

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3980714号
(P3980714)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月6日(2007.7.6)

(51) Int.C1.

F 1

C08G 18/48 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)C08G 18/48
C08J 9/12 C F F

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-259011
 (22) 出願日 平成9年9月24日(1997.9.24)
 (65) 公開番号 特開平10-120754
 (43) 公開日 平成10年5月12日(1998.5.12)
 審査請求日 平成16年6月8日(2004.6.8)
 (31) 優先権主張番号 19639121.0
 (32) 優先日 平成8年9月24日(1996.9.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 595123069
 ビーエースエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 B A S F A k t i e n g e s e l l s c
 h a f t
 ドイツ連邦共和国 テー-67056 ル
 ートビヒシャフェン(番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf e
 n, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 ウド、ロタームント
 ドイツ、O 1990、オルトラント、アム
 、ハーグ、5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬質ポリウレタン発泡体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリイソシアナートと、(b) イソシアナートに対して反応性の水素原子を有する化合物とを、(c) 水および(d) 物理作用発泡剤、必要に応じて、さらに(e) 触媒および公知の助剤および/または添加剤の存在下に反応させ、かつ上記のイソシアナートに対して反応性の水素原子を有する化合物(b)として、(b1) エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを、ヘキシトールまたはヘキシトール混合物に付加して製造され得るポリオールおよび(b2) エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを、単一または複数種類の芳香族アミンに付加して製造され得るポリオールから成るポリオール混合物を使用し、このポリオール混合物中のヘキシトール全量がその15から30質量%を占め、ポリオール混合物中のアミン全量がその1から10質量%を占め、かつ構成成分(b)100質量部中のポリオール混合物の割合が60から100質量部となるようにし、さらに(d) 物理作用発泡剤として炭化水素を用いることを特徴とする、改善された加熱歪み耐性および低減された熱導伝性を有する硬質ポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 2】

ポリオール混合物中のヘキシトール全量が16から22質量%を占めることを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項 3】

ポリオール(b2)中のアミン分全量が15質量%より多いことを特徴とする、請求項

(1) の方法。

【請求項 4】

ポリオール (b1) および (b2) が、150 から 800 mg KOH / g のヒドロキシル価を有することを特徴とする、請求項 (1) の方法。

【請求項 5】

物理作用発泡剤 (d) が、構成成分 (b) および (c) の合計重量に対して 1 から 30 質量 % の量で使用されることを特徴とする、請求項 (1) の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイソシアナートを H - 官能性化合物、ことにポリオールと反応させることにより硬質ポリウレタン発泡体を製造する方法、この発泡体を断熱材料として使用することは古くから知られており、また多数の文献に記載されている。その主要な用途は、高温における断熱、例えばプラスチック被覆パイプである。これは、加熱媒体を給送する通常、スチール製の内層パイプを有し、これが、断熱のための硬質ポリウレタン発泡体により被覆されている。この硬質発泡体は、その外周面を湿気遮断材料、一般的にポリエチレン層で被覆されており、構造上の理由から、内層スチールパイプと外層ポリエチレンパイプの間の機械的結合が、硬質ポリウレタン発泡体によりもたらされねばならない。しかも、このプラスチック被覆パイプは、30 から 50 年の耐用寿命を、持たねばならない。

【0002】

【従来の技術】

硬質ポリウレタン発泡体の製造方法は、種々の文献、例えば、ミュンヘンのカルル、ハンゼル、フェルラーク社刊、「クンストシュトフ、ハントブーフ」1969 年第 1 版、1983 年第 2 版、1993 年第 3 版の第 7 卷「ポリウレタン」の項に記載されている。また、断熱プラスチックを使用する被覆パイプは、上記クンストシュトフハントブーフの第 3 版の第 7 卷に記載されている。

【0003】

プラスチック被覆パイプは、非連続的に製造され得るが、また硬質ポリウレタン発泡体複合材料を使用するためのダブルコンベアベルト法を使用して、連続的に製造されることもできる。

【0004】

現在の技術においては、加熱媒体、通常、加圧下の水は、140 にまで加熱される。この分野の技術的な傾向として、水はさらに高温、例えば 150 、短時間では 160 にまで加熱されようとしている。熱の動態力学的理由から、これによりエネルギーを節減し得るからである。そこで、ことに高温度において、硬質ポリウレタン発泡体の熱伝導性を低減させることが要求される。

【0005】

社会環境的理由から、硬質ポリウレタン発泡体用の発泡剤としてクロロフルオロカーボン (CFC) 、例えばトリクロロフルオロメタン (R11) は、もはや使用不可能であり、これに代わる発泡剤の開発が続けられている。

【0006】

しばしば、提案されるのは二酸化炭素の使用である。これは、一般的に水をイソシアナート基との反応により発生せしめられる。これは、R11 に比べてオゾン破壊ポテンシャル (ODP) を零まで低減させ、また地球温暖化ポテンシャル (GWP) を著しく低減させるが、同時に硬質ポリウレタン発泡体の断熱性が著しく低減され、熱伝導性が増大される。発泡剤としての水と炭化水素の組合せは、純粋な二酸化炭素の場合のように、ODP と GWP をほぼ同じ程度に低減させるが、発泡体の熱伝導性は、純二酸化炭素を使用する場合より低い。従って、R11 の秀れた特性は、この方法では達成され得ない。

【0007】

発泡剤としてことに適当な炭化水素は、気体として比較的低い熱伝導性を示し、充分に低

10

20

30

40

50

い沸点を有するペンタンである。「クンストシュトフェ」81(1991)622-625頁におけるG.ハイリッヒの報文、同上790-794頁におけるハイリッヒらの報文には、ペンタンを使用する硬質ポリウレタン発泡体の発泡が詳述されている。

【0008】

E P - A - 4 2 1 2 6 9 号公報においては、固有の低い熱伝導性の故にシクロペンタンが発泡剤として好ましいとされているが、これにより得られる発泡体は、R 1 1 を使用する場合よりも高い熱伝導度を示す。

【0009】

二酸化炭素あるいは二酸化炭素と炭化水素を発泡剤として使用した発泡体のさらに他の欠点は、その低い加熱歪み耐性である。実際の使用に当たって、硬質ポリウレタン発泡体とポリエチレン被覆を有するパイプは、地下に埋設され、内層パイプと外層パイプの間の機械的結合を損うことなく、高温下にパイプが屈曲する熱膨張下に在っても、パイプは長期間にわたり土圧に耐えねばならない。高温において硬質発泡体の高度の恒久的歪みが継続すると、ことに年間を通じて当然に生ずる温度変化条件下において、両層パイプ間の機械的結合耐性が損傷される。この歪みは、単に圧縮E弹性率を高めるだけでは低減され得ない。不可避的な熱膨張の過程でから生ずる亀裂の形成および過度の高い応力のために、附隨的な脆性化が、上記結合を損傷するものと考えられるからである。

