームを含む。

車両としては、自動車が好ましい。

本発明のポリウレタンフォームは、他の素材と併用する必要がなく、従来と同等以上の吸音性能を持ちながら、より軽量にできるので、車両の軽量化のために有用である。

実施例

[0053] 以下、実施例により、本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲は、後述する実施例に限定されず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

[0054] [合成例]

以下の手順に従って、ポリオキシアルキレンポリオールを合成した。

[0055] <合成例 1>

水酸化カリウム触媒の存在下、グリセリンを開始剤として、プロピレンオキシドを開環付加重合させて、ポリオキシアルキレンポリオール A 1 を合成した。

ポリオキシアルキレンポリオール A 1 の数平均分子量、1 分子当たりの水酸基数、水酸基当たりの分子量、EO 含有量は、それぞれ、表 1 に示すとおりである。

[0056] <合成例 2>

特開 2016-006203 号公報の [0021] ~ [0034] に記載された製造方法によって複合金属シアン化物錯体触媒（以下「DMC 触媒」という場合がある。）を製造した。

DMC 触媒の存在下、グリセリンを開始剤として、プロピレンオキシドを

開環付加重合させて、ポリオキシアルキレンポリオール A 2 を得た。

ポリオキシアルキレンポリオール A 2 の数平均分子量、1 分子当たりの水酸基数、水酸基当たりの分子量、EO 含有量は、それぞれ、表 1 に示すとおりである。

[0057] <合成例 3>

水酸化カリウム触媒の存在下、グリセリンを開始剤として、プロピレンオキシドを開環付加重合させた後、さらにエチレンオキシドを開環付加重合させて、ポリオキシアルキレンポリオール A 3 を合成した。

ポリオキシアルキレンポリオール A 3 の数平均分子量、1 分子当たりの水酸基数、水酸基当たりの分子量、EO 含有量は、それぞれ、表 1 に示すとおりである。

[0058] <合成例 4>

上記で得られたポリオキシアルキレンポリオール A 3 を分散媒とし、アクリロニトリルポリマー微粒子（20 質量%）を分散させて、ポリオキシアルキレンポリオール A 4 を得た。

ポリオキシアルキレンポリオール A 4 の数平均分子量、1 分子当たりの水酸基数、水酸基当たりの分子量、EO 含有量、ポリマー粒子含有量は、それぞれ、表 1 に示すとおりである。

[0059] [表1]

	表1 ポリオキシアルキレンポリオール			
	A1	A2	A3	A4
数平均分子量	3000	10000	4900	4900
水酸基数	3	3	3	3
分子量／水酸基数	1000	3333	1633	1633
EO含有量 [質量%]	0	0	14.5	14.5
ポリマー粒子含有量 [質量%]	0	0	0	35

[0060] 表 1 中、EO 含有量は、ポリオキシアルキレンポリオールのポリオキシアルキレン鎖中の、エチレンオキシドに由来する単位の含有量（質量%）をい

う。

[0061] [例 1]

縦、横、高さ 300 mm の木製の箱を準備した。この箱は、直方体の 1 面が解放されている容器状の箱である。

表 2 に示すとおり、ポリオキシアルキレンポリオール A 1 の 100 質量部と、発泡剤 C 1 の 6 質量部及び発泡剤 C 2 の 15 質量部と、触媒 D 1 の 0.3 質量部及び触媒 D 2 の 0.2 質量部と、整泡剤 E 1 の 1.5 質量部とを、容器に入れ、高速ミキサーを用いて、3000 rpm で 30 秒間混合した。有機ポリイソシアネート化合物以外の原料を含む混合物（以下「ポリオールシステム液 1」という。）を得た。

ポリオールシステム液 1 に、有機ポリイソシアネート化合物 B 1 の 66.9 質量部を加え、高速ミキサーを用いて、3000 rpm で 5 秒間混合した。原料組成物（以下「原料組成物 1」という。）を得た。

予め準備しておいた木製の箱に、原料組成物 1 を投入し、発泡硬化させた。木製の箱から硬化物を取り出し、軟質ポリウレタンフォーム（以下「ポリウレタンフォーム 1」という。）を得た。

