

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4054615号  
(P4054615)

(45) 発行日 平成20年2月27日(2008.2.27)

(24) 登録日 平成19年12月14日(2007.12.14)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO8G 18/00</b> (2006.01)		CO8G 18/00 H
<b>CO8G 18/42</b> (2006.01)		CO8G 18/42 F
<b>CO8G 18/50</b> (2006.01)		CO8G 18/50 G
<b>CO8J 9/14</b> (2006.01)		CO8J 9/14 CFF
<b>CO8G 101/00</b> (2006.01)		CO8G 101:00

請求項の数 2 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-187250 (P2002-187250)  
 (22) 出願日 平成14年6月27日(2002.6.27)  
 (65) 公開番号 特開2004-27074 (P2004-27074A)  
 (43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)  
 審査請求日 平成17年4月27日(2005.4.27)

(73) 特許権者 399048917  
 日立アプライアンス株式会社  
 東京都港区海岸一丁目16番1号  
 (74) 代理人 110000350  
 ポレール特許業務法人  
 (74) 代理人 100068504  
 弁理士 小川 勝男  
 (74) 代理人 100086656  
 弁理士 田中 恭助  
 (72) 発明者 荒木 邦成  
 栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地  
 日立ホーム・アンド・ライフ・ソリューション株式会社 栃木事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームおよび断熱体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール、イソシアネート、シクロペンタンと水の混合発泡剤、触媒および整泡剤を用いて生成された硬質ポリウレタンフォームにおいて、

前記ポリオールは、m-トリレンジアミンにプロピレンオキシドを付加した水酸基価400~500 mg KOH/gの第1のポリオール成分を40~50重量部、トリエタノールアミンにプロピレンオキシドを付加した水酸基価350~450 mg KOH/gの第2のポリオール成分を25~35重量部、シュークローズにプロピレンオキシドを付加した水酸基価400~480 mg KOH/gの第4のポリオール成分を5~10重量部、グリセリンにプロピレンオキシドを付加した水酸基価350~450 mg KOH/gの第5のポリオール成分を5~10重量部および無水フタル酸とエチレングリコールで縮合した水酸基価300~360 mg KOH/gの第3のポリオール成分を5~15重量部の混合物としたことを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項2】

請求項1において、前記ポリオール100重量部に対し、シクロペンタン10~20重量部および0.5~2.0重量部の水を用いて生成したことを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する利用分野】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームおよび断熱体に係り、特にシクロペンタンおよび水の混合発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームおよび冷蔵庫や冷凍庫等の冷却装置に用いられる断熱体に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

冷蔵庫および冷凍庫等の冷却装置には、外板と内板との空間に硬質ポリウレタンフォームを充填した断熱体がいわれている。硬質ポリウレタンフォームは、ポリオール成分、イソシアネート成分、発泡剤、触媒および整泡剤を反応させることにより得られる。発泡剤には、フロンおよび代替フロンの代わりにシクロペンタンを用いることができる。

【0003】

特開平8-193115号公報には、水酸基価300~600のポリエステルポリオールを30重量%以上含むポリオール成分、水とシクロペンタンを50重量%以上含む炭化水素を必須成分とする発泡剤、触媒および整泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが記載されている。ここで水酸基価の単位はmg KOH/gであり、以下の説明ではその単位の記載を省略する。

【0004】

また、特開平8-73553号公報には、シュークローズにプロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール、芳香族カルボン酸またはその無水物と多価アルコールとの重縮合により得られるポリエステルポリオールおよびプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール成分、水と炭化水素の発泡剤、触媒および整泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが記載されている。

【0005】

また、特開平11-248344号公報には、トリレンジアミンにエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを付加した水酸基価380~480のポリオール成分、イソシアネート成分、発泡剤としてのシクロペンタンと水、触媒および整泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが記載されている。

【0006】

また、特開平11-29652号公報には、トリレンジアミンにプロピレンオキシドを付加した水酸基価350~500のポリオール成分、イソシアネート成分、発泡剤としてのシクロペンタンと水、触媒および整泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが記載されている。

【0007】

また、特開2001-158815号公報には、水酸基価405~500の芳香族系エステルポリオールを20~50質量%含有し、オルソトリレンジアミンを50質量%以上含有するポリオール成分、イソシアネート成分、炭素数5~6の炭化水素化合物の発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが記載されている。

【0008】

また、特開平2001-172359号公報には、ポリオールとしてポリアミン類、アルカノールアミン類、フェノール類および多価アルコール類から選ばれる開始剤にアルキレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールと、多価アルコール類-多価カルボン酸縮合系のポリエステルポリオールを併せて使用する硬質ポリウレタンフォームが記載されている。

