

(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. Cl.

F I

C O 8 G 18/48 (2006.01)

C O 8 G 18/48

F

C O 8 J 9/12 (2006.01)

C O 8 J 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  
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ  
 フト  
 BASF Aktiengesellsc  
 haft  
 ドイツ連邦共和国 デー-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 聡明  
 (72) 発明者 ウド、ロタームント  
 ドイツ、01990、オルトラント、アム  
 、ハーク、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力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

10

20

( 1 ) の方法。

【請求項 4】

ポリオール ( b 1 ) および ( b 2 ) 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巻「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巻に記載されている。

【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 ( C F C ) 、例えばトリクロロフルオロメタン ( R 1 1 ) 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、R 1 1 に比べてオゾン破壊ポテンシャル ( O D P ) を零まで低減させ、また地球温暖化ポテンシャル ( G W P ) 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み合わせは、純粋な二酸化炭素の場合のように、O D P と G W P 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、R 1 1 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、十分に低

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】

EP-A-421269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、R11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弾性率を高めるだけでは低減され得ない。不可避免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、附随的な脆性化が、上記結合を損傷するものと考えられるからである。

【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EN253、1994年版によれば、この減成は、使用温度、例えば170以上の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、アルミニウム耐圧フ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。

【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、ペンタエリトリール、トリメチロールプロパン、シュクロース、ソルビトールである。これらポリオール混合物も、例えばUS-A-4469822号明細書、DE-A-3993335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ュクロースとソルビトールの混合の使用も、EP-A-668306号およびDE-A-4405061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み耐性に関して不満足なものである。

【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US-A-4469822号明細書、EP-A-581191号、同421269号、同408048号各公報から公知である。

【0013】

上記EP-A-408048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、TDA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R11、HCFC123、HCFC1

10

20

30

40

50

4 1 b との混合物であるのが好ましい。しかしながら、ポリオール組成分の水分が多過ぎると、パイプの断熱用を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 - 4 0 8 0 4 8 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関しても問題がある。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十分な加熱歪耐性を有する発泡体を形成する。

【 0 0 1 4 】

【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。

【 0 0 1 5 】

【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 1 5 から 3 0 重量%、ポリオール混合物中のアミン合計量が 1 から 1 0 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。

【 0 0 1 6 】

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、( b 1 ) 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( b 2 ) 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 1 5 から 3 0 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 1 0 質量%を占め、かつ構成成分( b ) 1 0 0 質量部中のポリオール混合物の割合が 6 0 から 1 0 0 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。

【 0 0 1 7 】

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。

【 0 0 1 8 】

ポリオール( b 1 ) を製造するために使用されるヘキシトールは、例えば 1 9 9 0 年、シュツットガルト、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でき、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。

【 0 0 1 9 】

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

10

20

30

40

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、任意の割合のビスナール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】

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。

40

【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

## 【 0 0 3 1 】

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。

## 【 0 0 3 2 】

( 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。

## 【 0 0 3 3 】

具体的には、アルキレン基中に 4 から 1 2 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 , 1 2 - 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 M D I ) の混合物、粗 M D I 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、個々のにまたは混合物として使用され得る。

## 【 0 0 3 4 】

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 3 3 . 6 から 1 5 重量 % 、ことに 3 1 から 2 1 重量 % の N C O 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 6 0 0 0 まで、ことに 1 5 0 0 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、個々の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 M D I 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、N C O 基を有し、全量に対して 2 5 から 3 . 5 重量 % 、ことに 2 1 から 1 4 重量 % の N C O 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 3 3 . 6 から 1 5 重量 % 、ことに 3 1 から 2 1 重量 % の N C O 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。

## 【 0 0 3 5 】

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 M D I 、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

10

20

30

40

50

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MDI、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当な化合物は、OH基、SH基、NH基、NH<sub>2</sub>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4000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】

適当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。適当なジカルボン酸は、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、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、グルタル酸、アジピン酸の例えば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価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。適当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、また希釈剤および/または帯同剤、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。

【 0 0 4 0 】

ポリエステルポリオール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 . 0 5 ~ 1 . 2 で使用して重縮合させるのが好ましい。

【 0 0 4 1 】

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、3 0 0 から 3 0 0 0、好ましくは 3 5 0 から 2 0 0 0、ことに 4 0 0 から 6 0 0 の分子量を有する。

【 0 0 4 2 】

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タクロリド、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。

【 0 0 4 3 】

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、フタル酸、テレフタル酸、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、トリエチレントトラアミン、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。

【 0 0 4 4 】

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 - ヘキサングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、シュクロースである。

【 0 0 4 5 】

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、3 0 0 から 8 0 0 0、好ましくは 4 0 0 から 1 5 0 0、ことに 4 2 0 から 1 1 0 0 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 3 5 0 までの分子量を有するのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

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 9 0 : 1 0 から 1 0 : 9 0、ことに 7 0 : 3 0 から 3 0 : 7 0)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 1 1 1 1

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-B-11752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】

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。

20

【0049】

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】

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。

30

【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】

イソシアナ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-ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、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

40

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。

【 0 0 5 3 】

イソシアナ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、 2 0 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。

【 0 0 5 4 】

( c ) 発泡剤としては水を使用するのが好ましく、これはイソシアナ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