ポリオールシステム液 1、原料組成物 1 及びポリウレタンフォーム 1 の製造は、いずれも、室温・液温ともに 25℃ の環境下で行った。

ポリウレタンフォーム 1 を、温度 23℃ で、湿度 50% RH に調節した室内に 24 時間以上放置した。

[0062] 放置後のウレタンフォーム 1 を用いて、ウレタンフォーム 1 の吸音率、密度、発泡セルの残膜率、平均セル径、平均骨格径、平均骨格径を平均セル径で除した値、及び通気量を算出した。詳細な評価方法は後述する。

[0063] [例 2]

発泡剤 C 2 を添加しない点を除いて、例 1 と同様にして、有機ポリイソシアネート化合物以外の原料を含む混合物（以下「ポリオールシステム液 2」という。）を得た。例 1 と同様にして、原料組成物（以下「原料組成物 2」という。）を得た。例 1 と同様の木製の箱に、原料組成物 2 を投入し、発泡

硬化させた。木製の箱から硬化物を取り出し、軟質ポリウレタンフォーム（以下「ポリウレタンフォーム 2」という。）を得た。

ポリウレタンフォーム 2 を、室温 23℃、湿度 50%RH に調節した室内に 24 時間以上放置した。

[0064] 例 1 と同様に、放置後のポリウレタンフォーム 2 を用いて、ポリウレタンフォームの吸音率、密度、発泡セルの残膜率、平均セル径、平均骨格径、平均骨格径を平均セル径で除した値、及び通気量を評価した。詳細な評価方法は後述する。

[0065] [例 3]

表 2 に示すとおり、ポリオキシアルキレンポリオール A 2 の 100 質量部と、発泡剤 C 1 の 6.2 質量部と、触媒 D 1 の 0.35 質量部及び触媒 D 2 の 0.2 質量部と、整泡剤 E 1 の 1.5 質量部とを、容器に入れ、例 1 と同様に混合して、有機ポリイソシアネート化合物以外の原料を含む混合物（以下「ポリオールシステム液 3」という。）を得た。例 1 と同様にして、原料組成物（以下「原料組成物 3」という。）を得た。例 1 と同様の木製の箱に、原料組成物 3 を投入し、発泡硬化させた。木製の箱から硬化物を取り出し、軟質ポリウレタンフォーム（以下「ポリウレタンフォーム 3」という。）を得た。

ポリウレタンフォーム 3 を、室温 23℃、湿度 50%RH に調節した室内に 24 時間以上放置した。

[0066] 例 1 と同様に、放置後のポリウレタンフォーム 3 を用いて、ポリウレタンフォームの吸音率、密度、発泡セルの残膜率、平均セル径、平均骨格径、平均骨格径を平均セル径で除した値、及び通気量を評価した。詳細な評価方法は後述する。

[0067] [例 4]

例 1 と同様の縦、横、高さ 300 mm の木製の箱を準備した。この箱は、直方体の 1 面が解放されている容器状の箱である。

表 2 に示すとおり、ポリオキシアルキレンポリオール A 3 の 60 質量部及

びポリオキシアルキレンポリオールA 4の40質量部と、発泡剤C 1の5質量部と、触媒D 1の0.5質量部及び触媒D 2の0.05質量部と、整泡剤E 2の1質量部と、架橋剤F 1の3質量部とを、容器に入れ、高速ミキサーを用いて、3000rpmで30秒間混合した。有機ポリイソシアネート化合物以外の原料を含む混合物（以下「ポリオールシステム液4」という。）を得た。

ポリオールシステム液4に、有機ポリイソシアネート化合物B 2の60.2質量部を加え、高速ミキサーを用いて、3000rpmで5秒間混合した。原料組成物（以下「原料組成物4」という。）を得た。

準備しておいた木製の箱に原料組成物4を投入し、発泡硬化させた。木製の箱から硬化物を取り出し、軟質ポリウレタンフォーム（以下「ポリウレタンフォーム4」という。）を得た。

ポリオールシステム液4、原料組成物4及びポリウレタンフォーム4の製造は、いずれも、25℃環境下で行った。

ポリウレタンフォーム4を、室温23℃、湿度50%RHに調節した室内に24時間以上放置した。

[0068] 例1と同様に、放置後のポリウレタンフォーム4を用いて、ポリウレタンフォームの吸音率、密度、発泡セルの残膜率、平均セル径、平均骨格径、平均骨格径を平均セル径で除した値、及び通気量を評価した。詳細な評価方法は後述する。

[0069] [例5]