10

【0010】

上述したプラスチック被覆パイプの製造に使用される硬質ポリウレタン発泡体に対する要件の他に、化学的減成に対する耐性も重大な役割を果たす。ヨーロッパ規格E N 2 5 3、1994年版によれば、この減成は、使用温度、例えば170 以上的温度における人工的加速老化により特徴化されている。この老化は、実験室において、アルミニウム耐圧プラスコ内の発泡体を180 において数週間貯蔵して行なわれ、場合により視覚的にテストされる。

20

【0011】

硬質ポリウレタン発泡体は、通常、アルキレンオキシド、ことにプロピレンオキシドまたはエチレンオキシド/プロピレンオキシド混合物を、H-官能性出発物質に付加して製造される。使用される出発物質は、例えば多官能性の、ヒドロキシル基含有化合物、ことにグリセロール、ペンタエリトリトール、トリメチロールプロパン、シクロロース、ソルビトールである。これらポリオールの混合物も、例えばU S - A - 4 4 6 9 8 2 2 号明細書、D E - A - 3 9 9 3 3 3 5 号公報から公知である。パイプ断熱用硬質ポリウレタン発泡体用のシクロロースとソルビトールの混合の使用も、E P - A - 6 6 8 3 0 6 号およびD E - A - 4 4 0 5 0 6 1 号各公報に記載されている。しかしながら、このようにして製造された硬質ポリウレタン発泡体は、発泡剤として二酸化炭素または二酸化炭素/炭化水素混合物を使用する場合、熱伝導性が極めて高い欠点がある。これは、また150 または160 で測定された加熱歪耐性に関して不満足なものである。

30

【0012】

さらに、硬質ポリウレタン発泡体を製造するために、芳香族アミン、ことにトリレンジアミンから出発して得られるポリエーテルアルコールを使用されることも、例えばU S - A - 4 4 6 9 8 2 2 号明細書、E P - A - 5 8 1 1 9 1 号、同421269号、同408048号各公報から公知である。

40

【0013】

上記E P - A - 4 0 8 0 4 8 号公報には、材料のポリオールが、ポリオール混合物である硬質ポリウレタン発泡体が記載されている。このポリオール混合物は、炭素原子数5もしくは6の非環式シュガーアルコールを出発物質とするポリエーテルアルコール、ことにソルビトールと、少なくとも1種類のアミンから出発するポリエーテルアルコールを含有する。このポリオール組成分は、300から430mg KOH / g の平均ヒドロキシル価を示し、3から14重量%の蔗糖分を有するが、T D A 分は8重量%以下である。使用される水は、上述したポリオール組成分に対して4から7重量%であって、ことにハロゲン化および/または部分的ハロゲン化炭化水素、例えばR 1 1 、H C F C 1 2 3 、H C F C 1

50

41bとの混合物であるのが好ましい。しかしながら、ポリオール組成の水分が多過ぎると、パイプの断熱用に使用するには過度に脆性化され、長期間の使用の間に亀裂が生じ、加熱媒体給送パイプと、被覆層間の機械的結合はもはや保障され得ない状態になる。E P - A - 408048号公報に記載されている上記補助的発泡剤は、また環境破壊の点に關しても問題がある。たとえ、二酸化炭素単独または少量の補助的発泡剤を使用する場合においても、上述した脆性の問題を別にしても、好ましくない高い熱伝導性および不充分な加熱歪耐性を有する発泡体を形成する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、この技術的分野における解決されるべき課題ないし本発明の目的は、低い熱伝導性および高温において高い加熱歪耐性を有し、またハロゲン化炭化水素発泡剤を使用することなく、低い化学的減成を示す、プラスチック被覆パイプ用の硬質ポリウレタン発泡体を開発し、提供することである。

10

【0015】

【課題を解決するための手段】

しかるに、この課題ないし目的は、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドから、開始物質としてヘキシトールまたはヘキシトール混合物を使用して得られるポリオールと、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドから、開始物質として、少なくとも1種類の芳香族アミンを使用して得られるポリオールとから成るポリオール混合物を使用し、かつこのポリオール混合物中のヘキシトール合計量が15から30重量%、ポリオール混合物中のアミン合計量が1から10重量%となるようにし、物理作用発泡剤として炭化水素を用いることにより解決ないし達成され得ることが本発明者らにより見出された。

20

【0016】

従って、本発明により、(a)ポリイソシアナートと、(b)イソシアナートに対して反応性の水素原子を有する化合物とを、(c)水および(d)物理作用発泡剤、必要に応じて、さらに(e)触媒および公知の助剤および／または添加剤の存在下に反応させ、かつ上記のイソシアナートに対して反応性の水素原子を有する化合物(b)として、(b1)エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを、ヘキシトールまたはヘキシトール混合物に付加して製造され得るポリオールおよび(b2)エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを、单一または複数種類の芳香族アミンに付加して製造され得るポリオールから成るポリオール混合物を使用し、このポリオール混合物中のヘキシトール全量がその15から30質量%を占め、ポリオール混合物中のアミン全量がその1から10質量%を占め、かつ構成成分(b)100質量部中のポリオール混合物の割合が60から100質量部となるようにし、さらに(d)物理作用発泡剤として炭化水素を用いることを特徴とする、改善された加熱歪み耐性および低減された熱導伝性を有する硬質ポリウレタン発泡体の製造方法が提供される。

30

【0017】

本発明は、またこの方法により製造される硬質ポリウレタン発泡体を提供する。

【0018】

40

ポリオール(b1)を製造するために使用されるヘキシトールは、例えば1990年、シユツットガルト、ニューヨークのゲオルク、チーメ、フェルラーク社刊、「レンプス、ヘミー、レキシコン」第9版に記載されている。ヘキシトールは、開始物質として単独でも、これら相互の混合物の形態でも使用されることが可能、アルキレンオキシドと反応せしめられる。ソルビトール、マニトールまたはズルシトール(ズルシット)のいずれか、またはこれらの混合物を使用するのが好ましい。ことにソルビトールの使用が有利である。

【0019】

ヘキシトールは、また他のH-官能性補助開始剤と共に使用され、反応させ得る。補助開始剤としては、液状の、H-官能性化合物、ことに2官能性および／または3官能性アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンが好ましい。ま

