

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3554380号
(P3554380)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 G 18/54

C O 8 G 18/54

C O 8 G 18/18

C O 8 G 18/18

C O 8 G 18/24

C O 8 G 18/24

// (C O 8 G 18/54

C O 8 G 18/54

C O 8 G 101:00)

C O 8 G 101:00

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-287566
 (22) 出願日 平成6年10月26日(1994.10.26)
 (65) 公開番号 特開平7-173247
 (43) 公開日 平成7年7月11日(1995.7.11)
 審査請求日 平成13年8月10日(2001.8.10)
 (31) 優先権主張番号 特願平5-297253
 (32) 優先日 平成5年11月2日(1993.11.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000004374
 日清紡績株式会社
 東京都中央区日本橋人形町2丁目3番1
 1号
 (74) 代理人 100091247
 弁理士 小林 雅人
 (72) 発明者 今城 靖雄
 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日
 清紡績株式会社東京研究センター内
 (72) 発明者 奥谷 達也
 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日
 清紡績株式会社東京研究センター内
 (72) 発明者 永田 和久
 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日
 清紡績株式会社東京研究センター内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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】

ヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂を含有するポリオール成分であって、該ポリオール成分に含有されるヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂の割合が、ポリオール成分の合計量を基準にして20～100重量%であるものと、有機ポリイソシアネート成分とを、有機錫系ウレタン化触媒、三級アミン系泡化触媒であって、当該三級アミン系泡化触媒を添加したときのトリレンジイソシアネートとジエチレングリコールの反応速度定数 K_1 とトリレンジイソシアネートと水の反応速度 K_2 で表される反応速度の比 $K_2 / K_1 \times 10^{-1}$ の値が10.0以上であるもの及び水の存在下に、三級アミン系泡化触媒の割合を有機ポリイソシアネートを基準にして2～10重量%として反応させることを特徴とするポリウレタン発泡体の製造方法。

10

【請求項2】

ポリオール成分に含有されるヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂は、その水酸基価が300～700mg KOH/gのものである請求項1に記載のポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項3】

有機ポリイソシアネート成分の割合が、ポリオール成分を基準とするNCO/OH当量で1.0～1.5である請求項1に記載のポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項4】

20

有機錫系ウレタン化触媒の割合が、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂を基準にして 0.1～14 重量%である請求項 1 に記載のポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 5】

三級アミン系泡化触媒が、更に他のウレタン触媒を含むものである請求項 1 に記載のポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 6】

水の割合が、有機ポリイソシアネートを基準にして 4 重量%以下である請求項 1 に記載のポリウレタン発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリウレタン発泡体の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、例えばフッ素含有ハロゲン化炭化水素その他の物理的発泡剤を使用する必要がなく、しかもスプレー発泡機等による現場発泡が可能なポリウレタン発泡体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、建築物の結露防止や断熱等の目的で、施工現場におけるスプレー発泡により硬質ポリウレタン発泡体が適用されているが、従来方法で用いられているポリウレタン発泡体用原液には、発泡剤としてフッ素含有ハロゲン化炭化水素が全原液の約 15～40 重量%の割合で使用されている。しかしながら、前記フッ素含有ハロゲン化炭化水素は、オゾン層破壊の問題から近い将来全面的に使用禁止になるとされている。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、上記フッ素含有ハロゲン化炭化水素に代わる発泡剤として、水等が検討されているが、従来品と同程度（例えば 20 kg/m^3 ）の自由発泡密度を達成しようとする、ポリオール成分と共に使用されるイソシアネート成分全体の 40%程度がウレア結合生成に利用されるため、発泡体の持つ接着性が低下したり、脆さが発現する等の物性低下を生じてしまう。

【0004】

又、水を発泡体として使用した場合は、イソシアネート成分とポリオール成分との反応速度と、イソシアネート成分と水との反応速度との差による二段発泡が起こり、発泡体を接着させる物体表面と発泡体との間にスキ間を生じ易く、当然に、イソシアネート成分と水との反応が進まないような冬期であれば、必要とする低密度の発泡体は得られない。更に液比〔NCO成分とOH成分の比〕の増大や原液粘度の増大等、スプレー発泡における発泡の制御上好ましからざる問題が生ずる。