縦、横400mm、高さ70mmのアルミニウム製金型を準備した。

表2に示すとおり、ポリオキシアルキレンポリオールA 3の60質量部及びポリオキシアルキレンポリオールA 4の40質量部と、発泡剤C 1の3.5質量部と、触媒D 1の0.5質量部及び触媒D 2の0.05質量部と、整泡剤E 3の1質量部と、架橋剤F 1の3質量部とを、容器に入れ、高速ミキサーを用いて、3000rpmで30秒間混合した。有機ポリイソシアネート化合物以外の原料を含む混合物（以下「ポリオールシステム液5」という

。)を得た。

ポリオールシステム液5に、有機ポリイソシアネート化合物B2の50.3質量部を加え、高速ミキサーを用いて、3000rpmで5秒間混合した。原料組成物（以下「原料組成物5」という。）を得た。

準備しておいた金型の上下型温度を60℃に加温してから、原料組成物5を投入し、発泡硬化させた。3分後、金型から硬化物を取り出し、押しつぶしてガス抜きを行い、軟質ポリウレタンフォーム（以下「ポリウレタンフォーム5」という。）を得た。

ポリオールシステム液5、原料組成物5及びポリウレタンフォーム5の製造は、いずれも、25℃環境下で行った。

ポリウレタンフォーム5を、室温23℃、湿度50%RHに調節した室内に24時間以上放置した。

[0070] 放置後のポリウレタンフォーム5の表面層を切断により取り除いた。例1と同様に、ポリウレタンフォームの吸音率、密度、発泡セルの残膜率、平均セル径、平均骨格径、平均骨格径を平均セル径で除した値、及び通気量を評価した。詳細な評価方法は後述する。

[0071]

[表2]

表2

		例1	例2	例3	例4	例5
A	A1	100	100	-	-	-
	A2	-	-	100	-	-
	A3	-	-	-	60	60
	A4	-	-	-	40	40
B	B1	66.9	66.9	66.9	-	-
	B2	-	-	-	60.2	50.3
C	C1	6	6	6.2	5	3.5
	C2	15	-	-	-	-
D	D1	0.3	0.3	0.35	0.5	0.5
	D2	0.2	0.2	0.2	0.05	0.05
E	E1	1.5	1.5	1.5	-	-
	E2	-	-	-	1	-
	E3	-	-	-	-	1
F	F1	-	-	-	3	3

単位:質量部

[0072] 表2中の記号の意味は以下のとおりである。

A:ポリオキシアルキレンポリオール

- ・ A1 合成例1で合成したポリオキシアルキレンポリオールA1
- ・ A2 合成例2で合成したポリオキシアルキレンポリオールA2
- ・ A3 合成例3で合成したポリオキシアルキレンポリオールA3
- ・ A4 合成例4で合成したポリオキシアルキレンポリオールA4

[0073] B:有機ポリイソシアネート化合物

- ・ B1 TDI混合物(コロネートT-80、東ソー社製)

2,4-TDIと2,6-TDIの質量比が2,4-TDI/2,6-TDI=80/20の混合物

イソシアネート基含有率48.3質量%

- ・ B2 TDIとMDIとの混合物(コロネート1021、東ソー社製)

2,4-TDIと2,6-TDIとクルードMDIの質量比が2,4-TDI/2,6-TDI/クルードMDI=64/16/20の混合物

イソシアネート基含有率44.8質量%

[0074] C : 発泡剤

- ・ C 1 水
- ・ C 2 塩化メチレン（メチレンクロライド(一般品)、A G C社製） 沸点
4 0 . 2 ° C

[0075] D : 触媒

- ・ D 1 トリエチレンジアミンのジプロピレングリコール溶液（T E D A
L - 3 3、東ソー社製） アミン系触媒
- ・ D 2 2 - エチルヘキサン酸スズ（D A B C O（登録商標） T - 9、E
V O N I K社製）

[0076] E : 整泡剤

- ・ E 1 シリコーン系整泡剤（S Z - 5 8 0、ダウコーニング社製）
- ・ E 2 シリコーン系整泡剤（T E G O S T A B（登録商標） B 8 7 3 7
L F 2、E V O N I K社製）
- ・ E 3 シリコーン系整泡剤（P R X - 6 0 7、ダウコーニング社製）