50

たアルキレンオキシドと反応して、グリコールを形成する水も使用され得る。

【0020】

使用されるアルキレンオキシドは、通常、低級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、ブチレンオキシドであるが、前二者の使用が好ましい。アルキレンオキシドは、単独で、または相互の混合物として使用され得る。

【0021】

複数のアルキレンオキシドを使用する場合、これらは、順次にまたは混合物として開始物質に付加され得る。アルキレンオキシドの開始物質への付加は、通常、塩基性、ことにアルカリ金属触媒の使用下に行なわれる。ポリエーテルアルコールの製造方法は、例えば1993年、ミュンヘンのカルル、ハンゼル、フェルラーク社刊、ギュンター、エルテル編、「クンストシュトフ、ハントブーフ」第3版、第7巻「ポリウレタン」に記載されている。

10

【0022】

ポリオール(b2)を製造するための芳香族アミンとしては、ことにトリレンジアミン(TDA)およびジフェニルメタンジアミン(MDA)が好ましい。

【0023】

TDAを使用する場合、純粋のTDA異性体を使用してもよく、また異なる異性体の混合物として使用してもよい。異性体混合物を使用する場合、2,4-TDAと、2,6-TDAの任意の割合の混合物、任意の割合のビシナールTDA異性体の混合物、すべてのTDA異性体の混合物を使用し得る。

20

【0024】

またMDAを使用する場合、純粋な2環化合物、またはこれとポリフェニレンポリメチレンポリアミンとの混合物が使用され得る。TDAとMDAの混合物も使用可能である。

【0025】

ポリオール(b1)を製造するために、芳香族アミンは、上述した補助開始物質と共に使用され得る。ことに高粘度のMDAとは、低粘度の補助開始物質を共用するのが有利である。

【0026】

芳香族アミンの塩基性の故に、追加的な塩基性触媒の使用は省略され得るが、時空収率改善のため、塩基性触媒、ことにアルカリ金属水酸化物を使用するのが好ましい。ポリオール(b2)製造のために使用されるアルキレンオキシドと製造方法については、ポリオール(b1)について上述したところと同様である。

30

【0027】

ポリオール(b1)および(b2)のヒドロキシル価は、一般的に150から800mg KOH/g、好ましくは250から700、ことに350から600mg KOH/gである。ポリオール(b1)中のヘキシトール分は、(b1)に対して17重量%以上、ポリオール(b2)中のアミン分は(b2)に対して15重量%以上とする。ポリオール混合物(b1)+(b2)は、構成分(b)100重量部に対して60から100重量部の量で使用される。

【0028】

40

ポリオール(b1)と(b2)の相互の割合は、ポリオール混合物中の、全ヘキシトール分および全アミン分が、それぞれポリオール混合物全重量に対して、15から30重量%および1から10重量%となるように選定される。

【0029】

ヘキシトール分が過度に多量になると、ポリオールの粘度は処理が困難となる程高くなる。ヘキシトール分およびアミン分が少量に過ぎる場合、またアミン分が10重量%を超える場合には、発泡体の加熱歪み耐性が著しく低くなる。

【0030】

ポリオール混合物は、構成分(b)の100重量部に対して、40重量部までの量で使用され得る。他のH-官能性化合物については以下に詳述する。

50

【0031】

本発明方法に使用される個々の出発材料につき逐次説明する。

【0032】

(a) 適当な有機ポリイソシアナー^トは、それ自体公知の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、ことに芳香族の多官能性イソシアナー^トである。

【0033】

具体的には、アルキレン基中に4から12個の炭素原子を有するアルキレンジイソシアナー^ト、例えば、ドデカン-1,12-ジイソシアナー^ト、2-エチルテトラメチレン-1,4-ジイソシアナー^ト、2-メチルペンタメチレン-1,5-ジイソシアナー^ト、テトラメチレン-1,4-ジイソシアナー^ト、ことにヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナー^ト、環式脂肪族ジイソシアナー^ト、例えばシクロヘキサン-1,3および-1,4-ジイソシアナー^ト、この異性体混合物、1-イソシアナー^ト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナー^トメチルシクロヘキサン(イソホオロンジイソシアナー^ト)、ヘキサヒドロトリレン-2,4-および-2,6-ジイソシアナー^ト、この異性体混合物、ジシクロヘキサメチレン-4,4-、2,2-、2,4-ジイソシアナー^ト、この異性体混合物、ことに芳香族ジイソシアナー^トおよびポリイソシアナー^ト、例えばトリレン-2,4および2,6-ジイソシアナー^ト、この異性体混合物、ジフェニルメタン-4,4-、2,4-、2,2-、この異性体混合物、ジフェニルメタン-4,4-および2,4-ジイソシアナー^トの異性体混合物、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアナー^ト、ジフェニルメタン-4,4-、2,4-、2,2-ジイソシアナー^トとポリフェニルポリメチレンポリイソシアナー^ト(粗MDI)の混合物、粗MDIとトリレンジイソシアナー^トの混合物である。これらの有機ジイソシアナー^ト、ポリイソシアナー^トは、個々的にまたは混合物として使用され得る。10

【0034】

変性多官能性イソシアナー^ト、すなわち、有機ジイソシアナー^トおよび/またはポリイソシアナー^トの化学反応生成物も使用され得る。例えばエステル、尿素、ビウレット、アロファナー^ト、カルボジイミド、イソシアヌラート、ウレトジオンおよび/またはウレタンの各基を有するジイソシアナー^トおよび/またはポリイソシアナー^トである。特殊な例としては、ウレタン基を有し、全量に対して33.6から15重量%、ことに31から21重量%のNCO分を含有することに芳香族のポリイソシアナー^ト、例えば低分子量(分子量6000まで、ことに1500まで)のジオール、トリオール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールで変性されたジフェニルメタン-4,4-ジイソシアナー^ト、変性ジフェニルメタン-4,4-および2,4-ジイソシアナー^ト混合物、個々的にまたは混合物として使用され得るジアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレングリコール、ことにジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-、ポリオキシプロピレン-、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-グリコール、トリオール、および/またはテトラオールで変性された粗MDIまたはトリレン-2,4-もしくは2,6-ジイソシアナー^トが挙げられる。また、ポリエステルおよび/またはことにポリエーテルから製造され、NCO基を有し、全量に対して25から3.5重量%、ことに21から14重量%のNCO分を含有するプレポリマーも使用され得る。さらに他の有用な変性ポリイソシアナー^トは、カルボジイミド基および/またはイソシアヌラート環を有し、全量に対して33.6から15重量%、ことに31から21重量%のNCO分を含有する液状ポリイソシアナー^ト、例えばジフェニルメタン-4,4-、2,4-および/または2,2-ジイソシアナー^トおよび/またはトリレン-2,4-および/または2,6-ジイソシアナー^トを基礎とするポリイソシアナー^トである。30