30

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、上記従来技術の難点を解消し、フッ素含有ハロゲン化水素を発泡剤として使用する必要がなく、しかも、スプレー発泡機で夏季、冬季の別なく施工現場における発泡が可能なポリウレタン発泡体の製造方法を提供することである。

40

【0006】

上記目的を達成するために本発明が採用した構成は、ヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂を含有するポリオール成分であって、該ポリオール成分に含有されるヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂の割合が、ポリオール成分の合計量を基準にして 20～100 重量%であるものと、有機ポリイソシアネート成分とを、有機錫系ウレタン化触媒、三級アミン系泡化触媒であって、当該三級アミン系泡化触媒を添加したときのトリレンジイソシアネートとジエチレングリコールの反応速度定数 K_1 とトリレンジイソシアネートと水の反応速度 K_2 で表される反応速度の比 $K_2 / K_1 \times 10^{-1}$ の値が 10.0 以上であるもの及び水の存在下に、三級アミン系泡化触媒の割合を有機ポリイソシアネートを基準にして 2～10 重量%として反応さ

50

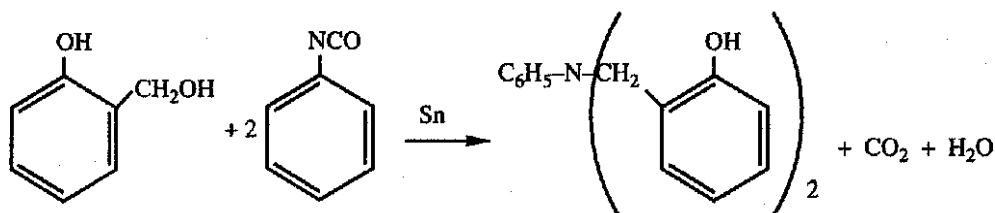
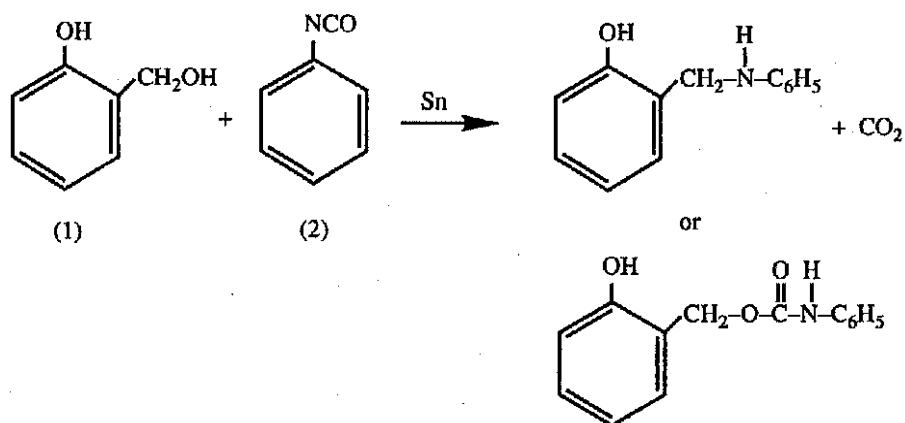
せることを特徴とするものである。

【0007】

即ち、本発明の発明者らは、下記反応式Aに示すように、*o*-位にヒドロキシメチル基を有するフェノール(1)が、有機錫系ウレタン化触媒の存在下に有機イソシアネート(2)と反応して炭酸ガスを発生する(例えば、Hybrid Phenolic/Urethane Foams, Anthony J. Papa and Frank E. Critchfield, Journal of Cellular Plastics, 258, September/October (1979) 参照) 点に着目し、同様に*o*-位にヒドロキシメチル基を有するフェノール樹脂をポリウレタン発泡体形成のためポリオール成分として使用し、発生する炭酸ガスを発泡体形成のための発泡剤とすることを試みた。