[0077] F : 架橋剤

- ・ F 1 架橋剤（分子量 4 0 0、官能基数 4、E O 含有率 1 0 0 質量%のポリオール）

ただし、F 1 の E O 含有率 1 0 0 質量%は、ポリオキシアルキレン鎖中アルキレンオキシドに由来する単位中、エチレンオキシドに由来する単位が、1 0 0 質量%であることを表す。

[0078] [評価方法]

例 1 ～ 5 のポリウレタンフォームの吸音率、密度、発泡セルの残膜率、平均セル径、平均骨格径、平均骨格径を平均セル径で除した値、及び通気量を、以下に記載する方法によって評価した。

[0079] <吸音率>

吸音率は、ポリウレタンフォームを鋭利な刃物を用いて切断した、厚みが 2 0 m m の測定用サンプルの、J I S A 1 4 0 5 - 2 : 2 0 0 7 「音響管による吸音率及びインピーダンスの測定」に準拠した方法により、3 0 0

0～4000Hz領域全域について測定して得られる吸音率である。

吸音率は、垂直入射吸音測定管（40mmφ、日本音響エンジニアリング社製）、解析ソフトウェア（WinZacMTX VER. 5.0、日本音響エンジニアリング社製）、パワーアンプ（AP15d、FOSTEX社製）、マイクロホン（46BD、GRAS社製）、マイクロホンアンプ（12AQ、GRAS社製）、及びオーディオインターフェース（Fireface UC、RME社製）を用いて測定した。

[0080] ＜密度＞

密度は、JIS K 7222：2005「発泡プラスチック及びゴム－見掛け密度の求め方」に従って測定した。密度の測定はコア部を用いた。

密度の測定結果を、表3の「密度[kg/m³]」の欄に示す。

[0081] ＜残膜率＞

上記測定用サンプルの断面を、光学顕微鏡（VHX-1000、キーエンス社製）を用いて、倍率150倍で撮像した。全周にわたりセル骨格を確認でき、かつ明確な周辺骨格部の破壊がない部分を観察対象とした。

観察対象のセル骨格の内周部に破損が無い膜が存在しているものを「残膜あり」と判定した。

観察対象のセル骨格の内周部に膜が無いが、又は膜が一部でも破れているものを「残膜なし」と判定した。

測定用サンプルの断面を10か所撮像し、100個のセル骨格を観察して、「残膜あり」及び「残膜なし」の数をカウントし、「残膜あり」の割合を百分率で算出した。

残膜率の算出結果を、表3の「残膜率[%]」の欄に示す。

[0082] ＜平均骨格径＞

上記測定用サンプルの断面を、光学顕微鏡（VHX-1000、キーエンス社製）を用いて、倍率150倍で撮像した。骨格部とセル部及び膜部との境界が明瞭に観察できる部分を観察対象とした。

観察対象としたセル骨格部の径を、画像処理ソフトウェア（ImageJ

、アメリカ国立衛生研究所)を用いて計測した。形状がくびれている骨格は、最も径の細い部分をその骨格部の骨格径とした。

測定用サンプルの断面を10か所撮像し、70個の観察対象の骨格径を測定して、その算術平均により、ポリウレタンフォームの発泡セルの平均骨格径を算出した。

平均骨格径の測定結果を、表3の「平均骨格径 [μm]」の欄に示す。

[0083] <平均セル径>

上記測定用サンプルの断面を、光学顕微鏡(VHX-1000、キーエンス社製)を用いて、倍率150倍で撮像した。全周にわたりセル骨格を確認できる部分を観察対象とした。

観察対象としたセルの内周部の輪郭を画像処理ソフトウェア(ImageJ、アメリカ国立衛生研究所)を用いて抽出し、その輪郭で囲まれる面積を算出した。算出した面積と等しい面積の円の直径(円換算直径)を算出し、1つのセルのセル径とした。

測定用サンプルの断面を10か所撮像し、80個の観察対象のセル径を測定して、その算術平均により、ポリウレタンフォームの発泡セルの平均セル径を算出した。

平均セル径の測定結果を、表3の「平均セル径 [μm]」の欄に示す。

[0084] <平均骨格径を平均セル径で除した値>

上述した方法により求めた平均骨格径及び平均セル径より、平均骨格径を平均セル径で除した値を算出した。

算出した平均骨格径を平均セル径で除した値を、表3の「平均骨格径/平均セル径」の欄に示す。

[0085] <通気量>

通気量は、JIS K 6400-7:2012 A法「軟質発泡材料—物理特性の求め方」に従って測定した。試料厚みは26mmとした。

通気量の測定結果を、表3の「通気量 [L/min]」の欄に示す。

[0086]