【0035】

変性ポリイソシアナー^トは、相互の混合物として、または非変性のポリイソシアナー^ト、例えばジフェニルメタン-2,4-および/または4,4-ジイソシアナー^ト、粗MDI、トリレン-2,4-および/または2,6-ジイソシアナー^トとの混合物として40

も使用され得る。

ことに有用であることが見出されているポリイソシアナートは、ジフェニルメタン - ジイソシアナート異性体混合物、ジフェニルメタンジイソシアナート異性体を 33 から 55 重量% 含有する粗 M D I 、ウレタン基を有し、NCO 分 15 から 33 重量% を含有するジフェニルメタンジイソシアナートを基礎とするポリイソシアナート混合物である。

【0036】

(b) ポリオール混合物と共に使用され得る少なくとも 2 個の水素原子を有する適當な化合物は、OH 基、SH 基、NH 基、NH₂ 基、CH 酸基、例えば -ジケト基のうちから選ばれる 2 個またはそれ以上の反応基を分子中に有する化合物である。

【0037】

2 から 8 、ことに 2 から 6 の官能性を有し、300 から 8000 、ことに 400 から 400 の分子量を有する化合物が好ましい。ことに有用であると認められた化合物は、例えばポリエーテルポリアミンおよび / または以下のポリオール、すなわちポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリエステルアミド、ヒドロキシル基含有ポリアセタール、ヒドロキシル基含有脂肪族ポリカルボナートのうちから選ばれるポリオールまたは少なくとも 2 種類の上述ポリオール混合物である。好ましいのはポリエステルポリオールおよび / またはポリエーテルポリオールの使用である。ポリヒドロキシル化合物のヒドロキシル価は、100 から 850 、ことに 200 から 600 である。

【0038】

適當なポリエステルポリオールは、例えば、2 から 12 個の炭素原子を有する有機ジカルボン酸、ことに 4 から 6 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸と、多価アルコール、ことに 2 から 12 個、ことに 2 から 6 個の炭素原子を有するジオールから製造される。適當なジカルボン酸は、こはく酸、グルタール酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸である。ジカルボン酸は単独でも相互の混合物としてでも使用され得る。遊離ジカルボン酸の代わりに、ジカルボン酸誘導体、例えば炭素原子数 1 から 4 のアルコールとのエステル、無水物も使用可能である。こはく酸、グルタール酸、アジピン酸の例えれば 20 ~ 35 : 35 ~ 50 : 20 ~ 32 の重量割合混合物、ことにアジピン酸を使用するのが好ましい。2 値および多価アルコール、ことにジオールの例としては、エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-もしくは 1,3-プロパンジオール、ジブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、グリセロールおよびトリメチロールプロパンが挙げられる。エタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ヘキサンジオールまたはこれらの少なくとも 2 種類の混合物、ことに 1,4-ブタンジオール、1,4-ペンタンジオールおよび 1,6-ヘキサンジオールの混合物を使用するのが好ましい。また、ラクトン、例えば -カプロラクトンあるいはヒドロキシカルボン酸、例えば -ヒドロキシカプロン酸から誘導されるポリエステルポリオールの使用も可能である。

【0039】

ポリエステルポリオールを製造するためには、有機の、例えば芳香族の、ことに脂肪族のポリカルボン酸および / またはその誘導体および多価アルコールを、触媒の不存在下、好ましくは存在下に、ことに窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴンのような不活性ガス雰囲気下において、150 から 250 、ことに 180 から 220 、大気圧下または減圧下に、所望の酸価が 10 以下、ことに 2 以下となるまで重縮合させる。好ましい実施態様においては、エステル化混合物を、大気圧下、次いで 500 ミリバール以下、ことに 50 から 150 ミリバールの圧力、上述した温度において、酸価が 80 から 30 、ことに 40 から 30 になるまで重縮合させる。適當なエステル化触媒は、例えば金属、金属酸化物または金属塩の形態における鉄、カドミウム、コバルト、鉛、亜鉛、アンチモン、マグネシウム、チタン、錫触媒である。重縮合は、また希釀剤および / または帶同剤、例えばベン

10

20

30

40

50

ゼン、トルエン、キシレンまたはクロロベンゼンの存在下に、気相で行なわれ、縮合生成水は共沸蒸留により除去される。

【0040】

ポリエステルポリオールの製造のための有機ポリカルボン酸および／またはその誘導体および多価アルコールは、モル割合1：1～1.8、ことに1：1.05～1.2で使用して重縮合させるのが好ましい。

【0041】

得られるポリエステルポリオールは、2から4、ことに2から3の官能性、300から3000、好ましくは350から2000、ことに400から600の分子量を有する。

【0042】

しかしながら、ことに有利に使用されるポリオールは、公知の方法により、例えばアルキル基中の炭素原子が2から4の1種類もしくは複数種類のアルキレンオキシドから、アルカリ金属ヒドロキシド、例えばナトリウムもしくはカリウムヒドロキシド、アルカリ金属アルコキシド、例えばナトリウム、カリウムのエトキシドまたはカリウムイソプロポキシドを触媒として使用し、2から8個、ことに2から6個の活性水素原子を結合状態で有する開始分子として付加してアニオン重合により製造され、あるいはアンチモンペントクロリド、弗化硼素エーテラートのようなルイス酸または漂白土を触媒として使用するカチオン重合により製造されるポリエステルポリオールである。

【0043】

適当なアルキレンオキシドは、例えばテトラヒドロフラン、1,3-プロピレンオキシド、1,2-もしくは2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、ことにエチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシドである。アルキレンオキシドは、単独でも、複数種類の酸化物を相前後して、または混合物としてでも使用され得る。適当な開始分子は、水、有機カルボン酸、例えば、こはく酸、アジピン酸、フタール酸、テレフタール酸、アルキル基中に1から4個の炭素原子を有する、脂肪族もしくは芳香族のアルキル化されていない、あるいはN-モノアルキル化、N,N-もしくはN,N-ジアルキル化されているジアミン、例えば非アルキル化、モノもしくはジアルキル化エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,3-もしくは1,4-ブチレンジアミン、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-ヘキサメチレンジアミンである。

【0044】

さらに他の適当な開始分子は、アルカノールアミン、例えばエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジアルカノールアミン、例えばジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリアルカノールアミン、例えばトリエタノールアミンおよびアンモニアである。多価の、ことに2価および／または3価のアルコール、例えばエタンジオール、1,2-、1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、シュクロースである。