【化1】

反応式A



【0008】

しかしながら、*o*-位にヒドロキシメチル基を有するフェノール樹脂であるノボラック系フェノール樹脂は、一般に固体で溶媒に不溶であることからポリオール成分としての使用は困難であり、又、同様のレゾール系フェノール樹脂は、通常20%以上の水分を有しており、ポリオールとして使用すると多量の水がイソシアネートと反応してしまい、反応を制御することが困難となる。更に、含水率を低下させると樹脂粘度が上昇し、攪拌効率の低下などを引き起こす。そこで本発明の発明者らは、フェノール樹脂の中でも例えば含水率0.5%以下で粘度1000~20000cpのベンジリックエーテル型フェノール樹脂に注目して実験を重ねた結果、このフェノール樹脂がポリウレタンフォーム製造におけるポリオール成分として使用できることを見出した。

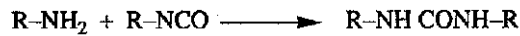
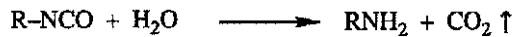
【0009】

ところが、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂のヒドロキシメチル基と有機イソシアネートとの反応から生ずる炭酸ガスだけでは発泡が不十分であり、所望する低密度(高発泡度)の発泡体を得ることができなかった。そこで、本発明の発明者らは、更に検討を行った結果、水を発泡助剤として加え、更に水とイソシアネートとの反応を促進させるために三級アミン系泡化触媒を加えることにより、上記反応式Aに示される反応に加えて、下記反応式Bで示されるウレア結合形成に伴う炭酸ガス発生反応も利用でき、目的とする低

密度のポリウレタン発泡体を製造しうることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【化 2】

反応式B



【0010】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明は、ポリウレタン発泡体の製造に必須のポリオール成分の少なくとも一部として、ヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂を使用する点に特徴があり、ここで前記「ヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂」とは、フェノールとアルデヒドとを、例えば二価金属のナフテン酸塩、カルボン酸塩等からなる触媒を用いて100～130℃の温度で反応させることによって得られるフェノール樹脂の一種であり、重合条件により粘調な液体から半固体、固体に至る範囲までその性状を変えることができるものをいい、例えば、特公昭47-50873号公報に記載された方法に準じて製造することができるものである。

【0012】

そのようなヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂（以下、この明細書では単にベンジリックエーテル型フェノール樹脂と表すことがある）は、水酸基価に換算して例えば300～700mg KOH/g、好ましくは450～600mg KOH/gの範囲内でポリオール成分の一部として含有することができる。

【0013】

本発明において、上記ベンジリックエーテル型フェノール樹脂は、前記ポリオール成分として単独で使用することもできるが、単独で使用すると硬化速度が速くなりすぎ、形成される発泡体の内部に亀裂等が生じやすくなることもあるので、一般には他のポリオールと併用することが好ましい。併用しうる他のポリオールとしては、従来からポリウレタンの製造に際して使用されているものが本発明においても同様に使用可能であり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の二価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリストール等の三価以上のアルコール；又はこれらから得られるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、エチレンジアミン系ポリオールやエーテル系マンニヒポリオール等を挙げることができる。

【0014】

ベンジリックエーテル型フェノール樹脂以外の上記他のポリオールは、単独で使うことができ、或いは2種類以上組み合わせて用いてもよく、特にエチレンジアミン系ポリオール、エーテル系マンニヒポリオールが好適である。

【0015】

尚、これら他のポリオールをベンジリックエーテル型フェノール樹脂と併用する場合、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂の使用量は、厳密に制限されるものではなく、形成される発泡体に望まれる物性、併用する他のポリオールの種類等に応じて広範にわたり変更することができるが、ポリオールの合計量を基準にして通常20～100重量%、特に30～80重量%の範囲内で用いるのが好都合である。

