(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4340497号
(P4340497)

(45)発行日　平成21年10月7日(2009.10.7)　(24)登録日　平成21年7月10日(2009.7.10)

(51)Int.Cl.　　F I
C08G 18/00 (2006.01)　　C08G 18/00　H
C08G 101/00 (2006.01)　　C08G 101:00

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2003-293051(P2003-293051)
(22)出願日　平成15年8月13日(2003.8.13)
(65)公開番号　特開2005-60551(P2005-60551A)
(43)公開日　平成17年3月10日(2005.3.10)
審査請求日　平成18年7月6日(2006.7.6)

(73)特許権者　000183299
住化バイエルウレタン株式会社
大阪府大阪市北区梅田２丁目４番９号
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(72)発明者　加来　秀樹
兵庫県尼崎市久々知３丁目１３番２６号
住化バイエルウレタン株式会社内
(72)発明者　稲澤　康生
兵庫県尼崎市久々知３丁目１３番２６号
住化バイエルウレタン株式会社内

審査官　村上　騎見高

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)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ハイドロフルオロカーボンを発泡剤として使用した、２官能以上の活性水素化合物を含んでなるポリオール成分とイソシアネート成分を反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、
(i)炭酸エステル、(ii)リン酸エステル類および(iii)ジメチルポリシロキサンとポリオキシアルキレンの共重合体である整泡剤からなる群から選ばれた少なくとも１つの成分を予めポリイソシアネート化合物に混合するか、若しくは反応の開始と同時に混合すること、および
ポリイソシアネート化合物１００重量部に対して、炭酸エステルが０．５～５．０重量部、リン酸エステル類が０．５～５．０重量部、整泡剤が０．１～１．０重量部である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】
ハイドロフルオロカーボンとして、ＨＦＣ２４５ｆａ又はＨＦＣ３６５ｍｆｃを使用する請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
ポリイソシアネート化合物として、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）単独、又は変性ＭＤＩを含有するポリメリックＭＤＩを使用する請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項４】

整泡剤が、ポリオキシアルキレン末端を封鎖した、ジメチルポリシロキサンとポリオキシアルキレンの共重合体である請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、面材又は施工面との接着性を改良した硬質ポリウレタンフォーム、特にポリウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームの製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

硬質ポリウレタンフォームは、製品密度が低く、断熱性が優れ、高い機械強度を有する為に、断熱材として、建築材料及び冷凍冷蔵機械用途で広く使用されている。

この硬質ポリウレタンフォームを製造するための発泡剤としては、従来からハイドロクロロフルオロカーボン（以下ＨＣＦＣと称する）が用いられている。特に、ＨＣＦＣ１４１ｂ（１，１－ジクロロ－１－フルオロエタン）が多く用いられてきた。

【０００３】

しかしこのＨＣＦＣ発泡剤は、ハロゲンを含有している為に、成層圏においてオゾン層を破壊する可能性が懸念されている。従って、地球環境保護の目的の為に、ＨＣＦＣの生産量、消費量が国際的に規制され、日本では、国内需要での発泡剤用途のＨＣＦＣ１４１ｂは、２００３年末で製造と輸入が禁止される。新規の代替フロン発泡剤としては、オゾン破壊係数がゼロのハイドロフルオロカーボン（以下ＨＦＣと称する）が用いられる。例えば、ＨＦＣ２４５ｆａ（１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン）、ＨＦＣ３６５ｍｆｃ（１，１，１，３，３－ペンタフルオロ－ｎ－ブタン）が発泡剤として、導入され適用されつつある。

【０００４】

しかしながら、硬質ウレタンフォームの製造時、従来のＨＣＦＣ発泡剤に替えて、代替フロンのＨＦＣを使用した場合、フォーム温度が低下し易く、フォーム表面のスキン形成の不良、及びフライアビリティ性の悪化により、面材又は施工面との接着性が低下する。特に冬場、面材又は施工面の表面温度が低い場合、製造直後の接着性が、著しく低下するという問題がある。特に、蒸発潜熱及び比熱が大きいＨＦＣ２４５ｆａおよびＨＦＣ３５６ｍｆｃについて、この問題が顕著である。