【0045】

ポリエーテルポリオール、ことにポリオキシプロピレン、ポリオキシプロピレンおよびポリオキシエチレンポリオールは、2から6、ことに2から4の官能性、300から8000、好ましくは400から1500、ことに420から1100の分子量を、また適当なポリオキシテトラメチレングリコールは約350までの分子量を有するのが好ましい。

【0046】

さらに他の適当なポリエーテルポリオールは、ポリマー変性ポリエーテルポリオール、好ましくはグラフト重合ポリエーテルポリオール、ことにアクリロニトリルとスチレンを、またはスチレン／アクリロニトリル混合物（重量割合90：10から10：90、ことに70：30から30：70）を重合させることにより得られる、スチレンおよび／またはアクリロニトリルを基礎とするグラフト重合ポリエーテルポリオール、独国特許1111

10

20

30

40

50

394号、同1222669号（米国特許3304273号、3383351号、3523093号）、独国特許1152536号（英国特許1040452号）、独国特許1152537号（英国特許987618号）に開示された方法で製造）、およびEP-B-11752号（米国特許4304708号）、米国4374209号、DE-A-3231497号に開示されているような、一般的に、1から50重量%、ことに2から25重量%の量で、結合された3級アミノ基および/またはメラミンを分散相として含有するポリエーテルポリオール分散液（EP-B11752号（米国特許4304708号）、米国特許4374209号、DE-A-3231497号に開示されている方法で製造）である。

【0047】

10

ポリエーテルポリオールは、前述したポリエステルポリオールと同様に、単独でも、あるいは混合物としてでも使用され得る。ポリエーテルポリオールは、またグラフト重合ポリエーテルポリオールもしくはポリエステルポリオールと、あるいはヒドロキシル含有ポリエステルアミド、ポリアセタール、ポリカルボナートおよび/またはポリエーテルポリアミンと混合され得る。

【0048】

20

このヒドロキシル含有ポリアセタールとして適当であるのは、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4,4'-ジヒドロキシエトキシ-ジフェニルジメチルメタン、ヘキサンジオール、ホルムアルデヒドのようなグリコールから製造される化合物であり、適当なポリアセタールも、また環式アセタールの重合により製造され得る。

【0049】

20

ヒドロキシル含有ポリカルボナートとして適当であるのは、それ自体公知であって、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよび/または1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールを、ジアリールカルボナート、例えばジフェニルカルボナートまたはホスゲンと反応させることにより得られる化合物である。

【0050】

30

またポリエステルアミドとしては、多塩基性の、飽和および/または不飽和カルボン酸ないしその無水物、多官能性の飽和および/または不飽和アミノアルコール、または多官能性アルコールおよびアミノアルコールおよび/またはポリアミンの混合物が適当である。

【0051】

適当なポリエーテルポリアミンは、上述したポリエーテルポリオールから公知の方法で製造され得る。適当な方法としては、例えばポリオキシアルキレンポリオールをシアノアルキル化し、次いで、得られるニトリルを水素化する方法（米国特許3267050号）、水素および触媒の存在下に、アミンまたはアンモニアを使用して、ポリオキシアルキレンポリオールを、部分的にもしくは完全にアミノ化する方法（DE1215373号）が挙げられる。

【0052】

40

イソシアートを基礎とする硬質ポリウレタン発泡体は、連鎖延長剤および/または架橋剤を使用し、または使用することなく製造され得る。連鎖延長剤、架橋剤またはこれらの混合物を添加することにより、機械的特性、例えば硬さを変更し得る利点がある。連鎖延長剤および/または架橋剤としては、例えば、400以下の、好ましくは60から300の分子量を有するジオールおよび/またはトリオールが使用され得る。適当な連鎖延長剤、架橋剤は、炭素原子数2から14、ことに4から10の脂肪族、脂環式および/またはAr脂肪族ジオール、具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,10-デカンジオール、o-、m-、p-ジヒドロキシクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジプロピレンジオール、ことに1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、1,2,4-もしくは1,3,5-トリヒドロキシクロヘキサン、グリセロール、トリメチロールプロパンのようなトリオール、および開始分子としての、エチレンオキシドおよび/または1,2-プロピレ

50

ンオキシドおよび上述のジオールおよび／またはトリオールを基礎とする、低分子量ヒドロキシル含有ポリアルキレンオキシドである。

【0053】

イソシアートを基礎とする硬質ポリウレタン発泡体を製造するために、連鎖延長剤、架橋剤またはこれらの混合物を使用する場合には、ポリオール化合物（b）に対して、20重量%まで、好ましくは2から8重量%の量で使用するのが有利である。

【0054】

（c）発泡剤としては水を使用するのが好ましく、これはイソシアート基と反応して二酸化炭素を発生させる。水添加量が多過ぎると、成形発泡体の脆性および熱伝導性が高くなる。

10

【0055】

（d）水のほかに、物理的作用する発泡剤を使用してもよい。ことに、低沸点炭化水素、低官能性低級アルコール、アセタールまたはHCF₃Cとして知られている部分的ハロゲン化炭化水素が使用される。ことに好ましいのは、低沸点で12個までの炭素原子を有する環式、非環式飽和炭化水素であって、これらは単独で、または相互の混合物として使用され得る。ことに、ペンタンは、ペンタン異性体混合物または純粹異性体として有利に使用され得る。良好な熱伝導性の故に、ことにシクロペンタンが好ましい。これら炭化水素は、水素活性化合物全量に対して、一般的に1から30重量部、好ましくは16から22、ことに6から12重量部の量で使用される。

【0056】

（e）本発明による硬質ポリウレタン発泡体を製造するために使用される触媒は、有機の、変性もしくは非変性ポリイソシアート（a）に対して反応性の、水素原子、ことにヒドロキシル基を有する化合物の反応を著しく促進する化合物である。イソシアート基は、また適当な触媒の使用により、相互に反応せしめられ、イソシアート（a）と、水素活性基を有する化合物（b）の付加物のほかにイソシアヌラート構造を形成し得る。

20

【0057】

この目的に好ましい触媒は、3級アミン、錫およびビスマス化合物、アルカリ金属アルカリ土類金属のカルボキシラート、4級アンモニウム塩、s-ヘキサンヒドロトリアジンおよびトリス（ジアルキルアミノエチル）フェノールである。