【0016】

一方、上記ポリオール成分と反応する有機ポリイソシアネート成分としては、従来からポリウレタンの製造に際し使用されている、イソシアネート基（-NCO）を1分子中に2

10

20

30

40

50

個以上含有する脂肪族系、脂環式系、芳香族系、芳香-脂肪族系等のポリイソシアネート化合物を挙げることができ、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物、粗トリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、4, 4', 4"-トリフェニルメチレントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(粗MDI)等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、水添MDI等の脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられ、これらの中でも特に粗MDIが好適である。

【0017】

上記有機ポリイソシアネート成分の前記ポリオール成分に対する使用割合は、NCO/OH当量で1.0～1.5という範囲を好適なものとして例示することができる。 10

【0018】

本発明においては、前記ベンジリックエーテル型フェノール樹脂のヒドロキシメチル基と、有機ポリイソシアネート成分のイソシアネート基との反応を促進するために、有機錫系ウレタン化触媒を使用する。この有機錫系ウレタン化触媒としては、ウレタン化反応に一般に使用されているものが使用可能であり、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアルキルマレート、ステアリン酸錫、オクチル酸錫等が挙げられる。これら有機錫系ウレタン化触媒の使用量は特に制限されるものではないが、使用するベンジリックエーテル型フェノール樹脂の合計量を基準にして通常0.1～14重量%、特に0.4～9重量%の範囲内で用いるのが適当である。 20

【0019】

又、本発明においては、水-イソシアネートの反応を促進するために、三級アミン系泡化触媒を使用する。尚、泡化触媒とは、触媒を添加した時のトリレンジイソシアネート(TDI)とジエチレングリコール(DEG)との反応速度定数 K_1 (L/mole $\times$ hr)と、TDIと水との反応速度定数 K_2 (L/mole $\times$ hr)の比である $K_2/K_1 \times 10^{-1}$ (Reaction Rate Constant Ratio)が、10以上のものを示し〔例えば、Journal of Cellular Plastics, 23, 461 (1987) 参照〕、例えば、ビス-2-ジメチルアミノエチルエーテル、N, N', N"-トリメチルアミン、エチルエタノールアミン、ペンタメチルジエチレントリアミンなどを挙げることができる。 30

【0020】

上記三級アミン系泡化触媒の使用量は、使用する有機ポリイソシアネートを基準にして2～10重量%の範囲内で用いるのが適当である。尚、上記反応速度の比 $K_2/K_1 \times 10^{-1}$ (Reaction Rate constant Ratio)が10以下の触媒を主触媒として使用すると、発泡体密度の上昇、冬期の反応性低下や発泡体の二段発泡等の不都合を生じる場合がある。

【0021】

又、本発明においては、反応速度調節のため、必要に応じて他のウレタン化触媒を上記泡化触媒の50重量%以下、好ましくは40重量%以下の範囲内で併用することができる。併用し得る他のウレタン化触媒としては、例えばトリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン、N, N-ジメチルアミノエチルモルフォリン、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5等の三級アミン系触媒及びこれらの誘導体；カルボン酸等の酸との塩であるナフテン酸コバルト、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、第二2-エチルヘキソエート鉄、コバルト-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸亜鉛等の有機金属塩系触媒等を挙げることができる。 40

【0022】

更に、本発明においては水を発泡補助剤として使用するが、使用量があまり多いと脆さや接着性等の物性が低下する傾向があるので、有機ポリイソシアネートを基準にして4重量%以下、特に2重量%以下の量で使用することが好ましい。 30

【0023】

本発明においては、発泡体の難燃性を高めるため、必要に応じて三量化触媒を加えてイソシアヌレート化することもできる。使用できる三量化触媒としては例えば、N, N', N"-トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ-S-トリアジン、2, 4, 6-トリスジメチルアミノメチルフェノール等の三級アミン系触媒；酢酸カリウム、オクタン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、炭酸ソーダ、しゅう酸鉄等の有機金属塩系触媒等を挙げることができる。