【０００５】

ＨＦＣを発泡剤とした発泡体に関する技術が種々提案されており、その中には接着性について部分的に記載されているのもある。

イソシアネート成分に特徴を有する技術は次のとおりである。

ポリメリックＭＤＩと活性水素基非含有ポリエーテル及び／又は活性水素基非含有ポリシリロキサン－ポリエーテル共重合体を含有するものを特定の割合で混合して得られる硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－３５６５３０号公報）；

ポリイソシアネートとアミノ基が２級である芳香族ポリアミンを反応させて得られる硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート（特開平１１－３２２８９０号公報）；

ポリイソシアネートに官能基数２～３のポリオールを反応させてプレポリマー化したもの（特開２０００－２６４９４５号公報）；

【０００６】

活性水素基含有ポリシロキサンをポリイソシアネートに反応させた変性ポリイソシアネート組成物（特開２００１－０５５４２７号公報）；

シラノール基を有するポリシロキサンをポリイソシアネートに反応させた変性ポリイソシアネート組成物（特開２００１－０６４３４９号公報）；

ポリメリックＭＤＩと水酸基及びエチレン性不飽和結合含有ポリエーテルを特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－１２８８５０号公報）；

【０００７】
ポリメリックＭＤＩとオキシエチレン基が５０モル％以上であるポリオキシアルキレン構造を有する活性水素基含有ポリシロキサン－ポリオキシアルキレン共重合体とを特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－２４１４５６号公報）；
ポリメリックＭＤＩと特定の水酸基含有ポリエーテルを特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーからなる硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－３２２２３１号公報）；
【０００８】
ポリメリックＭＤＩと特定の活性水素基含有ポリシリロキサン－ポリエーテル共重合体を含有するものを特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－３５６５３２号公報）；
ポリメリックＭＤＩと活性水素基含有ポリエーテル、活性水素基含有ポリシリロキサン－ポリエーテル共重合体を特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－３５６５３３号公報）；
【０００９】
ポリメリックＭＤＩと活性水素基含有炭化水素系化合物及び／又は活性水素基含有ハロゲン化炭化水素系化合物を含有するものを特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－３５６５３４号公報）；
ポリメリックＭＤＩと活性水素基含有脂肪酸エステル及び／又は活性水素基含有脂肪酸アミド化合物を含有するものを特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリイソシアネート組成物（特開２００２－３５６５３５号公報）。
【００１０】
イソシアネート成分およびポリオール成分に特徴を有する技術は次のとおりである。
ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートとオキシエチレン基を７０質量％以上含有する活性水素含有ポリエーテル化合物を特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー含有するポリイソシアネート及び特定のポリオールを用いた方法（特開２００１－３１６４４３号公報）。
【００１１】
ポリオール成分に特徴を有する技術は次のとおりである。
ポリオールにフタル酸系ポリエステルポリオールを含み、原料中に反応活性基を持たない特定の化合物を使用する方法（特開２００２－３６３２４１号公報）；
添加剤に特徴を有する技術は次のとおりである。
硬質ウレタンフォームの製造するに際し、全ポリヒドロキシ化合物に対し、低粘度化剤、発泡剤を特定の割合で使用する方法（特開平６－２７９６１３号公報）；
ポリオールに対して特定の割合の活性水素基が０又は１の主成分がリン酸エステル系化合物及び／又はアルキルフェノール系化合物を用いた方法（特開２０００－２８１７４１号公報）。
【００１２】
触媒に特徴を有する技術は次のとおりである。
イソシアネート基に対して活性な水素をもつアミノ基及び／又はイミノ基を有する化合物をポリオール成分中に特定の割合で使用する方法（特開平６－２２８２６０号公報）；
ポリオールに対して発泡剤として水、更にＨＦＣ及び／又はＦＣを特定の割合で使用し、炭酸ガス反応を促進する作用を持つ化合物を触媒として用いる方法（特開平７－１７９６３９号公報）；
【００１３】

分子内に２個以上のヒドロキシル基を含有する第４級アンモニウム塩系触媒を用いる方法（特開平９－１０４７３４号公報）；
触媒として亜硝酸アルカリ金属塩又は亜硝酸アルカリ土類金属塩を用いる方法（特開平９－１３２６２５号公報）；
第３級アミン及びイミダゾール化合物を含有するポルウレタン製造用触媒を用いる方法（特開２００２－１７９７５６号公報）。