【0058】

適当な触媒の例としては、有機金属化合物、ことに有機錫化合物、例えば有機カルボン酸の錫塩、ことに錫（II）酢酸塩、錫（II）オクトアート、錫（II）エチルヘキソアート、錫（II）ラウラートおよび有機カルボン酸のジアルキル錫（IV）、例えばジブチル錫ジアセタート、ジブチル錫ジラウラート、ジブチル錫マレアート、ジオクチル錫ジアセタートが挙げられる。これら有機金属化合物は、単独でも使用され得るが、強塩基性アミンとの組み合わせで使用するのが好ましい。このようなアミンとしては、2,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリジン、3級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-シクロヘキシルモルホリン、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエチレンヘキサン-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（ジメチルアミノプロピル）尿素、ジメチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-アザビシクロ[3.3.0]オクタン、ことに1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、アルカノールアミン化合物、ことにトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンが使用される。

30

【0059】

さらに他の適当な触媒は、トリス（ジアルキルアミノアルキル）-s-ヘキサヒドロトリアジン、ことにトリス（N,N-ジメチルアミノプロピル）-s-ヘキサヒドロトリアジ

40

50

ン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、ことにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、アルカリ金属ヒドロキシド、ことにナトリウムメトキシド、カリウムイソプロポキシド、10から20個の炭素原子と、側鎖OH基を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩である。これらは、構成成分(b)に対して、0.001から5重量%、ことに0.05から2重量%の量で使用するのが好ましい。

【0060】

必要であれば、さらに助剤および/または添加剤を硬質ポリウレタン発泡体を製造するための反応混合物に合併し得る。このような剤としては、表面活性物質、気泡安定剤、気泡制御剤、難燃化剤、充填剤、染料、顔料、加水分解禁止剤、細菌、バクテリア防除剤を挙げ得る。

10

【0061】

適当な表面活性物質の例としては、出発材料を均質化し、またプラスチックの気泡構造を規制する化合物が使用される。その具体例としては、ひまし油硫酸塩のナトリウム塩、脂肪酸のナトリウム塩およびアミン塩、ことにジエチルアミンオレアート、ジエタノールアミンステアラート、ジエタノールアミンリシノラート、スルホン塩、例えばドデシルベンゼンジスルホン酸、ジナフチルメタンジスルホン酸、リシノール酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩が使用される。また気泡安定剤としては、例えばシロキサン/オキサルキレン共重合体、その他の有機ポリシロキサン、エトキシリ化アルキルフェノール、エトキシリ化脂肪アルコール、パラフィンオイル、ひまし油、リシノレアートエステル、ターキイレッドオイル、ピーナッツオイルが使用される。気泡制御剤としては、パラフィン、脂肪族アルコール、ジメチルポリシロキサンが使用される。また側鎖基としてポリオキシアルキレン基、フルオロアルカン基を有する上述のオリゴマーアクリラートは、また乳化作用、気泡構造を改善し、かつ/もしくは気泡を安定化する剤としても使用される。表面活性剤は、一般的に、構成成分(b)100部に対して、0.01から5重量部の量で使用される。

20

【0062】

難燃化剤としては、ポリウレタン化学において、この目的のために慣用されているすべての物質が使用され得る。ことにハロゲンおよび燐化合物、例えばオルト燐酸およびメタンホスホン酸のエステル、例えば、トリス(2-クロロプロピル)ホスファートまたはジエチルビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスファートが好ましい。イソシアナートを基礎とする硬質発泡体は、将来においてハロゲンを含有しない化合物で製造されるべきであるから、難燃化剤も同様にハロゲンを含有しないようにすべきである。このような難燃化剤として適当であるのは、例えば燐酸、亜燐酸またはホスホンの誘導体であって、イソシアナート基に対して活性であり、必要に応じて、非活性の液体状および/または固体状のハロゲン不含有難燃化剤、例えば燐酸、亜燐酸またはホスホン酸の有機誘導体またはその塩、および他の難燃化剤材料、例えばスター、セルロース、水酸化アルミニウムなどと組み合わせて使用され得る。これらは、一般的に、構成成分(b)100重量部に対して、5から40重量部、ことに5から25重量部の量で使用するのが有利である。

30

【0063】

本発明において使用される充填剤、ことに補強充填剤としては、慣用の充填剤、補強材、增量剤、耐摩耗剤、被覆剤が使用され、具体的には、珪素材料、例えばアンチゴライト、サーペンタイン、ホーンブレンド、アンフィボール、クリソタイル、タルク、またはカオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄のような金属酸化物、チョーク、パライトのような金属塩、硫化カドミウム、硫化亜鉛のような無機顔料、さらにはガラスなどが使用される。ことに好ましいのはカオリン(チャイナクレイ)、珪酸アルミニウム、硫酸バリウム、珪酸アルミニウムの共同沈澱物、合成もしくはウォルナイトのような天然纖維材料、金属纖維、ことにグラスファイバーの使用である。適当な有機充填剤は、スター、石炭、メラミン、樹脂、シクロペンタジエニル樹脂、グラフト共重合体ならびに芳香族および/または脂肪族カルボン酸エステルを基礎とする、セルロース、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリエステルファイバー、ことにカーボンファイバーで

40

50

ある。

【0064】

無機、有機の充填剤は、構成分 (a) から (e) の合計量に対して、0.5 から 50 重量 %、ことに 1 から 40 重量 % の量で使用され得る。

上述した、またその他の出発材料に関する詳細は、各関連文献、例えば、1962 および 1964 年、インターライエンス、パブリッシャーズ刊、H. J. ソーンダースおよび K. C. フリッシの「ハイポリマーズ」XV I 卷、「ポリウレタンズ」第 1 および 2 部、または前述の「クンストシュトフハントブーフ」VI I 卷「ポリウレタン」を参照され度い。

【0065】

本発明による硬質ポリウレタン発泡体を製造する為、ポリイソシアナート (a) を、イソシアナートに対して反応性の水素原子を有する化合物と反応させる。この場合の構成分 (b) から (e) は、通常、ポリオールと合併される。ポリイソシアナートを、攪拌しながら、このポリオールと合併してもよい。しかしながら、発泡は攪拌装置を使用して各構成分を混合し、次いで型内に導入して、機械的に行なうのが一般的である。この場合の NCO インデックスは 110 から 160 である。このようにして本発明方法により製造される硬質ポリウレタン発泡体は、120 kg/m³ の範囲の密度を有する。

【0066】

熱絶縁パイプを工業的に製造するために、反応混合物は、あらかじめ合体された金属パイプとプラスチック被覆層間に非連続的に導入するか、あるいは、金属パイプ周囲に施し、次いで被覆層をその周囲に施す。

【0067】

形成された硬質ポリウレタン発泡体は、従来方法により製造される硬質ポリウレタン発泡体に比し、著しく低い熱伝導性、改善された加熱歪み耐性および低い脆性を示す。

【0068】

[実験例]