【0009】

さらに、特開平11-201628号公報、特開平11-248344号公報および特開2001-133135号公報には、硬質ポリウレタンフォームを発泡充填時並びに運転時にシクロペンタン発泡剤対応から省エネによる断熱性能の向上およびウレタン使用量低減の高性能化などが提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、炭化水素系のシクロペンタンを発泡剤とする硬質ポリウレタンフォームは、地球

10

20

30

40

50

温暖化および地球環境保護の立場から、断熱性向上による省エネ化が可能なウレタン材料として開発が望まれているが、これら炭化水素系発泡剤は従来発泡剤に比べガスの熱伝導率が高く、断熱性能が劣るという問題がある。

【0011】

本発明者らは当初、熱伝導率の低減を達成するため、水配合部数の低減を図ることを検討した。即ち、水は硬質ポリウレタンフォーム内に残存する未反応のNCO基と反応し、炭酸ガスが生成され、セル内炭酸ガス分率を高める結果となり、熱伝導率の悪化につながるため、水部数を低減することにより残存未反応NCO基との反応を抑制し、熱伝導率の低減を図ろうとした。しかし、水配合部数を低減することは、プレミックスポリオール液粘度の増加あるいは流動性の悪化につながり、ウレタンフォーム密度の増加の要因となって、ウレタン注入量の増加につながり、コストが高くなってしまふものであった。

10

【0012】

他方、熱伝導率の低減を達成するため、ポリオールの水酸基価を増加し硬質ポリウレタンフォームのファインセル化を図ることを検討した。即ち、セル径が小さいと一般的に熱伝導率も低いと考えられているためである。具体的には、セル径の小さい状態にするため、ポリオールとイソシアネートの反応を速める、即ちゲル化反応を促進させ、気泡セルの成長を抑制することを試みた。さらにはシクロペンタンに不相溶なポリオールを採用することにより、シクロペンタン単独の気泡セルをフォーム内に点在させ熱伝導率の低減を図ることを試みた。

【0013】

しかしながら、この方法では初期熱伝導率に関しては大幅な低減を実現する結果に至ったが、熱伝導率の経時劣化が大きくなることが分かった。この原因に関しては、反応性が速いために硬質ポリウレタンフォーム中に残存する未反応のNCO基が水（例えば外部よりABS面材を透過した水）と反応し、炭酸ガスが生成され、セル内炭酸ガス分率が高まったためと考えられる。また、高温における寸法安定性に欠ける結果ともなった。これも速い反応性のためにセル内のガス分率が高まり、ガス膨張・収縮の影響で生じたと考えられる。

20

【0014】

上述した熱伝導率の低減を図るために検討した断熱体では、密度増加、熱伝導率経時劣化の増大、寸法安定性が劣る等、本来両立を図るべき諸特性が悪くなってしまうと問題点が発生した。

30

【0015】

本発明の目的は、熱伝導率低減と低密度化を両立し、熱伝導率経時劣化を抑制すると共に寸法安定性も優れた硬質ポリウレタンフォームおよび断熱体を提供することにある。

なお、本発明のその他の目的と有利点は以下の記述から明らかにされる。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、冷蔵庫等に使用する最適な低熱伝導率の硬質ポリウレタンフォームを開発するため、ポリオールの最適化を検討することにより本発明に至ったものである。

【0017】

即ち、硬質ポリウレタンフォームの熱伝導率の低減を図るため、立体障害を起こし易い芳香環を有する開始剤のポリオールを多く導入することを試みた。芳香環を有するm-トリレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール成分（第1のポリオール成分）およびトリエタノールアミンにプロピレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール成分（第2のポリオール成分）に芳香族ポリエステルポリオール成分（第3のポリオール成分）を加えた混合系において、第1および第2のポリオール成分を多くすることが低熱伝導率化に有効なことがわかった。

40

【0018】

さらに、特性のバランスを得るために、芳香環を有する開始剤以外に、シュークローズ系の開始剤を用いてプロピレンオキサイドで付加した付加重合物（第4のポリオール成分）

50

およびグリセリンにプロピレンオキサイドで付加した付加重合物（第5にポリオール成分）を含ませると共に、第1から第5のポリオール成分の総含有量を多くすること（例えば最適な母体成分の85重量%以上）が有効であることがわかった。