【００１４】

ポリオール組成に特徴を有する技術は次のとおりである。
硬質ポリウレタンフォームにおいて芳香族アミノ基及び／又はイミノ基を有する化合物をポリオール成分中に特定の割合で使用する方法（特開平９－０８７３５２号公報）；
硬質ポリウレタンフォームにおけるポリオール組成による方法（特開２００１－２４７６４７号公報）。

【００１５】

しかしながら、これらの技術は、面材又は施工面との接着性、特に、低温雰囲気下にある冬場の接着性を改良するに十分なものではなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１６】

本発明の目的は、ＨＦＣを発泡剤として製造された、接着性、特に冬場の接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１７】

かかる課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、炭酸エステル、リン酸エステル類および整泡剤のいずれか少なくとも１つをポリイソシアネート化合物に予め混合するか、若しくは反応の開始と同時に混合することにより、ＨＦＣを発泡剤として使用したポリウレタンフォーム及びポリウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム、特にポリウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームにおいて、接着強度が高くなることを見出し本発明を完成するに至った。驚くことに、炭酸エステル、リン酸エステル類、及び／又は整泡剤の同量を事前にポリオール成分に混合しても同様の効果は、見出されなかった。

【００１８】

本発明は、ハイドロフルオロカーボンを発泡剤として使用した、２官能以上の活性水素化合物を含んでなるポリオール成分とイソシアネート成分を反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、炭酸エステル、リン酸エステル類および整泡剤からなる群から選ばれた少なくとも１つの成分を予めポリイソシアネート化合物に混合するか、若しくは反応の開始と同時に混合する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を提供する。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、紙、ラミネート紙、金属等の面材、石膏ボード、コンクリート等の施工面との接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２０】

本発明において、炭酸エステル、リン酸エステル類および整泡剤からなる群から選ばれた少なくとも１つの成分を、ポリイソシアネート化合物に予め混合してイソシアネート成分を形成させるか、若しくはポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応の開始と同時に混合する。「反応の開始と同時に混合」とは、例えば、機械発泡において、多成分ミキシングヘッドを使用して第三成分として混合することを意味する。

本発明に使用されるイソシアネート成分は、ポリイソシアネート化合物、必要により炭酸エステル、リン酸エステル類および整泡剤からなる群から選ばれた少なくとも１つの成分を含んで成る。

【００２１】
ポリイソシアネート化合物の例としては、ジフェニルメタンジイソシアネート（モノメリックＭＤＩ）、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）及び／又はトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）やそれらの変性イソシアネートが単独あるいは混合して用いられる。
変性イソシアネートは、ポリイソシアネート化合物の部分化学反応、例えば、尿素化、ビューレット化、アロファネート化、カルボジイミド化、イソシアヌレート化、及び／又はウレタン化で得られる製品である。ポリイソシアネート化合物として、ポリメリックＭＤＩやモノメリックＭＤＩを用いたものを総称して変性ＭＤＩと総称する。
ポリイソシアネート化合物として、好ましくは、ポリメリックＭＤＩ単独、又は変性ＭＤＩを含有するポリメリックＭＤＩである。
【００２２】
ポリメリックＭＤＩは、モノメリックＭＤＩを２５～６０重量％、特に好ましくは３０～５５重量％含有するものが好ましい。
ポリメリックＭＤＩを単独で使用した場合、ポリメリックＭＤＩ中のモノメリックＭＤＩ含有率が２５重量％を下回ると粘度が高く取扱いが困難になることがあり、６０重量％を超えるとフォーム強度が著しく低下することがある。
【００２３】
炭酸エステルの例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどである。炭酸エステルの使用量は、ポリイソシアネート化合物１００重量部に対して、０．５～５．０重量部、好ましくは１．０～３．０重量部である。炭酸エステルが、０．５重量部より少ないと接着性を改良する効果が僅かであり、５．０重量部より多くても効果の増加がない。
【００２４】
リン酸エステル類の例は、正リン酸エステルおよび亜リン酸エステルである。正リン酸エステルの例は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（β－クロロエチル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（β－クロロプロピル）ホスフェートなどである。亜リン酸エステルの例は、トリメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどである。
リン酸エステル類の使用量は、ポリイソシアネート化合物１００重量部に対して、０．５～５．０重量部、好ましくは１．０～３．０重量部である。リン酸エステル類が、０．５重量部より少ないと効果が僅かであり、５．０重量部より多くても効果の増加がない。
【００２５】
ポリイソシアネート化合物に混合される整泡剤としては、ジメチルポリシロキサンとポリオキシアルキレンの共重合体であり、好ましくは、ポリオキシアルキレン末端を封鎖したものである。整泡剤としては、例えば、日本ユニカー（株）製のＳＺ－１６４２、ＳＺ－１６４９、ＳＺ－１６７１等、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製のＢＹ１０－５４０、ＳＦ２９３６Ｆ、ＳＦ２９３８Ｆ、ＳＦ２９４４Ｆ等、信越化学工業（株）製のＦ－３４１、Ｆ－３５０Ｓ等が使われる。
整泡剤の使用量は、ポリイソシアネート化合物１００重量部に対して、０．１～１．０重量部、好ましくは０．２～０．５重量部である。整泡剤が、０．１重量部より少ないと効果が僅かであり、１．０重量部より多くても効果の増加がない。
【００２６】
炭酸エステル、リン酸エステル類、及び／又は整泡剤は、予め所定量をポリイソシアネート化合物に混合するか、反応の開始と同時に混合しても良い。
尚、これらをポリオール成分に予め混合して用いた場合は、理由は定かでないが、効果が認められない。