【 0 0 5 5 】

( 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 H C F C 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 1 2 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粋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、水素活性化化合物全量に対して、一般的に 1 から 3 0 重量部、好ましくは 1 6 から 2 2 、ことに 6 から 1 2 重量部の量で使用される。

【 0 0 5 6 】

20

( 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ナート ( 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。イソシアナート基は、また適当な触媒の使用により、相互に反応せしめられ、イソシアナート ( 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ナート構造を形成し得る。

【 0 0 5 7 】

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。

【 0 0 5 8 】

30

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 ( I I ) 酢酸塩、錫 ( I I ) オクタート、錫 ( I I ) エチルヘキサート、錫 ( I I ) ラウラートおよび有機カルボン酸のジアルキル錫 ( I V ) 、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。

40

【 0 0 5 9 】

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

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レート、ジエタノールアミンリシノレート、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/オキシアルキレン共重合体、その他の有機ポリシロキサン、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪アルコール、パラフィンオイル、ひまし油、リシノレートエステル、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レートは、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重量部の量で使用する。

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、例えばスターチ、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、増量剤、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、バ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、合成もしくはウオルナイトのような天然繊維材料、金属繊維、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、スターチ、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。

【 0 0 6 4 】

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 5 0 重量 %、ことに 1 から 4 0 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、 1 9 6 2 および 1 9 6 4 年、インターサイエンス、パブリッシャーズ刊、 H . J . ソーンドースおよび K . C . フリッシの「ハイポリマーズ」 X V I 巻、「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」 V I I 巻「ポリウレタン」を参照され度い。

【 0 0 6 5 】

10

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 N C O インデックスは 1 1 0 から 1 6 0 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、  $1 2 0 \text{ kg} / \text{m}^3$  の範囲の密度を有する。

【 0 0 6 6 】

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、

20

次いで被覆層をその周囲に施す。

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

[ 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。

【 0 0 6 9 】

実験例 1 - 1 4

30

( 使用ポリオール 1 )

2 5 . 2 部のソルビトール、 7 4 . 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 ( O H N )  $4 9 5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、 2 5 における粘度  $1 7 9 0 0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

【 0 0 7 0 】

( 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 2 2 . 7 %、エチレンオキシド 2 2 . 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 5 4 . 6 % から製造。 O H N  $4 0 6 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、 2 5 における粘度  $2 0 9 0 0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

【 0 0 7 1 】

40

( 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 2 8 . 0 %、エチレンオキシド 2 2 . 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 5 0 % から製造。 O H N  $3 9 5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、 2 5 における粘度  $8 1 7 6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

【 0 0 7 2 】

( 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。 O H N  $1 0 5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、 2 5 における粘度  $1 5 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

【 0 0 7 3 】

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。

【0076】

(硬質ポリウレタン発泡体)

20

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、構成成分 A を調製した。100 部の構成成分 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ナートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアナートの混合物 (M20A、BAS F シュヴァルツハイデ GmbH) と混合した。構成成分 A とイソシアナートとのこの混合物 576 g を、混合後直ちに、300 mm x 400 mm x 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 / m<sup>3</sup> 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、パークシャー、ナイドウンヘッド、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 x 50 mm x 50 mm の試料につき、DIN 18164 により、24 時間にわたり 0.04 N / mm<sup>2</sup> の負荷を掛けた後に歪みパーセンテージを測定した。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 / m<sup>3</sup> 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

【 0 0 8 1 】

【 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 <sup>3</sup> )	60	59	59	59.2
核芯密度 DIN 53420 (kg/m <sup>3</sup> )	51.5	53.6	50.4	50.9
140℃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℃で 7 日 貯蔵後 (mW/mK)	33.5	29.3	-	-

C = 対比例

I = 実施例

【 0 0 8 2 】

【 表 2 】

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 <sup>3</sup> )	60	59	59	60
核芯密度 DIN 53420 (kg/m <sup>3</sup> )	48.7	49.7	51.5	51.8
140℃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℃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℃、 6週間) 後の密度 75kg/m <sup>3</sup> に対応する数値		核芯密度 (kg/m <sup>3</sup> )	69	67
		圧縮強さ (N/mm <sup>2</sup> )	0.63	0.61

【 0 0 8 3 】

【 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
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
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 <sup>3</sup> )	80	80	80
核芯密度 DIN 53420 (kg/m <sup>3</sup> )	64.6	66.4	66.9
150℃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℃で 7 日 貯蔵後 (mW/mK)	25.3	24.3	25.2
熱伝導性、Rapid - K、熱勾配 140℃/50℃、 保存 80℃/120 時間 (mW/mK)	42.3	40.3	39.1
熱伝導性、Rapid - K、勾配 50℃/70℃、 保存 80℃/120 時間 (mW/mK)	35.9	33.9	32.8

【 0 0 8 4 】

【 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 <sup>3</sup> )	70	70	70
核芯密度 DIN 53420 (kg/m <sup>3</sup> )	58.7	58.2	59.1
150℃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℃で 7 日 貯蔵後 (mW/mK)	26.6	24.0	23.9

【 0 0 8 5 】

【 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 <sup>3</sup> )	80	61
核芯密度、DIN 53420 (kg/m <sup>3</sup> )	64.5	52.8
150℃における加熱歪み耐性 (%)	8.8	12.1 140℃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℃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 レナーテ、ヘムベル  
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、ヴェーエ、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