【0019】

また、ファインセル化と熱伝導率の低減を両立させるために、イソシアネート成分は、通常使用のジフェニルメタンジイソシアネート多核体にプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを混合する成分を選定した。その理由としては、プレポリマー変性トリレンジイソシアネートを混合することにより増粘挙動のマイルド化、ウレタン結合と尿素結合の高濃度化や架橋点間距離を短くして均一微細セルを形成することができるからである。

【0020】

さらに、シクロペンタンと水の最適配合比、触媒、整泡剤について熱伝導率の低減並びに熱伝導率経時劣化の低減の両立を検討した結果、シクロペンタンと水の最適配合比はポリオール100重量部に対し0.5～2.0重量部の水と10～20重量部のシクロペンタンを組合わせること、主触媒にヌレート化の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-トリアジンなどの反応性触媒を併用し残存NCO基の低減と速反応化を高め、低表面張力の整泡剤を選定することが有効であることがわかった。

【0021】

前記目的を達成するために、本発明は、ポリオール、イソシアネート、シクロペンタンと水の混合発泡剤、触媒および整泡剤を用いて生成された硬質ポリウレタンフォームにおいて、前記ポリオールは、m-トリレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加した水酸基価400～500 mg KOH/gの第1のポリオール成分を40～50重量部、トリエタノールアミンにプロピレンオキサイドを付加した水酸基価350～450 mg KOH/gの第2のポリオール成分を25～35重量部、シュークローズにプロピレンオキサイドを付加した水酸基価400～480 mg KOH/gの第4のポリオール成分を5～10重量部、グリセリンにプロピレンオキサイドを付加した水酸基価350～450 mg KOH/gの第5のポリオール成分を5～10重量部および無水フタル酸とエチレングリコールで縮合した水酸基価300～360 mg KOH/gの第3のポリオール成分を5～15重量部の混合物である構成としたことにある。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施形態である硬質ポリウレタンフォームおよび断熱体を表および図を参照しながら説明する。

【0023】

本発明の硬質ポリウレタンフォームは、シクロペンタンと水の混合発泡剤中でポリエーテルポリオールとポリエステルポリオールおよび触媒や整泡剤の存在下で芳香族イソシアネートと反応させて得られるものである。

【0024】

このポリオール成分は、シクロペンタンと水の混合発泡剤における熱伝導率の低減を図るため、m-トリレンジアミンとトリエタノールアミンの両者を開始剤とした付加重合物を母材とする。このポリエーテルポリオールの付加重合物は、種々のアルキレンオキサイド付加物によりシクロペンタン発泡剤との相溶性が異なり、プロピレンオキサイド付加物はエチレンオキサイド付加物に比べ相溶性が優れる。プレミックス時の安定性からはシクロペンタンに対する相溶性の高い系が望ましい。

【0025】

一方、芳香族イソシアネートはジフェニルメタンジイソシアネート多核体とプレポリマー変性トリレンジイソシアネートの混合物を用いることにより、ポリオールプレミックスの際の粘度差を小さくすると共にポリエーテルポリオールとの相溶性も向上する。即ち、本願のウレタン材料は均一微細セルを形成させるため、初期反応を速くしてゲル化や硬化を速くすることにより得られる。

【0026】

また、硬質ポリウレタンフォームの熱伝導率は固体部の伝熱やガス部の伝熱および輻射伝熱が影響することが知られている。この樹脂部の固体熱伝導率はトリレンジイソシアネート混合系の方が低い値を示す。これはジフェニルメタンジイソシアネート多核体の単独フォームの場合には、発泡過程でカルボジイミド生成反応により炭酸ガスが発生し炭酸ガス分圧が高くなることで熱伝導率が高くなると考えられる。

#### 【0027】

また、輻射伝熱はセル径および独立気泡率が影響するため、気泡セル径が均一に小さくなり易いプレポリマー変性のトリレンジイソシアネート混合系の方が熱伝導率を低減できることもわかってきた。この理由は、トリレンジイソシアネート4位の活性が高く発泡初期にポリオールと反応してウレタン結合のセル数核支配を形成すること並びに発泡時の増粘挙動がマイルド化することで気泡セルの会合が少なくなるためと考えられる。

10

#### 【0028】

上記のような検討結果から、ジフェニルメタンジイソシアネート多核体の単独使用時より、プレポリマー変性のトリレンジイソシアネート混合系の方が気泡セルの均一性や熱伝導率の低減等の諸物性が改良される。このことから、好ましくはジフェニルメタンジイソシアネート多核体にプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを5~20重量部混合する組成を選定した。