【００２７】
ＨＦＣが発泡剤として使用される。ＨＦＣの例は、ＨＦＣ１３４ａ（１，１，１，２，－テトラフルオロエタン）、ＨＦＣ２２７ｅａ（１，１，１，２，３，３，３，－ヘプタフルオロプロパン）、ＨＦＣ２４５ｆａ（１，１，１，３，３，－ペンタフルオロプロパン）、ＨＦＣ３６５ｍｆｃ（１，１，１，３，３，－ペンタフルオロ－ｎ－ブタン）等である。ＨＦＣ１種類若しくは２種類以上の混合系、又はそれらと水を、発泡剤として使用する。 好ましい発泡剤は、ＨＦＣ２４５ｆａ、ＨＦＣ３６５ｍｆｃである。
ＨＦＣの量は、活性水素化合物１００重量部に対して、５～６０重量部、例えば１０～５０重量部であってよい。水の量は、活性水素化合１００重量部に対して、１０重量部以下、例えば０．５～５重量部であってよい。
【００２８】
使用されるポリオール成分は、活性水素化合物、触媒、整泡剤とその他からなる。
活性水素化合物としては、２官能以上のポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリオールの１種類、あるいは２種類以上を組み合わせて使用される。
活性水素化合物は、２以上、好ましくは、３～８、特に好ましくは３～６の官能基数を有しており、水酸基価が２００～９００ｍｇＫＯＨ／ｇ、例えば３００～８００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは３５０～５５０ｍｇＫＯＨ／ｇのものが良い。
【００２９】
ポリエステルポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、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、ソルビトールの1種類又は２種類以上とマロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、ピメリン酸、セバシン酸、シュウ酸、フタール酸、テレフタール酸、トリメリット酸、ポリカルボン酸等の２個以上のカルボキシル基を有する化合物の１種類又は２種類以上を使用して、公知の方法によって製造されるポリエステルポリオールが挙げられる。また、高分子量のポリアルキレンテレフタレートポリマーとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子ジオールとのエステル交換により製造されるポリエステルポリオールも使用される。
【００３０】
ポリエーテルポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、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、ソルビトール、蔗糖などの水酸基含有化合物、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミノ基と水酸基を含有する化合物、エチレンジアミン、ジアミノトルエンなどのアミノ基含有化合物、あるいはフェノール類とアルカノールアミンとホルムアルデヒドの反応により生成するマンニッヒ塩基化合物等にエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加した分子中２個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールが挙げられる。
【００３１】
触媒としては、アミン触媒や金属触媒が単独あるいは混合して用いられる。
アミン触媒の例としては、トリエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，－テトラメチルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ”，－ペンタメチルジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ’，－ジメチルシクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，－トリス（３－ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジン、Ｎ－メチルモルホリン、１－イソブチル－２－メチルイミダゾール等の第３級アミン、及び／又はＮ－ヒドロキシアルキル－Ｎ，Ｎ，Ｎ，－トリアルキルアンモニウムに代表される第４級アンモニウム塩が使われる。
【００３２】
金属触媒の例としては、スタナスオクトエート、ジメチルチンジラウレート、ジブチルチンジラウレート、オクチル酸鉛、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム等の有機金属化合物が用いられる。
触媒の使用量は、活性水素化合物１００重量部に対して０．１～１０重量部が適当であ