[表3]

表3

			例1	例2	例3	例4	例5
吸音率	周波数	500Hz	0.10	0.12	0.11	0.17	0.08
		1000Hz	0.27	0.42	0.27	0.54	0.16
		2000Hz	0.82	0.95	0.85	0.78	0.50
		3000Hz	0.99	0.97	0.98	0.69	0.69
		4000Hz	0.99	0.96	0.97	0.74	0.63
密度[kg/m ³]			14.6	24.2	19.8	20.9	45.8
残膜率[%]			81	54	65	94	15
平均セル径[μm]			300	222	283	251	400
平均骨格径[μm]			60	52	62	50	100
平均骨格径／平均セル径			0.172	0.232	0.219	0.199	0.250
通気量[L/min]			31	30	33	4	76

[0087] [結果の説明]

例1～3が実施例に該当し、例4及び例5が比較例に該当する。

例1～3のポリウレタンフォームは、発泡セルの残膜率が特定範囲内であり、3000～4000Hzの中～高周波数領域の吸音特性だけではなく、中～低周波数領域の吸音性能にも優れることがわかる。また、例1～3のポリウレタンフォームは、密度が低いので、より薄く、より軽量でも、従来のポリウレタンフォームと同等以上の吸音性能を達成できる。

例1のポリウレタンフォームは例2のポリウレタンフォームと比べて、より優れた吸音性能を有し、より低密度である。これは、発泡剤として、低沸点の飽和炭化水素を含有したことにより、発泡速度とウレタン化反応速度のバランスがより好ましくなったことによると考えられる。

例3のポリウレタンフォームは例2のポリウレタンフォームと比べて、より優れた吸音性能を有し、より低密度である。これは、数平均分子量がより大きなポリオキシアルキレンポリオールを用いたことにより、発泡セルの残膜率がより好ましくなったことによると考えられる。

これに対し、例4及び例5のポリウレタンフォームは、発泡セルの残膜率が特定範囲外であり、高周波数領域での吸音性能が劣り、密度も高い。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明のポリウレタンフォームは、 $3000\sim4000\text{Hz}$ の高周波数領域の吸音特性が良好なので、車両用防音材として適する。さらに、他の素材との複合体とする必要がなく、薄くても優れた防音効果が得られるので、特に自動車用防音材として好適であり、自動車の軽量化とともに、適用部位の拡大にも効果を発揮する。

なお、2019年03月20日に出願された日本特許出願2019-053534号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 垂直入射法による吸音率測定法における、周波数3000～4000 Hz領域全域での吸音率が0.95以上であり、密度が5～25 kg/m³であり、かつ、発泡セルの残膜率が40%以上94%未満である、ポリウレタンフォーム。
- [請求項2] 前記発泡セルの平均骨格径を平均セル径で除した値が0.10～0.25であり、かつ、前記発泡セルの平均セル径が50～400 μmである、請求項1に記載のポリウレタンフォーム。
- [請求項3] 厚みが3～50 mmである、請求項1又は2に記載のポリウレタンフォーム。
- [請求項4] 通気量が5～50 L/minである、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリウレタンフォーム。
- [請求項5] ポリオキシアルキレンポリオール、有機ポリイソシアネート化合物、発泡剤及び触媒を含む原料組成物を用いて発泡させる、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリウレタンフォームの製造方法であって、
前記ポリオキシアルキレンポリオールが3官能のポリオキシアルキレンポリオールを含み、
前記発泡剤が水を含み、
前記触媒がアミン系触媒及びスズ系触媒からなる群から選択される少なくとも1種であり、
前記ポリオキシアルキレンポリオールの100質量部に対して、発泡剤としての水を4質量部以上含む、ポリウレタンフォームの製造方法。
- [請求項6] 前記有機ポリイソシアネート化合物が、イソシアネート基を2個以上有する芳香族系ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、脂肪族系ポリイソシアネート、及びこれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である、