#### 【0029】

本発明の目的である両立可能なウレタン材料を得るには、シクロペンタン発泡剤と補助発泡剤の水配合量も大きく影響する。水配合量を多くした場合には気泡セル内の炭酸ガスの分圧増加により熱伝導率も大きくなる傾向が見られる。そのため、シクロペンタンと水の最適配合比は、ポリオール100重量部に対して0.5~2.0重量部(より望ましくは0.8~1.2重量部)の水および10~20重量部(より望ましくは14~18重量部)のシクロペンタンを組み合わせることが好ましい。

20

#### 【0030】

また、反応触媒としては、ヌレート化の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-トリアジン必須であるが、その他に例えばN、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N、N、N、N、N-ペンタメチルジエチレントリアミン、N、N、N、N、N-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルアミノエチルピペラジンなど使用することができる。反応触媒の配合量は、ポリオール成分100重量部あたり2~5重量部が好ましい。

30

#### 【0031】

さらに整泡剤は、例えばゴールドシュミット製のB-8462、信越化学製のF-392などプレミックス相溶性の安定性からSi分子量が1800~3000およびSi含有率が25~30の比較的低い乳化作用に適したものが好ましい。整泡剤の配合量は、ポリオール成分が100重量部あたり1.5~4重量部である。

#### 【0032】

また、イソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネートの多核体およびプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを主に用いる。トリレンジイソシアネートは異性体の混合物、即ち2,4-体100%、2,4-体/2,6-体=80/20、65/35(重量比)はもちろん、武田薬品製の商品名タケネート4040などプレポリマーのウレタン変性トリレンジイソシアネート、アロファネート変性トリレンジイソシアネート、ピウレット変性トリレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性トリレンジイソシアネートなども使用できる。

40

#### 【0033】

本発明の硬質ポリウレタンフォームは、通常発泡機(例えばプロマート社製PU-30型発泡機)で形成される。発泡条件は発泡機の種類によって多少異なるが、液温18~30、吐出圧力80~150kg/cm<sup>2</sup>、吐出量15~30kg/min、型箱の温度は35~45が好ましい。さらに好ましくは、液温20、吐出圧力100kg/cm<sup>2</sup>、吐出量25kg/min、型箱の温度は45付近である。

50

## 【 0 0 3 4 】

このようにして、外箱表鉄板などの外板と内箱樹脂壁などの内板からなる空間に断熱部材を充填して断熱体を構成し、独立構造の気泡を有すると共にシクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームをその断熱部材とし、この硬質ポリウレタンフォームとして熱伝導率の低減および低密度化を両立でき、熱伝導率の経時劣化を抑制できると共に寸法安定性に優れた材料を用いることにより、冷蔵庫および冷凍庫等の冷却装置の断熱体における熱漏洩量の低減による省エネルギー化が図れると共に、安価で、その外観品質の優れた断熱体とすることができる。

## 【 0 0 3 5 】

次に、本発明の実施例並びに比較例を表 1、図 1 および図 2 を参照しながら具体的に説明する。なお、以下の実施例および比較例の中で、部または%はそれぞれ重量部、重量%を表す。

10

## 【 0 0 3 6 】

## 【表 1】

表 1

	比較例				実施例				備考
	1	2	3		1	2	3	4	
ポリオールA	30	30	40		40	50	50	48	第1の成分: m-トリレンジアミン系
ポリオールB	10	—	10		35	25	30	25	第2の成分: トリエタノールアミン系
ポリオールC	10	10	5		10	7.5	5	10	第4の成分: シュクローズ系
ポリオールD	30	10	5		5	7.5	5	5	第5の成分: グリセリン系
ポリオールE	20	30	40		10	10	10	12	第3の成分: ポリエステル
ポリオールF	—	20	—		—	—	—	—	第6の成分: O-トリレンジアミン系
シクロペンタン	20	15	10		15	18	14	17	
水	0.6	1.2	1.5		1.2	0.8	1.2	1.0	
コア層密度 (Kg/m <sup>3</sup> )	35.2	34.0	33.5		29.8	30.9	29.8	31.2	
熱伝導率 (mW/m・K)	17.5	18.2	18.5		16.8	17.0	16.8	17.0	
圧縮強度 (MPa)	0.09	0.10	0.10		0.13	0.11	0.13	0.11	
低温寸法変化率 (%)	-0.85	-0.65	-0.55		-0.34	-0.45	-0.54	-0.42	
高温寸法変化率 (%)	2.35	2.12	1.72		0.51	1.37	0.95	1.15	
熱伝導率経時劣化 (%)	6.3	5.8	6.8		1.8	2.3	1.9	2.2	