【0024】

本発明においては更に、ポリウレタン発泡体の製造において使用されることのある他の添加剤、例えば、ジメチルシリコンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤などの整泡剤；トリス（2, 3-ジブロモプロピル）フォスフェート、トリス-2-クロロエチルフォスフェート、トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリブチルフォスフェートなどの難燃剤；ジブチルフォスフェート、ジオクチルフォスフェート、ポリプロピレンカーボネートなどの減粘剤；三酸化アンチモン、ゼオライト、ハジライトなどの充填剤；顔料、染料などの着色剤；等を適宜配合してもよい。

【0025】

以上に述べた各種成分を用いてポリウレタン発泡体を製造する方法としては、例えば、有機ポリイソシアネート成分以外の成分をすべて混合してポリオール組成物を予め調製し、このポリオール組成物に有機ポリイソシアネート成分を添加混合し、型枠内に流し込むか又は基材表面に吹き付けた（例えばスプレー発泡機により）後、発泡硬化させる方法を例示することができる。発泡硬化に要する時間は、通常、5～30秒程度である

【0026】

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0027】

【実施例】

実施例1

ヒドロキシメチル基を有するベンジリックエーテル型フェノール樹脂（水酸基価＝596 mg KOH/g）10 gと、エチレンジアミン系ポリオール（水酸基価＝315 mg KOH/g、旭ガラス（株）製、XRFD-5080）27.25 gと、有機錫系ウレタン化触媒（ジブチル錫ジアルキルマレート、勝田化工（株）製、T-52NJ）0.25 gと、三級アミン系泡化触媒（ビス-2-ジメチルアミノエチルエーテル、三共エアプロダクツ（株）製、DABCO BL-19）2.75 gと、整泡剤（シリコン系のもの）0.75 gと、難燃剤（トリエチルフォスフェート、大八化学（株）製、TEP）8 gと、水1 gの各成分を750 mlの容器中に秤量し、予備攪拌を行った後、粗ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（クルードMDI）（日本ポリウレタン（株）製、ミリオネートMR-200）50 gを加え、室温でカゴ型攪拌機を用いて2000 rpmで1～2秒間激しく攪拌し、そのままカップフリーで発泡硬化させた。得られた発泡体のクリームタイム及びライズタイム並びに密度（自由発泡密度）を下記表1及び2に示す。

【0028】

上記の組成に従い、ガスマー発泡機により発泡体を得た。得られた発泡体のスプレー発泡性、発泡状態、接着強度及び独立気泡率を以下の表1及び表2に示す。

【0029】

尚、表1及び2におけるスプレー発泡性、発泡状態、接着強度及び独立気泡率は、以下の基準により評価した。

スプレー発泡性

スプレー発泡の施工性につき以下のように評価し、結果を3段階で示した。

- ◎ 施工性良好（発泡体の横延び、二段発泡やダレがなく、仕上がり状態がよい）
- 施工可能（発泡体の横延び、二段発泡やダレが多少あるが、見かけ上問題がない）
- × 施工性不良（発泡体の横延び、二段発泡やダレがあり、施工できない）

10

20

30

40

50

発泡状態

発泡の状態につき以下のように評価し、結果を３段階で示した。

- ◎ 発泡状態良好（収縮及び割れなし）
- 発泡状態に多少欠点あり（収縮等が一部みられる）
- × 発泡状態不良（収縮及び割れがある）

接着強度

石膏ボード上にスプレー施工し、石膏ボードとの接着強度につき引張り強度試験（ＪＩＳ－Ａ－９５２６）により評価し、結果を３段階で示した。

- ◎ 接着状態良好（接着強度が $2 \text{ Kg f} / \text{cm}^2$ 以上）
- 接着状態に多少欠点あり（剥がれ等が一部あり、接着強度が $1 \sim 2 \text{ Kg f} / \text{cm}^2$ 以上）
- × 接着状態不良（接着強度が $1 \text{ Kg f} / \text{cm}^2$ 以下）