本発明を以下の実験例により、対比例と比較して、さらに具体的に、しかしながら例示的に説明する。

【0069】

実験例 1 - 14

(使用ポリオール 1)

25.2 部のソルビトール、74.8 部の触媒として水酸化カリウムを使用したプロピレンオキシドおよび 0.5 部の、補助開始剤としての水から製造。ヒドロキシル数 (OHN) 495 mg KOH / g、25 における粘度 17900 mPa s。

【0070】

(使用ポリオール 2)

2,3-および 3,4-トルイレンジアミン混合物 22.7%、エチレンオキシド 22.7%、および触媒として水酸化カリウムを使用したプロピレンオキシド 54.6% から製造。OHN 406 mg KOH / g、25 における粘度 20900 mPa s。

【0071】

(使用ポリオール 3)

2,3-および 3,4-トルイレンジアミン混合物 28.0%、エチレンオキシド 22.0%、および触媒として水酸化カリウムを使用したプロピレンオキシド 50% から製造。OHN 395 mg KOH / g、25 における粘度 8176 mPa s。

【0072】

(使用ポリオール 4)

開始剤としての 1,2-プロパンジオールと、触媒として水酸化カリウムを使用したプロピレンオキシドから製造。OHN 105 mg KOH / g、25 における粘度 155 mPa s。

【0073】

10

20

30

40

50

(使用ポリオール5)

開始剤としての1,2-プロパンジオールと、触媒として水酸化カリウムを使用したプロピレンオキシドから製造。OHN 250 mg KOH / g、25における粘度70 mPa s。

【0074】

(使用ポリオール6)

40部の4,4'-ジフェニルメタンジアミン、4.5部の2,4'-ジフェニルメタンジアミンおよび55.5部のポリフェニルポリメチレンポリアミンから成る混合物24.8%、モノエチレングリコール5.7%、エチレンオキシド14.2%および触媒として水酸化カリウムを使用した1,2-プロピレンオキシド55.3%から製造。OHN 377 mg KOH / g、25における粘度14094 mPa s。 10

【0075】

(使用ポリオール7)

40部の4,4'-ジフェニルメタンジアミン、4.5部の2,4'-ジフェニルメタンジアミンおよび55.5部のポリフェニルポリメチレンポリアミンから成る混合物18.3%、グリセロール9.4%、エチレンオキシド10.5%および触媒として水酸化カリウムを使用した1,2-プロピレンオキシド61.8%から製造。OHN 386 mg KOH / g、25における粘度9430 mPa s。 20

【0076】

(硬質ポリウレタン発泡体)

下表に示される各ポリオールを、発泡剤、安定剤、触媒および助剤と合併して、構成分Aを調製した。100部の構成分Aを、下表に示されるNCOインデックスで、烈しく攪拌しながら、あるいは高圧発泡装置により、31.5重量%のNCO分を有するジフェニルメタンジイソシアートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアートの混合物(M20A、BASF シュヴァルツハイデ GmbH)と混合した。構成分Aとイソシアートとのこの混合物576 gを、混合後直ちに、300 mm × 400 mm × 80 mm、45に維持された型内に注入した。次いで型を緊密に閉鎖し、全体密度を60 kg / m³とし、30分後に成形体を型から取り出した。24時間貯蔵した後、発泡体ブロックから被験試料を切断採取し、これにつき熱伝導性および加熱歪み耐性を測定した。室温における熱伝導性は、平均温度23.9(勾配37.7 / 10)で、英国SL67QA、バークシャー、ナイドンヘッド、ピータスロードストリートのAnacon社、ANACON 88型により、高温における熱伝導性は、米国、ボストン市のHolometrix社、Rapid-K VT400によりそれぞれ測定した(後者の場合の熱勾配は下表参照)。 30

【0077】

加熱歪み耐性は、50 mm × 50 mm × 50 mmの試料につき、DIN 18164により、24時間にわたり0.04 N / mm²の負荷を掛けた後に歪みパーセンテイジを測定した。テスト温度は下表に示されている。

【0078】

フラスコテストは、2.5リットル容積のアルミニウム耐圧フラスコに187.58の発泡体材料混合物を装填して行なった。これは発泡体密度75 kg / m³に対応する。次いでフラスコを密封し、180で6週間貯蔵した。次いで発泡体を視覚的に検査し、適当であれば、その温度をDIN 53421による圧縮テストに附した。 40

【0079】

さらに詳細な組成、発泡体条件およびテスト結果は下表に示されている。各構成分についての数値は重量部である。

【0080】

本発明によるポリオール混合物を使用して成形された発泡体の、発泡剤として水のみを使用した場合(実施例1および2)と、アルカンを共用した場合の熱伝導性は、従来法による場合に比べて低く、また加熱歪み耐性は改善(歪みが少ない)されている。 50

【0081】

【表1】

表

	実験例 1 (C)	実験例 2 (C)	実験例 3 (C)	実験例 4 (I)
発泡	人手操作	人手操作	人手操作	人手操作
ポリオール 1	67.2	67.2	63.2	63.2
ポリオール 2	-	28.2	-	25
ポリオール 3	-	-	-	
ポリオール混合物中の 芳香族アミン (TDA) の割合 (%)	0.0	6.6	0.0	6.4
ポリオール混合物中の ソルビトール分の割合 (%)	25.1	17.7	25.1	18.0
ポリオール 4	21.3	3.7	20.0	-
ポリオール 5			-	-
ジプロピレングリコール	5.3	0.9	5.0	-
水	3.7	3.7	3.5	3.5
安定剤 B 8423 (ゴールドシュミット社)	1.65	1.65	1.5	1.5
ジメチルシクロヘキシル アミン	0.85	0.85	0.8	0.8
シクロペンタン	-	-	6.0	6.0
NCO インデックス	113	113	113	113
ファイバー (秒で示す時間)	144	145	165	163
全体密度 (kg/m ³)	60	59	59	59.2
核芯密度 DIN 53420 (kg/m ³)	51.5	53.6	50.4	50.9
140°Cにおける 加熱歪み耐性 (%)	10.0	6.3	3.8	1.9
熱伝導性、 ANACON, 発泡から 24 時間後 (mW/mK)	26.1	25.5	24.3	23.5
熱伝導性、 ANACON, 25°Cで7日 貯蔵後 (mW/mK)	33.5	29.3	-	-