(比較例1)

比較例1は、ポリオール成分として、表1の比較例1に示すように、平均水酸基価が450のプロピレンオキサイドで付加したm-トリレンジアミン系ポリエーテルポリオール(第1のポリオール成分であり、ポリオールAと称す)を30部、平均水酸基価が400のプロピレンオキサイドで付加したトリエタノールアミン系ポリエーテルポリオール(第2

10

20

30

40

50

のポリオール成分であり、ポリオールBと称す)を10部、平均水酸基価が440のプロピレンオキサイドで付加したシュークロース系ポリエーテルポリオール(第4のポリオール成分であり、ポリオールCと称す)を10部、平均水酸基価が400のプロピレンオキサイドで付加したグリセリン系ポリエーテルポリオール(第5のポリオール成分であり、ポリオールDと称す)を30部、平均水酸基価330のポリエステルポリオール(第3のポリオール成分であり、ポリオールEと称す)を20部を混合した混合ポリオール成分で構成したものである。

#### 【0037】

そして、この混合ポリオール成分100部に、シクロペンタン発泡剤を20部、水0.6部および反応触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(花王社製)を1.5部、N,N,N,N,N-ペンタメチルジエチレントリアミン(花王社製)を1部、N,N,N,N,N-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(花王社製)を2部、整泡剤として有機シリコンB-8462(ゴールドシュミット社製)を2部配合した。

#### 【0038】

また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体を133部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20に調整した。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し、45に調整された540×320×35mmtのアルミ製のモールド内に注入し、パック率を110%として発泡させた。その成形品を5分後にモールドから脱型し、硬質ポリウレタンフォームの35mmt断熱パネルを用いて測定を行なった。

#### 【0039】

その測定法としては、密度は、200mm×200mm×35mmtのサンプル寸法と重量を測定して重量を体積で除した値とし、熱伝導率は英弘精機社製HC-073型(熱流計法、平均温度10)を用いて評価した。圧縮強度は50mm×50mm×35mmtのフォームサンプルを送り速度4mm/minで変形させて、10%変形時の応力を元の受圧面積で除した値で評価した。低温寸法変化率および高温寸法変化率は150mm×300mm×35mmtのフォームを-20で24時間もしくは70で24時間放置した時の厚さの変化率で評価した。

#### 【0040】

その結果を表1の比較例1に示す。

#### 【0041】

表1から明らかのように、比較例1は、密度が35.2kg/m<sup>3</sup>と大きく、熱伝導率が17.5mW/m・Kと若干大きく、圧縮強度が0.09MPaと若干小さく、低温寸法変化率が-0.85%と若干大きく、高温寸法変化率が2.35%と特に大きいことが判った。また、比較例1の断熱パネルの裁断面にアルミテープ貼付けて、温度30、湿度50%の条件で静置した時の日数経過による熱伝導率経時劣化度を測定した結果、2週間で6.3%と大きく劣化することが判った。

#### 【0042】

さらに、比較例1の硬質ポリウレタンフォーム材料を用いた実機の断熱体で行った評価を図1および図2を参照しながら以下説明する。

#### 【0043】

冷蔵庫の断熱箱体1は、図1に示すように、冷蔵室3、野菜室4、冷凍室5を内部に形成している。そして、冷蔵室3の前面に冷蔵室扉6が配置され、野菜室4の前面には野菜室扉7が配置され、冷凍室5の前面には上段冷凍室扉8および下段冷凍室扉9が設置される。また、冷凍室5の背面部にはエバポレータ21が配置され、その上方には冷却ファン22が配置されている。冷却ファン22を運転することにより、エバポレータ21から冷気が矢印に示すように循環し、庫内を所定温度に冷却する。また、断熱箱体1の背面下部の機械室には圧縮機23が配置され、エバポレータ21と共に冷凍サイクルの一部を構成している。上述した断熱箱体1は、外板を構成する鉄板製の外箱1aと内板を構成する合成樹脂製の内箱1bとの間に形成された空間に硬質ポリウレタンフォーム1cが充填され構