る。

【００３３】

ポリオール成分に含有される整泡剤としては、通常の有機シリコーン系化合物（有機ポリシロキサン化合物）等が使用できる。例えば、日本ユニカー（株）製のＬ－５４２０、Ｌ－５４４０、ＳＺ－１６６９等、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製のＳＦ２９３７Ｆ、ＳＨ１９３、ＳＲＸ２９５等、信越化学工業（株）製のＦ－３０５Ｍ、Ｆ－３４８、Ｆ－３８８、Ｆ－３９４、Ｆ－５０２等が使われる。

整泡剤の使用量は、活性水素化合物１００重量部に対して０．１～５重量部が適当である。

【００３４】

その他の成分として、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解防止剤等を適当量使用できる。

本発明の方法において、イソシアネート成分とポリオール成分は、イソシアネート基と活性水素の当量比が、０．６：１～４：１、特に０．７：１～３：１になるような量で使用する。

【００３５】

本発明の方法によって製造される硬質ポリウレタンフォームは、紙、ラミネート紙、金属等の面材、石膏ボード、コンクリート等の施工面との接着性に優れており、建築材料等に応用されるパネル、ボード、サイディング、パイプカバー及びスプレーフォームとして有用である。

【実施例】

【００３６】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

【００３７】

イソシアネート成分の調製

製造例１～６

表１に従って、ポリメリックＭＤＩにプロピレンカーボネート、トリエチルホスフェート及び／又は整泡剤－１（ＳＺ－１６７１、日本ユニカー（株）製）を混合してイソシアネート成分とし、その性状を示した。

【００３８】

【表１】

		製造例１	製造例２	製造例３	製造例４	製造例５	製造例６
イソシアネート成分（重量部）	ポリメリックMDＩ	１００	１００	１００	１００	１００	１００
	プロピレンカーボネート	１．５	３．０				３．０
	トリエチルホスフェート			１．５	３．０		
	整泡剤－１（ＳＺ－１６７１）					０．５	０．５
粘度（mＰａ・ｓ／２５℃）		１２０	１１０	１２０	１２０	１２０	１２０
ＮＣＯ含量（%）		３１．１	３０．７	３１．１	３０．７	３１．４	３１．０

【００３９】

ポリメリックＭＤＩ：

住化バイエルウレタン（株）製、スミジュール４４Ｖ１０、ＮＣＯ含量３１．６%、粘度１２０ｍＰａ・ｓ／２５℃

比較例１～３で使用するポリメリックＭＤＩもスミジュール４４Ｖ１０である。

【００４０】

実施例１～６

イソシアネート成分は、製造例１～６で得られたものを使用した。

表２に従って、ポリオールＡ６０重量部、ポリオールB３０重量部、ポリオールC１０重量部、難燃剤（トリエチルホスフェート（ＴＥＰ））２０重量部、整泡剤－２（Ｌ－５４２０、日本ユニカー（株）製）１重量部、アミン触媒（Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，－トリス（３－ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジン）０．８９重量部、金属触媒１（ニッカオクチックス鉛（Ｐｂ２０%）、日本化学産業（株）製）０．２５重量部、金属触媒２（ＰＥＬＣＡＴ　９５４０、ペルロン社製）１．５重量部、水１．８９重量部を混合することによりポリオール混合液を調製した。ポリオール混合液にＨＦＣ２４５ｆａ、３３．７重量部を混合し、液温１０℃の最終のポリオール成分を調製し、イソシアネート成分も液温１０℃とした。

【００４１】

雰囲気温度０℃の環境下で、ポリオール成分にイソシアネート成分を添加し、攪拌機を使用して混合したものを、表面温度０℃、サイズ３００×３００×６０mmのコンクリート板上で発泡させた後、撹拌混合開始後１．５時間に１００×１００mmサイズの冶具を用いて、建研式接着力試験器により、接着強度を測定した。結果を表２に示す。

