(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-194531
(P2005-194531A)
(43)公開日　平成17年7月21日(2005.7.21)

(51)Int.Cl.7	FI		テーマコード（参考）
C08G 18/00	C08G 18/00	ZABF	4J034
//(C08G 18/00	C08G 18/00	F	
C08G 101:00)	C08G 101:00		

審査請求 有　請求項の数 10　ＯＬ　（全 9 頁）

(21)出願番号　特願2004-381331 (P2004-381331)
(22)出願日　平成16年12月28日 (2004.12.28)
(31)優先権主張番号　2004-001036
(32)優先日　平成16年1月8日 (2004.1.8)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)
(31)優先権主張番号　2004-034455
(32)優先日　平成16年5月14日 (2004.5.14)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

(71)出願人　390019839
三星電子株式会社
大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞４１６
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東　忠彦
(74)代理人　100091214
弁理士　大貫　進介
(74)代理人　100107766
弁理士　伊東　忠重
(72)発明者　石　▲祥▼　祚
大韓民国光州廣域市光山区雲南洞　三星アパート１２０－１７０４号（番地なし）
(72)発明者　金　俸　丘
大韓民国光州廣域市光山区雲南洞７７１－１番地　住公アパート４０９－６０５号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】
【課題】　独立気泡の大きさが小さくて断熱効果に優れる硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。
【解決手段】　硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、核剤をポリオール及び整泡剤と混合して乳化させる段階と；水、触媒、発泡剤を前記乳化段階前、乳化段階中、乳化段階後の中で少なくともいずれか一段階で混合してポリオール混合物を作る段階と；前記ポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させる段階とを含むことを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、
核剤をポリオール及び整泡剤と混合して乳化させる段階と；
水、触媒、発泡剤を前記乳化段階前、乳化段階中、乳化段階後の中で少なくともいずれか一段階で混合してポリオール混合物を作る段階と；
前記ポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させる段階とを含むことを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項２】
前記ポリオール混合物を作る段階は、
前記乳化段階前、乳化段階中、乳化段階後の中で少なくともいずれか一段階で、追加ポリオールと追加整泡剤の中で少なくとも一つをさらに混合する段階をさらに含むことを特徴とする請求項１に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項３】
前記核剤は、炭素数６以上の過フッ素化アルケンを含むことを特徴とする請求項１または２に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項４】
前記核剤の沸点は、２０乃至８０℃以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項５】
前記核剤の使用量は、ポリオールと追加ポリオールを合わせた総ポリオール１００重量部に対して０．５乃至５重量部の間であることを特徴とする請求項１または２に記載のポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項６】
前記ポリオールと追加ポリオールを合わせた総ポリオールは、ポリ芳香族ポリオールを１５乃至７０重量部を含有することを特徴とする請求項１または２に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項７】
前記ポリ芳香族ポリオールは、トルエンジアミン系ポリオールを含むことを特徴とする請求項６に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項８】
前記発泡剤は、炭化水素であることを特徴とする請求項１または２に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項９】
前記炭化水素は、シクロペンタンであることを特徴とする請求項７に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項１０】
前記核剤を乳化させる段階の撹拌は、分当り回転数１０００乃至６０００であるホモミキサーを利用することを特徴とする請求項１または２に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、硬質ポリウレタンフォームの製造方法に係り、特に、核剤を乳化させ反応させることによって断熱効果に優れる硬質ポリウレタンフォームを製造する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来には、硬質ポリウレタンフォームの発泡剤として、ＣＦＣ（クロロフルオロカーボン；Chloro Fluoro Carbon）であるトリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン等が使用されたが、これらは地球のオゾン層分解や温室効果を引起こす環境破壊物質と

して取り扱われている。従って、最近には、ＣＦＣ系列の物質の製造及び使用が禁止された状態であるので、これらの代替物質が必要である。

【０００３】

ＣＦＣ発泡剤の代替物質としてオゾン層破壊の少ないＨＣＦＣ（ハイドロクロロフルオロカーボン）が発泡剤として使用されている。特に、ＨＣＦＣ発泡剤を使用して製造された硬質ポリウレタンフォームの場合、たとえ閉鎖された独立気泡の大きさが２００乃至３００μmで、ＣＦＣ発泡剤を使用した場合よりも大きいが、ガス断熱指数が０．００９４kcal/m.h.℃に低く、優れる断熱効果（断熱指数：０．０１４４kcal/M.H.℃）を提供することができる。しかし、ＨＣＦＣも微弱だがオゾン層破壊の効果があるので、その使用が徐々に減少している。