10

20

30

40

50



成されている。また、各扉6～9も鉄板製の外板と合成樹脂製内板との間に形成された空間に硬質ポリウレタンフォームが充填され構成されている。

【0044】

断熱箱体1への硬質ウレタンフォームの充填方法は、図2に示すように、断熱箱体1を倒して発泡用器具にセットし、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、器具温度を40℃にした状態で、背面4点から同時に硬質ポリウレタンフォームを充填して発泡させる。具体的には、断熱箱体1の背面4個所に形成したウレタン注入口13にウレタン注入ヘッド11の先端を挿入して硬質ポリウレタンフォーム（ポリオール混合物、水およびシクロペンタン、触媒、整泡剤をプレミックスした混合組成物とイソシアネート）を外箱1aと内箱1bで形成された空間に充填する。その時に、ウレタンフォームのポリオールとイソシアネートが化学反応を起こし、発泡圧力により加圧され、発泡ウレタンフォームが空間内に注入され、断熱箱体が形成される。その際の注入は、例えば約200リットルを有する箱体で、ウレタン材料のゼロバック（実機充填に必要な最低注入量）を設定後、オーバーバックの110%バック率で注入した。

10

【0045】

この比較例1の冷蔵庫における熱漏洩量を測定した結果、特開2001-133135号公報に記載された第7実施例に示す硬質ポリウレタンフォーム（以下、表1の説明における従来例という）を使用した従来例と比較して、熱量漏洩量の低減は殆ど見受けられなかった。

（比較例2）

比較例2は、ポリオール成分として、表1の比較例2に示すように、ポリオールA30部とポリオールC10部およびポリオールD10部とポリオールE30部および平均水酸基価が500のプロピレンオキサイドで付加した0-トリレンジアミン系ポリエーテルポリオール（第6のポリオール成分であり、ポリオールFと称す）20部を混合した混合ポリオール成分で構成したものである。

20

【0046】

そして、この混合ポリオール成分100部に、シクロペンタン発泡剤を15部、水1.2部および反応触媒として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（花王社製）を0.5部、N,N'-ジメチルシクロヘキシルアミン（花王社製）を1部、N,N,N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン（花王社製）を1部、トリメチルアミノエチルピペラジン1.5部に整泡剤として有機シリコン（商品名：F-392、信越化学社製）を2部配合した。

30

【0047】

また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体を133部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し、45℃に調整された540×320×35mmtのアルミ製のモールド内に注入し、バック率を110%として発泡させた。その成形品を5分後にモールドから脱型し、硬質ポリウレタンフォームの35mmt断熱パネルを用いて比較例1と同様に測定を行なった。その結果を表1の比較例2に示す。

【0048】

表1から明らかなように、比較例2は、密度が34kg/m<sup>3</sup>と大きく、熱伝導率が18.2mW/m・Kと大きく、圧縮強度が0.1MPaと若干小さく、低温寸法変化率が-0.65%と小さく、高温寸法変化率が2.12%と特に大きいことが判った。また、また、比較例2の断熱パネルの裁断面にアルミテープ貼付けて、温度30℃、湿度50%の条件で静置した時の日数経過による熱伝導率経時劣化度を測定した結果、2週間で5.8%と大きく劣化することが判った。

40

【0049】

さらに、比較例2の硬質ポリウレタンフォーム材料を用いた実機の断熱体を比較例1と同様に作成し、熱漏洩量を測定した結果、従来例と比較して、熱量漏洩量の低減は殆ど見受けられなかった。

50

(比較例3)

比較例3は、ポリオール成分として、表1の比較例3に示すように、ポリオールA40部とポリオールB10部とポリオールC5部およびポリオールD5部とポリオールE40部を混合した混合ポリオール成分で構成したものである。

【0050】

そして、この混合ポリオール成分100部に、シクロペンタン発泡剤を10部、水1.5部および反応触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(花王社製)を1.5部、N,N,N,N-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(花王社製)を1.2部、トリメチルアミノエチルピペラジン(花王社製)を1.2部、整泡剤として有機シリコンB-8462(ゴールドシュミット社製)を2部配合した。

10

【0051】

また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体を133部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し、45℃に調整された540×320×35mmのアルミ製のモールド内に注入し、パッキンを110%として発泡させた。その成形品を5分後にモールドから脱型し、硬質ポリウレタンフォームの35mm断熱パネルを用いて比較例1と同様に測定を行なった。その結果を表1の比較例3に示す。

【0052】

表1から明らかのように、比較例3は、密度が33.5kg/m<sup>3</sup>と大きく、熱伝導率が18.5mW/m・Kと大きく、圧縮強度が0.1MPaと若干小さく、低温寸法変化率が-0.55%と小さく、高温寸法変化率が1.72%と大きいことが判った。また、比較例3の断熱パネルの裁断面にアルミテープ貼付けて、温度30℃、湿度50%の条件で静置した時の日数経過による熱伝導率経時劣化度を測定した結果、2週間で6.8%程度と大きく劣化することが判った。