独立気泡率

発泡後の発泡体の気泡の状態について評価し、結果を３段階で示した。この値が低いほど、熱伝導率が高くなり、断熱効果が劣る。

- ◎ 気泡の状態がほぼ独立気泡（独立気泡率が 70 % 以上）
- 独立気泡が少ない（独立気泡率が 40 ~ 70 % 以上）
- × 連続気泡が多い（独立気泡率が 40 % 以下）

【0030】

実施例 2 乃至 18

表 1 に示す組成、配合割合で実施例 1 と同様の操作を行い、ポリウレタン発泡体を製造した。得られた発泡体のカップフリー状態でのクリームタイム及びライズタイム、密度（自由発泡度）、スプレー発泡性、発泡状態、接着強度及び独立気泡率を表 1 及び 2 に示す。

【表 1】

実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
粗MDI	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ベンジリクエーテル型 フェノール樹脂	10	26	20	10	10	10	10	10	35.1
ポリオール									
FD-5080	27.25	11.25	17.25	19	15	19	19	8.9	-
SO-200	-	-	-	7.5	-	8.2	7.5	17.35	-
Ar-3775	-	-	-	-	10.25	-	-	-	-
有機錫系 ウレタン化触媒	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
泡化触媒	2.75	2.75	2.75	2.00	2.75	2.00	2.00	2.75	2.75
他のウレタン化触媒									
Polycat 77	-	-	-	0.75	-	0.4	-	-	-
DABCO 33 LV	-	-	-	-	-	0.4	0.75	-	-
三量化触媒 (NKC)	-	-	-	0.75	-	-	0.75	-	-
整泡剤	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
難燃剤	8	8	8	8	10	8	8	8	11
水	1	1	1	1	1	1	1	2	0.15
クリームタイム (sec)	2	2	2	2	1.5	1.5	1.5	2	3.5
ライズタイム (sec)	10	15	10	12	9	10	9	12	13
密度 (kg/m ³)	25.0	12.0	23.0	24.5	25.0	25.0	21.0	15.0	15.6
スプレー発泡性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発泡状態	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
接着強度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
独立気泡率	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○

20

30

40

50

【表 2】

実施例									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
粗MDI	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ベンジリクエーテル型 フェノール樹脂	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ポリオール									
FD-5080	28.5	29.0	27.25	27.35	15	27.25	27.25	19.0	29.0
SO-200	-	-	-	-	-	-	-	7.5	-
Ar-3775	-	-	-	-	10	-	-	-	-
有機錫系 ウレタン化触媒	0.25	0.25	0.1	1.4	0.25	0.25	*0.25	*0.25	*0.25
泡化触媒	1.50	1.00	2.75	2.75	5.0	*2.75	2.75	*2.00	*1.00
他のウレタン化触媒									
Polycat 77	-	-	-	-	-	-	-	0.75	-
DABCO 33 LV	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三量化触媒 (NKC)	-	-	-	-	-	-	-	0.75	-
整泡剤	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
難燃剤	8	8	8.15	6.75	8	8	8	8	8
水	1	1	1	1	1	1	1	1	1
クリームタイム (sec)	3.5	4	2	2	1	2	2	2	4
ライズタイム (sec)	12	13	12	9	10	9	8	10	12
密度 (kg/m ³)	35.0	28.8	31.0	32.5	23.7	25.8	26.4	25.5	30.2
スプレー発泡性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発泡状態	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○
接着強度	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
独立気泡率	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○

(注) FD-5080 : エチレンジアミン系ポリオール
 SO-200 : ソルビトール系ポリオール
 Ar-3775 : マンニヒ系ポリオール
 Polycat 77 : N-メチル-N, N'-ビス (3-ジメチルアミノプロピルアミン)
 DABCO 33LV : トリエチルジアミン 33% ジエチレングリコール溶液
 NKC : オクチル酸カリウム 33% グリセリン溶液
 有機錫系ウレタン化触媒
 無印: ジブチル錫ジアルキルマレート *印: ジブチル錫ジラウレート
 泡化触媒
 無印: ビス-2-ジメチルアミノエチルエーテル *印: ペンタメチルエチレントリアミン