【０００４】

一方、ＨＣＦＣの問題解決のため、オゾン層に影響を及ぼさない発泡剤が最近提案されており、その例として、シクロペンタンのような炭化水素系の発泡剤がある。

【０００５】

しかし、シクロペンタンを硬質ポリウレタンフォームの発泡剤と使用する場合、製造された通常の硬質ポリウレタンフォームは、閉鎖された独立気泡の大きさが２００乃至３００μｍ程度で大きく、シクロペンタンのガス断熱指数も０．０１２kcal/m.h.℃で、ＣＦＣやＨＣＦＣよりも高いので断熱効果が優れない（断熱指数：０．０１６５kcal/m.h.℃）。従って、シクロペンタンを発泡剤と使用して製造された硬質ポリウレタンフォームを使用する時には断熱の厚さを厚くしなければならないので、硬質ポリウレタンフォームの嵩が大きくなる短所がある。

【０００６】

また、この問題の解決のため、過フッ素化アルケン（Perfluorinated Alkene）類の核剤を反応に添加して使用したが、硬質ウレタンフォームの製造系が不安定になって硬質ポリウレタンフォームの断熱効果が改善されない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、核剤を安定化してシクロペンタン等の炭化水素を発泡剤として使用しても断熱効果に優れる硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

前記目的を達成するために本発明による、硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、核剤をポリオール及び整泡剤と混合して乳化させる段階と、水、触媒、発泡剤を前記乳化段階前、乳化段階中、乳化段階後の中で少なくともいずれか一段階で混合してポリオール混合物を作る段階と、前記ポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させる段階とを含むことを特徴とする。これによって、核剤は、乳化剤として役割を果たす。

【０００９】

前記ポリオール混合物を作る段階は、前記乳化段階前、乳化段階中、乳化段階後の中で少なくともいずれか一段階で、追加ポリオールと追加整泡剤の中で少なくとも一つをさらに混合する段階をさらに含む。即ち、核剤を乳化する段階のポリオールと整泡剤は、反応に使用される総ポリオールの中で一部のポリオールだけで核剤を乳化させることが総ポリオールで核剤を乳化させることより有利である。

【００１０】

前記核剤は、炭素数６以上の過フッ素化アルケンを含むことが好ましい。前記核剤の沸点は、２０乃至８０℃以下であることが好ましい。前記核剤の使用量は、ポリオールと追加ポリオールを合わせた総ポリオール１００重量部に対して０．５乃至５重量部の間であることが好ましい。

【００１１】

前記ポリオールと追加ポリオールを合わせた総ポリオールは、ポリ芳香族ポリオールを

１５乃至７０重量部を含有することが好ましい。

【００１２】

前記ポリ芳香族ポリオールは、トルエンジアミン系ポリオールを含むことが好ましく、トルエンジアミン系ポリオールだけで構成されることがさらに好ましい。

【００１３】

前記発泡剤は、炭化水素であっても、本発明の硬質ポリウレタンフォームは優れる断熱効果を果たす。前記炭化水素は、シクロペンタンであることが好ましい。

【００１４】

前記核剤を乳化させる段階の攪拌は、分当り回転数１０００乃至６０００であるホモミキサーを利用することができる。

【発明の効果】

【００１５】

上述したように、本発明によれば、核剤を安定化して硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。これによって、独立気泡の大きさが小さくて断熱効果に優れる硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。この技術は、ガス断熱指数が不良な炭化水素を発泡剤と使用する場合、断熱性能を向上させることができるのでさらに有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

以下、本発明に対して詳細に説明する。

【００１７】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームの製造に核剤を乳化させて使用し、乳化された核剤はポリオール混合物に含まれてポリイソシアネートと反応することを特徴とする。