20

【0053】

さらに、比較例3の硬質ポリウレタンフォーム材料を用いた実機の断熱体を比較例1と同様に作成し、熱漏洩量を測定した結果、従来例と比較して、熱量漏洩量の低減は殆ど見受けられなかった。

(実施例1)

本発明の実施例1は、ポリオール成分として、表1の実施例1に示すように、ポリオールAを40部、ポリオールBを35部、ポリオールCを10部、ポリオールDを5部、ポリオールEを10部とした混合ポリオール成分で構成したものである。

30

【0054】

そして、この混合ポリオール成分100部に、シクロペンタン発泡剤の配合量を15部、水1.2部および反応触媒として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(花王社製)を1部、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(花王社製)を2部、N,N,N,N-ペンタメチルジエチレントリアミン(花王社製)を1部、整泡剤として有機シリコン化合物(商品名:B-8462(ゴールドシュミット社製))を2部配合した。

【0055】

また、イソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート多核体およびプレポリマー変性トリレンジイソシアネートの混合物を135部用いて発泡させた。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し、45℃に調整された540×320×35mmのアルミ製のモールド内に注入し、パッキンを110%として発泡させた。その成形品を5分後にモールドから脱型し、硬質ポリウレタンフォームの35mm断熱パネルを用いて比較例1と同様に測定を行なった。その結果を表1の実施例1に示す。

40

【0056】

表1から明らかのように、実施例1は、密度が29.8kg/m<sup>3</sup>と低く、熱伝導率が16.8mW/m・K(10℃)と小さく、圧縮強度が0.13MPaと良好で、低温寸法変化率が-0.34%、高温寸法変化率が0.51%と両立して満足できる。また、実施

50

例 1 の断熱パネルの裁断面にアルミテープを貼付けて、温度 30、湿度 50% の条件で静置した時の日数経過による熱伝導率経時劣化度を測定した結果、2 週間で 1.8% 程度の劣化であった。

【0057】

さらに、実施例 1 の硬質ポリウレタンフォーム材料を用いた実機の断熱体を比較例 1 と同様に作成し、熱漏洩量を測定した結果、従来例と比較して、熱量漏洩量は 3.2% 低減できることが判った。

(実施例 2)

本発明の実施例 2 は、ポリオール成分として、表 1 の実施例 2 に示すように、ポリオール A 50 部とポリオール B 25 部とポリオール C 7.5 部およびポリオール D 7.5 部とポリオール E 10 部を混合した混合ポリオール成分で構成したものである。

10

【0058】

そして、この混合ポリオール成分 100 部に、シクロペンタン発泡剤を 18 部、水 0.8 部および反応触媒として 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 (花王社製) を 0.5 部、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン (花王社製) を 2.2 部、N, N, N, N, N - ペンタメチルジエチレントリアミン (花王社製) を 1.5 部、整泡剤として有機シリコーン (商品名: F - 392、信越化学社製) を 2 部配合した。

【0059】

また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体を 133 部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は 20 に調整した。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し、45 に調整された 540 x 320 x 35 mm t のアルミ製のモールド内に注入し、パック率を 110% として発泡させた。その成形品を 5 分後にモールドから脱型し、硬質ポリウレタンフォームの 35 mm t 断熱パネルを用いて比較例 1 と同様に測定を行なった。その結果を表 1 の実施例 2 に示す。

20

【0060】

表 1 から明らかのように、実施例 2 は、密度が 30.9 kg / m<sup>3</sup> と低く、熱伝導率が 17.0 mW / m · K と小さく、圧縮強度が 0.11 MPa と良好で、低温寸法変化率が -0.45%、高温寸法変化率が 1.37% と両立して満足できる。また、実施例 2 の断熱パネルの裁断面にアルミテープ貼付けて、温度 30、湿度 50% の条件で静置した時の日数経過による熱伝導率経時劣化度を測定した結果、2 週間で 2.3% 程度の劣化であった。

30

【0061】

さらに、実施例 2 の硬質ポリウレタンフォーム材料を用いた実機の断熱体を比較例 1 と同様に作成し、熱漏洩量を測定した結果、従来例と比較して、熱量漏洩量は 3.1% 低減できることが判った。

(実施例 3)

本発明の実施例 3 は、ポリオール成分として、表 1 の実施例 3 に示すように、ポリオール A 50 部とポリオール B 30 部とポリオール C 5 部およびポリオール D 5 部とポリオール E 10 部を混合した混合ポリオール成分で構成したものである。