請求項 5 に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項7] 前記有機ポリイソシアネート化合物がジイソシアネートである、請求項 5 又は 6 に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項8] 前記原料組成物が整泡剤をさらに含む、請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項9] 前記原料組成物が、前記発泡剤として、沸点が 70℃以下で、炭素数が 8 以下の炭化水素化合物をさらに含み、前記炭化水素化合物の炭素原子に結合する水素原子の一部は、ハロゲン原子に置換されていてもよい飽和炭化水素を含む、請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項10] 前記ハロゲン原子が塩素原子又はフッ素原子である、請求項 9 に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項11] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のポリウレタンフォームを含む車両用防音材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G101/00 (2006.01)n, C08G18/00 (2006.01)i, C08G18/18 (2006.01)i, C08G18/24 (2006.01)i, C08G18/48 (2006.01)i
FI: C08G18/00F, C08G18/48, C08G18/00H, C08G18/18, C08G18/24, C08G101:00
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)

Int.Cl. C08G101/00, C08G18/00, C08G18/18, C08G18/24, C08G18/48

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-124076 A (SANYO CHEMICAL IND LTD.) 22.04.2004 (2004-04-22), entire text	1-11
A	JP 2005-113134 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 28.04.2005 (2005-04-28), entire text	1-11
A	JP 2007-169556 A (INOAC CORPORATION) 05.07.2007 (2007-07-05), entire text	1-11
A	JP 2014-141595 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 07.08.2014 (2014-08-07), entire text	1-11
A	JP 2015-024028 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05.02.2015 (2015-02-05), entire text	1-11
A	JP 2006-265467 A (TOKAI RUBBER IND LTD.) 05.10.2006 (2006-10-05), entire text	1-11



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
21.05.2020

Date of mailing of the international search report
02.06.2020

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/JP2020/010639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2019-183008 A (INOAC CORPORATION) 24.10.2019 (2019-10-24), claims, paragraphs [0001], [0014], [0037]-[0062], examples	1-8, 11 9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010639

JP 2004-124076 A	22.04.2004	(Family: none)
JP 2005-113134 A	28.04.2005	US 2006/0160913 A1 entire text WO 2005/028535 A1 EP 1666514 A1 KR 10-2006-0059957 A CN 1849351 A
JP 2007-169556 A	05.07.2007	(Family: none)
JP 2014-141595 A	07.08.2014	(Family: none)
JP 2015-024028 A	05.02.2015	(Family: none)
JP 2006-265467 A	05.10.2006	(Family: none)
JP 2019-183008 A	24.10.2019	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 101/00(2006.01)n; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/18(2006.01)i; C08G 18/24(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i FI: C08G18/00 F; C08G18/48; C08G18/00 H; C08G18/18; C08G18/24; C08G101:00		
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）） C08G101/00; C08G18/00; C08G18/18; C08G18/24; C08G18/48		
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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で利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/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
A	JP 2004-124076 A（三洋化成工業株式会社）22.04.2004（2004 - 04 - 22） 全文	1-11
A	JP 2005-113134 A（旭硝子株式会社）28.04.2005（2005 - 04 - 28） 全文	1-11
A	JP 2007-169556 A（株式会社イノアックコーポレーション）05.07.2007（2007 - 07 - 05） 全文	1-11
A	JP 2014-141595 A（旭硝子株式会社）07.08.2014（2014 - 08 - 07） 全文	1-11
A	JP 2015-024028 A（旭硝子株式会社）05.02.2015（2015 - 02 - 05） 全文	1-11
A	JP 2006-265467 A（東海ゴム工業株式会社）05.10.2006（2006 - 10 - 05） 全文	1-11
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 21.05.2020		国際調査報告の発送日 02.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 工藤 友紀 4J 1153 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
P, X	JP 2019-183008 A (株式会社イノアックコーポレーション) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24)	1-8, 11
P, A	特許請求の範囲, [0001], [0014], [0037]-[0062], 実施例	9, 10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/010639

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-124076	A	22.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2005-113134	A	28.04.2005	US 2006/0160913	A1
				全文	
				WO 2005/028535	A1
				EP 1666514	A1
				KR 10-2006-0059957	A
				CN 1849351	A
JP	2007-169556	A	05.07.2007	(ファミリーなし)	
JP	2014-141595	A	07.08.2014	(ファミリーなし)	
JP	2015-024028	A	05.02.2015	(ファミリーなし)	
JP	2006-265467	A	05.10.2006	(ファミリーなし)	
JP	2019-183008	A	24.10.2019	(ファミリーなし)	