【００１８】

一般に、断熱材の性能は下記の式（１）に表れる。

【００１９】

λ（全体）＝λ（ガス）＋λ（固形体）＋λ（輻射）　　　（１）

ここで、λ（ガス）は、硬質ポリウレタンフォームの閉鎖された独立気泡内に存在する発泡剤のガス断熱指数として、通常に全体の断熱指数λ（全体）１００％に対して７４％程度を占めるのに、ガスの組合わせに従って大きい影響を受ける。従って、断熱指数の低いガスの含量が多ければ多いほど断熱効果が高い。λ（固形体）は、硬質ポリウレタンフォームを構成するウレタン樹脂ポリマー成分の断熱指数として、通常は全体断熱指数λ（全体）１００％に対して１０％程度を占めるのが、硬質ポリウレタンフォームの密度に影響を受ける。しかし、通常の硬質ポリウレタンフォームにおいて大きい差はない。一方、通常の硬質ポリウレタンフォームの密度が３０乃至４０kg/m3である場合に断熱効果に優れる。λ（輻射）は、硬質ポリウレタンフォームの閉鎖された独立気泡間の輻射による断熱指数として、通常は、全体断熱指数λ（全体）１００％に対して１６％程度を占めるのに、これは、硬質ポリウレタンフォームの閉鎖された独立気泡の大きさと関係があり、閉鎖された独立気泡の大きさに比例する。

【００２０】

従って、シクロペンタンのような発泡剤を使用して製造された硬質ポリウレタンフォームの断熱材としての性能を向上させるためには、前記式（１）でλ（輻射）が占める部分を改善し、このため閉鎖された独立気泡の大きさを小さくしなければならない。

【００２１】

硬質ポリウレタンフォームの閉鎖された独立気泡の大きさを最小化して断熱指数を改善するためには、本発明では、液状の核剤を使用する。核剤を添加すれば、硬質ウレタンフォームの製造の初期反応時にとても多い微細な気泡の核が生成されて反応終りまでも初期反応時の多い微細な気泡の核状態を維持して閉鎖された独立気泡の大きさを小さく維持することができる。

【００２２】

しかし、従来の硬質ポリウレタンフォーム製造反応物に液状の核剤を追加すれば、液状

の核剤は比重が大きいので相分離が起こり易くて系が不安定になる。また、これによって、閉鎖された独立気泡の大きさが小さくなる効果は少ない。

【００２３】

このような問題の解決のため、本発明では核剤を乳化させて反応に使用する。乳化された核剤が添加された硬質ポリウレタンフォーム製造系において、多くの微細気泡の核は、反応初期に各成分の混合時に多く生成される。クリーム時間後に化学反応及びガス膨張により反応物が膨らみウレタン反応が進行し、最終的に独立気泡の大きさが好ましくは150μm以下になって、発泡が終って固形化される。

【００２４】

特に、乳化された核剤を添加すれば、極性を有するポリオールと非極性を有する核剤がよく混ざらなくて初期ウレタン反応時に多くの微細気泡の核を形成する。この時、反応物は、初期に液体状態である核剤の不溶性によって乳化状態を維持することになって、独立気泡の表面張力を減少させて独立気泡が成長しながら混ざることを抑制する。従って、ウレタン反応の進行時に微細気泡の核が殆ど残るので、最終的に固形化された硬質ポリウレタンフォームの気泡の大きさも小さくなる。

【００２５】

以下では、核剤を乳化させる方法について本発明を詳細に説明する。

【００２６】

通常の硬質ポリウレタンフォームは、水、整泡剤、発泡剤、触媒、ポリオール、核剤を含むポリオール混合物とポリイソシアネートとの反応を通じて製造される。

【００２７】

核剤、整泡剤、ポリオールを攪拌すれば、乳化された核剤を得ることができる。乳化された核剤を得る過程で反応に使用される水、触媒、発泡剤の中で一部または全部も含まれられる。核剤を得る過程で使用される整泡剤とポリオール、特にポリオールはポリオール混合物の中で一部だけであるとすることもできる。即ち、例えば、総ポリオールの３０％だけのポリオールと整泡剤、核剤を攪拌した後、追加ポリオール、追加整泡剤、水、触媒、発泡剤等を入れてさらに攪拌してポリオール混合物を完成することである。総ポリオールの一部だけを利用して核剤を乳化させる方法は、総ポリオールを利用してポリオールを乳化させることに比べて効率的である。好ましくは、総ポリオールの１０乃至３０重量部のポリオールを利用して核剤を乳化させることが好ましい。

【００２８】

それ以外にも整泡剤とポリオールを利用して核剤を乳化した後、水、触媒を混合した後、発泡剤を別に追加してポリオール混合物を作る方法、ポリオール混合物自体を攪拌して核剤を乳化させる等様々な方法が可能である。

【００２９】

即ち、核剤の乳化とポリオール混合物を設けることにおいて、ポリオール、整泡剤、核剤の混合を中心として水、触媒、発泡剤、追加ポリオール、追加整泡剤の添加を様々な形態で行うことができる。