C = 対比例

I = 実施例

【0082】

【表2】

10

20

30

40

表

	実験例 5 (C)	実験例 6 (I)	実験例 7 (C)	実験例 8 (I)
発泡	人手操作	人手操作	装置	装置
ポリオール 1	72.8	70.0	72.8	70.0
ポリオール 2	-	25	-	25.0
ポリオール 3	-	-	-	
ポリオール混合物中の 芳香族アミン (TDA) の割合 (%)	0.0	5.9	0.0	5.9
ポリオール混合物中の ソルビトール分の割合 (重量%)	25.1	18.5	25.1	18.5
ポリオール 4	11.1	-	11.1	-
ポリオール 5	11.1	-	11.1	-
水	1.8	1.8	1.8	1.8
安定剤 B 8423 (ゴールドシュミット社)	1.7	1.7	1.7	1.7
ジメチルシクロヘキシル アミン	1.5	1.5	1.5	1.5
シクロペンタン	11.0	11.0	11.0	11.0
NCO インデックス	133	133	133	133
イソシアネートの質量部	145	158	145	158
ファイバー (秒で示す時間)	141	139	140	141
全体密度 (kg/m ³)	60	59	59	60
核芯密度 DIN 53420 (kg/m ³)	48.7	49.7	51.5	51.8
140°Cにおける 加熱歪み耐性 (%)	3.8	1.9	4.13	2.25
熱伝導性、 ANACON, 発泡から 24 時間後 (mW/mK)	23.0	22.3	22.3	21.6
熱伝導性、 ANACON, 25°Cで 7 日 貯蔵後 (mW/mK)	30.2	29.5	25.2	23.6
実施例 7 および 8 の フラスコ試験 (180°C、 6 週間) 後の密度 75kg/m ³ に対応する数値	核芯密度 (kg/m ³)	69	67	
	圧縮強さ (N/mm ²)	0.63	0.61	

10

20

30

40

【0083】

【表3】

	外観	亀裂なし、 良好	亀裂なし、 良好
--	----	-------------	-------------

表

	実験例 9 (C)	実験例 10 (I)	実験例 11 (C)	
発泡	装置	装置	装置	10
ポリオール 1	72.8	69.72	69.72	
ポリオール 2	-	24.98	-	
ポリオール 3	-	-	24.98	
ポリオール混合物中の芳香族アミン (TDA) の割合 (%)	0.0	5.9	7.4	
ポリオール混合物中のソルビトール分 の割合 (%)	25.1	18.5	18.5	
ポリオール 4	11.1	-	-	
ポリオール 5	11.1	-	-	
水	1.8	1.9	1.9	20
安定剤 B 8423 (ゴールドシュミット社)	1.7	1.7	1.7	
ジメチルシクロヘキシルアミン	1.5	1.5	1.5	
シクロペンタン	11.0	11.8	11.8	
NCO インデックス	133	133	133	
イソシアネート重量部	161	177	177	
ファイバー (秒で示す時間)	143	143	138	
全体密度 (kg/m ³)	80	80	80	
核芯密度 DIN 53420 (kg/m ³)	64.6	66.4	66.9	30
150°Cにおける 加熱歪み耐性 (%)	4.2	2.5	1.8	
熱伝導性、ANACON, 発泡から 24 時間後 (mW/mK)	22.8	22.4	22.3	
熱伝導性、ANACON, 25°Cで 7 日 貯蔵後 (mW/mK)	25.3	24.3	25.2	
熱伝導性、Rapid-K、熱勾配 140°C/50°C 保存 80°C/120 時間 (mW/mK)	42.3	40.3	39.1	
熱伝導性、Rapid-K、勾配 50°C/70°C、 保存 80°C/120 時間 (mW/mK)	35.9	33.9	32.8	40

【0084】

【表4】

表

	実験例 12 (C)	実験例 13 (I)	実験例 14 (C)
発泡	人手操作	人手操作	人手操作
ポリオール 1	65.59	65.59	65.59
ポリオール 6	-	20	-
ポリオール 7	-	-	20
ポリオール混合物中の芳香族アミン (TDA) の割合 (%)	0.0	5.3	6.5
ポリオール混合物中のソルビトール分 の (%)	25.1	19.2	19.2
ポリオール 4	10.0	-	-
ポリオール 5	10.0	-	-
水	1.62	1.62	1.62
安定剤 B 8423 (ゴールドシュミット社)	1.53	1.53	1.53
ジメチルシクロヘキシルアミン	1.35	1.17	1.35
シクロペンタン	9.91	9.91	9.91
NCO インデックス	133	133	133
ファイバー (秒で示す時間)	138	140	138
全体密度 (kg/m ³)	70	70	70
核芯密度 DIN 53420 (kg/m ³)	58.7	58.2	59.1
150°Cにおける 加熱歪み耐性 (%)	5.3	3.7	2.5
熱伝導性、ANACON, 発泡から 24 時間後 (mW/mK)	23.4	22.1	22.4
熱伝導性、ANACON, 25°Cで 7 日 貯蔵後 (mW/mK)	26.6	24.0	23.9

10

20

30

40

【0085】

【表5】

表

	実験例 15 (C)	実験例 16 (C)
ポリオール 1	34.22	28.36
ポリオール 2	-	-
ポリオール 3	32.34	33.08
ポリオール混合物中の芳香族アミン (TDA) の割合 (%)	13.6	15.1
ポリオール混合物中のソルビトール分の割合 (%)	10.0	8.2
ポリオール 4	9.5	20.98
ポリオール 5	9.5	-
ジプロピレングリコール	-	5.01
水	1.63	4.73
安定剤 B 8423 (ゴールドシュミット社)	1.57	1.42
ジメチルシクロヘキシルアミン	1.28	0.4
シクロペンタン	10.09	-
NCO インデックス	133	107
ファイバー (秒で示す時間)	137	140
全体密度 (kg/m ³)	80	61
核芯密度、DIN 53420 (kg/m ³)	64.5	52.8
150°Cにおける加熱歪み耐性 (%)	8.8	12.1 140°C で
熱伝導性、ANACON, 発泡から 24 時間後 (mW/mK)	23.2	25.7
熱伝導性、ANACON, 25°Cで 7 日 貯蔵後 (mW/mK)	25.5	32.8

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 レナー・ヘムペル
ドイツ、01945、ルーラント、エー・テルマン・シュトラーセ、23

(72)発明者 ホルガー、ザイフェルト
ドイツ、49448、ヒューデ、ホーエン、ヴェーク、63

(72)発明者 ヴェルナー、ヴィークマン
ドイツ、32369、ラーデム、ヴェーア、167

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平06-239956 (JP, A)

特開平07-010955 (JP, A)

特開平04-351620 (JP, A)

特開平03-121117 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00