40

【0062】

そして、この混合ポリオール成分 100 部に、シクロペンタン発泡剤を 14 部、水 1.2 部および反応触媒として 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 (花王社製) を 1 部、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン (花王社製) を 1.8 部、N, N, N, N, N - ペンタメチルジエチレントリアミン (花王社製) を 1.4 部、整泡剤として有機シリコーン B - 8462 (ゴールドシュミット社製) を 2 部配合した。

【0063】

また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体を 133 部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は 20 に調整した。まず、ポ

50

リオールとイソシアネートを攪拌し、45 に調整された540×320×35mmtのアルミ製のモールド内に注入し、パック率を110%として発泡させた。その成形品を5分後にモールドから脱型し、硬質ポリウレタンフォームの35mmt断熱パネルを用いて比較例1と同様に測定を行なった。その結果を表1の実施例3に示す。

【0064】

表1から明らかのように、実施例3は、密度が $29.8 \text{ kg/m}^3$ と低く、熱伝導率が $16.8 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ と小さく、圧縮強度が $0.13 \text{ MPa}$ と良好で、低温寸法変化率が $-0.54\%$ 、高温寸法変化率が $0.95\%$ と両立して満足できる。また、実施例3の断熱パネルの裁断面にアルミテープ貼付けて、温度 $30$ 、湿度 $50\%$ の条件で静置した時の日数経過による熱伝導率経時劣化度を測定した結果、2週間で $1.9\%$ 程度の劣化であった。

10

【0065】

さらに、実施例3の硬質ポリウレタンフォーム材料を用いた実機の断熱体を比較例1と同様に作成し、熱漏洩量を測定した結果、従来例と比較して、熱量漏洩量は $3.3\%$ 低減できることが判った。

(実施例4)

本発明の実施例4は、ポリオール成分として、表1の実施例4に示すように、ポリオールA48部とポリオールB25部とポリオールC10部およびポリオールD5部とポリオールE12部を混合した混合ポリオール成分で構成したものである。

【0066】

そして、この混合ポリオール成分100部に、シクロペンタン発泡剤を17部、水1部および反応触媒として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(花王社製)を0.5部、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン(花王社製)を2部、N、N、N、N、N-ペンタメチルジエチレントリアミン(花王社製)を1部、整泡剤として有機シリコーン(商品名:F-392、信越化学社製)を2部配合した。

20

【0067】

また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体を133部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20 に調整した。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し、45 に調整された540×320×35mmtのアルミ製のモールド内に注入し、パック率を110%として発泡させた。その成形品を5分後にモールドから脱型し、硬質ポリウレタンフォームの35mmt断熱パネルを用いて比較例1と同様に測定を行なった。その結果を表1の実施例4に示す。

30

【0068】

表1から明らかのように、実施例4は、密度が $31.2 \text{ kg/m}^3$ と低く、熱伝導率が $17.0 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ と小さく、圧縮強度が $0.11 \text{ MPa}$ と良好で、低温寸法変化率が $-0.42\%$ 、高温寸法変化率が $1.15\%$ と両立して満足できる。また、実施例4の断熱パネルの裁断面にアルミテープ貼付けて、温度 $30$ 、湿度 $50\%$ の条件で静置した時の日数経過による熱伝導率経時劣化度を測定した結果、2週間で $2.2\%$ 程度の劣化であった。

40

【0069】

さらに、実施例4の硬質ポリウレタンフォーム材料を用いた実機の断熱体を比較例1と同様に作成し、熱漏洩量を測定した結果、従来例と比較して、熱量漏洩量は $3.0\%$ 低減できることが判った。

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、熱伝導率低減と低密度化を両立し、熱伝導率経時劣化を抑制すると共に寸法安定性も優れた硬質ポリウレタンフォームおよび断熱体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る硬質ポリウレタンフォームが充填された冷蔵庫の縦断

50



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 75/04 (2006.01) C 0 8 L 75:04

(72)発明者 井関 崇  
栃木県下都賀郡大平町大字富田 8 0 0 番地 日立ホーム・アンド・ライフ・ソリューション株式会  
社 栃木事業所内

(72)発明者 福田 克美  
栃木県下都賀郡大平町大字富田 8 0 0 番地 日立ホーム・アンド・ライフ・ソリューション株式会  
社 栃木事業所内

(72)発明者 横倉 久男  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平 0 3 - 0 9 1 5 2 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 3 3 1 3 5 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 0 1 6 2 8 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 0 2 9 6 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C08G 18/00-87