【００３０】

核剤は、炭素数６以上の過フッ素化アルケンを含み、沸点は２０乃至８０℃であることが好ましい。沸点が２０℃以下ならば、反応前に気化されて損失され得るが、沸点が８０℃以上ならば、反応終了まで気化されなくすることもできる。使用量は、ポリオールと追加ポリオールを含む総ポリオール１００重量部に対して０．５乃至５重量部であることが好ましい。核剤の使用量が０．５重量部以下ならば、断熱効果改善が少なく、核剤の使用量が５重量部以上ならば断熱効果がさらに改善されず、経済的ではない。

【００３１】

総ポリオールは、ポリ芳香族ポリオールを含むことが好ましい。ポリ芳香族ポリオールとしては、トルエンジアミン系ポリオール、メチレンジフェニルジアミン系ポリオール、ビスフェノールーA系ポリオール等があり、特に、トルエンジアミン系ポリオールを使用することが好ましい。ポリ芳香族ポリオールを除いたポリオールはポリエステル系である

ことが好ましい。ポリ芳香族ポリオールは、核剤が乳化された状態を安定的に維持する作用をしながら硬質ポリウレタンフォームの物性を向上させる。

【００３２】

ポリ芳香族ポリオールの使用量は、総ポリオールの１５乃至７０重量部であることが好ましい。１５重量部未満ならば、前述した効果が少なく現れ７０重量部以上ならば硬質ポリウレタンフォームがもろいという問題が発生する。

【００３３】

好ましくは、総ポリオールは、ＯＨ価が３５０乃至５５０であるトルエンジアミン系ポリオール１５乃至７０重量部、ＯＨ価が３６０乃至４９０であるサッカロースグリセリン系ポリオール１０乃至３０重量部、ＯＨ価が３５０乃至４５０であるトリメチロールプロパン系ポリオール５乃至１５重量部、ＯＨ価が１６８乃至６７０であるグリセリン系ポリオール５乃至１５重量部を混合して構成することが好ましい。

【００３４】

前記発泡剤は、ＣＦＣ、ＨＣＦＣの使用規制に従って炭化水素を使用することができ、シクロペンタンが好ましい。本発明の硬質ウレタンフォームは、発泡剤のガス断熱指数が劣勢であるが、独立気泡の大きさが小さくて断熱効果が優れる。

【００３５】

核剤を乳化させる段階では、スタティックミクサーを使用することもできるが、分当り回転数１０００乃至６０００のホモミクサーを使用することが効果的である。ポリオール混合物を乳化させない場合、即ち、ポリオール混合物の一部に核剤を添加し乳化させる場合、ポリオール混合物も別途に攪拌が必要である。

【００３６】

以下、実施例及び比較例に例えて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれに限られることではない。

【００３７】

下記表１の結果を得るためには、硬質ポリウレタンフォームの各種の物性を測定するための垂直モルド（１１００×３００×５０㎜）と高圧発泡機を利用して製造した。一方、すべての成分の使用量は、総ポリオール１００重量部を基準として、発泡前すべての成分の温度は２０℃にした。

【００３８】

【表１】

表１

区分		実施例		比較例				
		1	2	1	2	3	4	5
ﾎﾟﾘｵｰﾙ	ﾎﾟﾘｵｰﾙa	60	60	60	10	10	10	10
	ﾎﾟﾘｵｰﾙb	20	20	20	35	35	35	35
	ﾎﾟﾘｵｰﾙc	10	10	10	-	-	-	-
	ﾎﾟﾘｵｰﾙd	10	10	10	20	20	20	20
	ﾎﾟﾘｵｰﾙe	-	-	-	35	35	35	35
触媒		2.3	2.3	2.3	2.6	2.6	2.6	2.6
整泡剤		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
水		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
核剤f		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.3	0.3
発泡剤g		16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
発泡比率h		100/112	100/112	100/112	100/114	100/114	100/114	100/114
独立気泡大きさ（μm）		100～150	100～150	200～250	150～200	150～200	200～250	200～250
K-サックタi		0.0143	0.0144	0.0155	0.0146	0.0147	0.0154	0.0155
相分離期間（日）j		7日	6日	0.25日	2日	1日	3日	2日
乳化方法k		ﾎﾓﾐｯｸｻｰ	ｽﾀﾃｨｯｸﾐｯｸｻｰ	—	ｽﾀﾃｨｯｸﾐｯｸｻｰ	ｽﾀﾃｨｯｸﾐｯｸｻｰ	ﾎﾓﾐｯｸｻｰ	ｽﾀﾃｨｯｸﾐｯｸｻｰ