【0031】

比較例 1 乃至 6

表 3 に示す組成、配合割合で実施例 1 と同様の操作を行い、ポリウレタン発泡体を製造した。得られた発泡体のカップフリー状態でのクリームタイム及びライズタイム、密度（自由発泡度）、スプレー発泡性、発泡状態、接着強度及び独立気泡率を表 3 に示す。但し、表 3 における◎、○及び×は、表 1 及び 2 における判断基準に従った。

【表 3】

比較例						
	1	2	3	4	5	6
粗MDI	50	50	50	50	50	50
ベンジリックエーテル型 フェノール樹脂	-	4	10	10	10	10
ポリオール						
FD-5080	30.12	26.32	30	27.5	29.25	29
SO-200	-	7.53	-	-	-	-
Ar-3775	7.53	-	-	-	-	-
有機錫系 ウレタン化触媒	0.50	0.50	0.25	2.75	-	0.25
泡化触媒	2.68	2.68	-	-	-	0.5
他のウレタン化触媒						
Polycat 77	-	-	-	-	-	-
DABCO 33 LV	-	-	-	-	-	-
三量化触媒 (NKC)	1.08	1.08	-	-	1	0.5
整泡剤	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
難燃剤	5.66	5.66	8.00	8.00	8.00	8.00
水	1.68	1.48	1	1	1	1
クリームタイム (sec)	7	6	7	5	5	5
ライズタイム (sec)	36	28	19	12	15	14
密度 (kg/m ³)	25.0	25.2	31.6	32.5	33.3	28.3
スプレー発泡性	×	×	×	○	○	○
発泡状態	○	○	○	×	×	○
接着強度	×	×	○	○	○	○
独立気泡率	◎	◎	×	×	×	×

(注) FD-5080 : エチレンジアミン系ポリオール
SO-200 : ソルビトール系ポリオール
Ar-3775 : マンニツヒ系ポリオール
Polycat 77 : N-メチル-N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン
DABCO 33LV : トリエチルジアミン 33% ジエチレングリコール溶液
NKC : オクチル酸カリウム 33% グリセリン溶液
有機錫系ウレタン化触媒 : ジブチル錫ジアルキルマレート
泡化触媒 : ビス-2-ジメチルアミノエチルエーテル

【0032】

上記表1乃至3に明かなように、本発明による発泡体は、比較例による発泡体よりも優れた物性を示し、特に接着強度において優れていた。

【0033】

本発明の方法によれば、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂、有機錫系ウレタン化触媒、三級アミン系泡化触媒、水等をコントロールすることにより、形成される発泡体の発泡倍率を自由に調節することができ、例えば、自由発泡密度が 40 kg/m^3 以下、特に 30 kg/m^3 以下という発泡倍率の大きい発泡体を製造することも可能である。

【0034】

本発明の方法によって製造されるポリウレタン発泡体は、従来の水発泡による発泡体において問題となっていた接着性の低さ、脆さ等の物性を改良することができる。又、例えばスプレー発泡に使用する際、液比(NCO成分とOH成分の比)を1:1に固定したまま従来の水発泡で発泡倍率を上げようとするともOH成分中の水の比率を高くする必要性が生じ、大量の水を使用しなければならず、その結果、その他のOH成分には、OH価の大きい

10

20

30

40

50

、即ち、分子量の高いポリオールを使用しなければならず、粘度を下げることを目的として難燃剤等の減粘剤を多量に添加する必要性が生じ、そのため、フォームの強度が低下したり、接着性が低下するなどの欠点が生ずるが、本発明の方法によれば、減粘剤として難燃剤を１０％程度混合するだけで、容易に１００～５００ｃｐの原液を調製し、発泡度の大きな発泡体を製造することができる。

フロントページの続き

審査官 中川 淳子

(56)参考文献 特開昭58-069218 (JP, A)

岩田敬治編, ポリウレタン樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, 1987年 9月25日, pp.118-121, 158-159

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 18/00- 18/87