【００４２】

実施例７

表２に従って、実施例１～６のポリオール成分中、水を１．９５重量部に、ＨＦＣ２４５ｆａをＨＦＣ３６５ｍｆｃの３８．３重量部に変更したものとイソシアネート成分を混

合し発泡して、接着強度を測定した。

【００４３】

比較例１

イソシアネート成分は、ポリメリックＭＤＩ単独とし、ポリオール成分は、実施例１～６のものと同じものを使用して混合発泡し、接着強度を測定した。

比較例１は、実施例３及び４におけるリン酸エステル類を予めポリオール成分のみに混合したものである。

【００４４】

比較例２

表２に従って、ポリオール成分は、実施例１のポリオール成分にさらにプロピレンカーボネート４．８重量部を加え、イソシアネート成分と混合し、接着強度を測定した。ポリオール成分中のプロピレンカーボネート４．８重量部は、ポリイソシアネート化合物１００重量部に対して、プロピレンカーボネート３．０重量部に相当する。

比較例２は、実施例１及び２におけるプロピレンカーボネートを予めポリオール成分のみに混合したものである。

【００４５】

比較例３

表２に従って、実施例１のポリオール成分に、さらに、整泡剤－１（ＳＺ－１６７１、日本ユニカー（株）製　）０．８重量部を加え、イソシアネート成分を混合し発泡して、接着強度を測定した。ポリオール成分中の整泡剤－１の０．８重量部は、ポリイソシアネート化合物１００重量部に対して、整泡剤－１の０．５重量部に相当する。比較例３は、実施例５における整泡剤－１を予めポリオール成分のみに混合したものである。

【００４６】

比較例４

表２に従って、実施例１のポリオール成分中、水を１．９５重量部に、ＨＦＣ２４５ｆａをＨＦＣ３６５ｍｆｃの３８．３重量部に変更して、ポリオール成分とイソシアネート成分を混合し発泡して、接着強度を測定した。

【００４７】

実施例７、及び比較例１～４も、実施例１～６と同様に、雰囲気温度０℃の環境下でポリオール成分とイソシアネート成分を混合し発泡させた後、同一条件で接着強度を測定した。

【００４８】

【表２】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
イソシアネート成分	調製品又はポリメリックMDI	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例1	ポリメリックMDI	ポリメリックMDI	ポリメリックMDI	ポリメリックMDI
	使用量（重量部）	165.9	165.9	165.9	165.9	165.9	165.9	170.8	165.9	161.1	161.1	170.8
ポリオール成分	ポリオールA	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	ポリオールB	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ポリオールC	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	難燃剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	整泡剤－１（ＳＺ１６７１）										0.8	
	整泡剤－２（Ｌ－５４２０）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	アミン触媒	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
	金属触媒１	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	金属触媒２	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
重量部	水	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.95	1.89	1.89	1.89	1.95
	ＨＦＣ２４５ｆａ	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7		33.7	33.7	33.7	
	ＨＦＣ３６５ｍｆｃ							38.3				38.3
	プロピレンカーボネート									4.8		
接着強度（Ｎ／ｃｍ^2）		8.2	15.2	8.1	15.4	6.9	10.1	16.2	2.3	2.4	2.3	2.3

【００４９】

ポリメリックＭＤＩ：

住化バイエルウレタン（株）製、スミジュール４４Ｖ１０、ＮＣＯ含量３１．６％、粘度１２０ｍＰａ・ｓ／２５℃

ポリオールＡ：
　大日本インキ化学工業（株）製、スピノドールＲＤ－２５４１Ｂ、水酸基価２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、粘度２４００ｍＰａ・ｓ／２５℃のポリエステルポリオール。
ポリオールＢ：
　第一工業製薬（株）製、ＤＫポリオール３７７６、水酸基価３５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、粘度２５００ｍＰａ・ｓ／２５℃のマンニッヒポリオール。
ポリオールＣ：
　エチレンジアミンを出発原料としてプロピレンオキサイドを付加した水酸基価７６０ｍｇＫＯＨ／ｇのポリエーテルポリオール。
【００５０】
難燃剤：
　トリエチルホスフェート（ＴＥＰ）
整泡剤：
　ＳＺ－１６７１、Ｌ－５４２０：日本ユニカー（株）製
アミン触媒：
　Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，－トリス（３－ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジン

【００５１】
金属触媒１：
　ニッカオクチックス鉛（Ｐｂ２０％）、日本化学産業（株）製
金属触媒２：
　ＰＥＬＣＡＴ　９５４０、ペルロン社製

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００１－０６４３４９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１７２３５５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１０５０５１（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０８９７１４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２４６７５４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－００７７６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２３１７２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　１８／００　－　１８／８７
Ｃ０８Ｇ　７１／００　－　７１／０４