a:トルエンジアミン系ポリオール（ＯＨ価：350～550）
b:シュクロスグリセリン系ポリオール（ＯＨ価：360～490）
c:トリメチロールプロパン系ポリオール（ＯＨ価：350～450）
d:グリセリン系ポリオール（ＯＨ価：168～670）
e:ソルビトール系ポリオール（ＯＨ価：400～500）
f:核剤（ＰＦＡ）：３Ｍ社製品
g:発泡剤：シクロペンタン
h:発泡比率：(ポリイソシアネートを除いた全成分が総ポリオールと混合した部分を１００と基準)
i:kcal/m.h.℃（断熱指数単位）
j:相分離期間(日):核剤が乳化された全ポリオールで核剤が総分離されて下に沈む期間(日)
k:乳化方法：整泡剤、触媒、水、ポリオール等のプリミックスに核剤を攪拌する方法

前記表１の実験で乳化方法は、整泡剤、触媒、水、ポリオール等ポリイソシアネートと発泡剤を除いた全成分を混ぜてプリミックスを製造した後、プリミックスの３０％を取っ

てここに核剤を乳化させ、さらにプリミックス全体に混合させることである。核剤が乳化されたプリミックスに発泡剤を添加してポリオール混合を作り、ポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造した。

【００３９】

核剤と使用したＰＦＡは、過フッ素化アルケンを示し、主成分は、過フッ素化ヘキセンである。

【００４０】

前記表１の実施例１及び２に示すように、相分離期間が６日乃至７日で、核剤がポリオール混合物に安定に存在することを分かるることができる。また、閉鎖された独立気泡の大きさもやはり１００乃至１５０μｍで小さく、これによって断熱指数も０．０１４３乃至０．０１４４kcal/ｍ.h.℃程度で良好である。

【００４１】

比較例１は、実施例１、２のような組合わせであるが、核剤を乳化させない場合である。相分離期間が０．２５日（６時間）であり、ポリオール混合物の中の核剤がとても不安定な状態であることが分かる。これによって、閉鎖された独立気泡の大きさと断熱指数もとても不良である。

【００４２】

比較例２と比較例３は、ポリオール成分が実施例と異なる場合である。即ち、ポリ芳香族ポリオールであるトルエンジアミン系ポリオールの含量が総ポリオールの中で１０重量部と、とても小さい。相分離時間を見ると、比較例２に比べては改善されたが、実施例に比べては劣勢である。独立気泡の大きさ及び断熱指数も同じ傾向を示す。

【００４３】

比較例４と比較例５は、トルエンジアミン系ポリオールの含量が小さいだけでなく、核剤の使用量も０．３重量部で小さい場合である。この場合の物性は、核剤を乳化させない比較例１と、核剤は乳化させたがトルエンジアミン系ポリオールの含量が小さい比較例２と比較例３の間の値を示す。ただ、相分離期間は、核剤の使用料が少ないので比較例２と比較例３よりも多少長い。

【００４４】

その外、表１からホモミクサーを利用した乳化方法がスタティックミクサを利用した乳化方法に比べて効果がよいことが分かる。

【００４５】

以上を説明すると、核剤を乳化させるだけでもポリオール混合物で核剤を安定化させることができ、硬質ポリウレタンフォームの物性を向上させることができる。また、ポリオールの中でポリ芳香族ポリオールの含量と核剤の使用量も核剤の安定化と硬質ポリウレタンフォームの物性の向上に大切な役割を果たすことが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者　安　長　洙
大韓民国光州廣域市光山区月桂洞　斗山アパート１１５－１０２号（番地なし）
(72)発明者　金　孝　燮
大韓民国光州廣域市光山区月桂洞　斗山アパート１０９－４０２号（番地なし）
(72)発明者　梁　大　成
大韓民国光州廣域市光山区新佳洞１００１－９番地
(72)発明者　安　盛　浩
大韓民国光州廣域市南区鳳仙２洞６０－１　デファアパート１０２－１２０１号
(72)発明者　金　洪　起
大韓民国全羅南道長城郡長城南面月汀里３９９番地
(72)発明者　李　錫　兆
大韓民国光州廣域市北区中興２洞３６３－１８番地
(72)発明者　金　貞　▲ふん▼
大韓民国光州廣域市北区楊山洞　チョンアムアパート１０１－８０９号（番地なし）

Ｆターム(参考) 4J034 BA07 CE01 DC02 HA06 JA03 JA25 KB05 KD24 KE02 NA01
NA03 NA06 QB16 QC01 RA15