

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6566517号  
(P6566517)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO8G 18/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G	18/00	H
CO8G 101/00	(2006.01)	CO8G	18/00	L
		CO8G	101:00	

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-184863 (P2015-184863)	(73) 特許権者	518088211 積水ソフランウイズ株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成27年9月18日 (2015.9.18)	(74) 代理人	100207756 弁理士 田口 昌浩
(65) 公開番号	特開2016-74887 (P2016-74887A)	(74) 代理人	100129746 弁理士 虎山 滋郎
(43) 公開日	平成28年5月12日 (2016.5.12)	(72) 発明者	安楽 夏子 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
審査請求日	平成30年5月17日 (2018.5.17)	(72) 発明者	神野 昌洋 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2014-206902 (P2014-206902)		
(32) 優先日	平成26年10月8日 (2014.10.8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び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】

少なくともポリオール化合物、発泡剤、触媒、及び相溶化剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分と混合して発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物であって、

前記発泡剤が、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンを含有し、

前記相溶化剤が、-ブチロラクトン、-カプロラクトン及びメトキシプロピルアセテートからなる群より選ばれる1種以上を含有する、硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。

【請求項2】

前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンの重量と、-ブチロラクトン、-カプロラクトン及びメトキシプロピルアセテートの各重量の合計の比（（1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン）：（-ブチロラクトン、-カプロラクトン及びメトキシプロピルアセテートの各重量の合計））が、99.5：0.5～70：30である、請求項1に記載の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。

【請求項3】

前記相溶化剤が、-ブチロラクトンを含有する、請求項1又は2に記載の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。

【請求項4】

イソシアネート成分とポリオール組成物とを混合して発泡、硬化させて硬質ポリウレタ

ンフォームとする硬質ポリウレタンフォームの製造方法であって、

前記ポリオール組成物が、請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載のポリオール組成物である、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、発泡剤成分として、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン（以下、HFO - 1233zdとも表記する）を必須成分として含有する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

硬質ポリウレタンフォームは、断熱材、軽量構造材等として周知の材料である。係る硬質ポリウレタンフォームは、ポリオール化合物、発泡剤を必須成分として含有するポリオール組成物とイソシアネート成分とを混合し、発泡、硬化させることにより形成される。

【0003】

前記発泡剤としては、古くはCFC - 11等のフロン化合物が使用されていたが、当該CFC - 11はオゾン層の破壊を引き起こすことから使用禁止され、HCFC - 141bに切り換えられ、さらに2004年からはオゾン層破壊係数がゼロであるHFC - 245faやHFC - 365mfcへの切り換えが行われているが、当該HFC - 245faやHFC - 365mfcはGWP（地球温暖化係数）が大きいう問題点を有する。そのため、オゾン層破壊係数と地球温暖化係数が低く可燃性のないHFO - 1233zdの発泡剤としての開発が進んでいる（例えば、特許文献1~8）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2011 - 500891号公報

【特許文献2】特表2011 - 500892号公報

【特許文献3】特表2011 - 500893号公報

【特許文献4】特開2013 - 64139号公報

【特許文献5】特表2013 - 500386号公報

30

【特許文献6】特表2013 - 501844号公報

【特許文献7】特表2013 - 514452号公報

【特許文献8】特表2013 - 504656号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、HFO - 1233zdはポリオール化合物との相溶性が悪いため、HFO - 1233zdを含有するポリオール組成物は原液の状態では保管したときに分離が起こりやすく、原液保存安定性が悪い。また、HFO - 1233zdはポリオール化合物との相溶性が悪ことから、硬質ポリウレタンフォームを製造する際、原料のポリオール化合物とイソシアネート成分との混ざりが悪く、その結果、得られる硬質ポリウレタンフォームの物性が低下することが判明した。なお、「原液保存安定性が悪い」とは保管後に反応性が劣化することを意味するものではない。

40

【0006】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、発泡剤としてHFO - 1233zdを用いた場合でも原液保存安定性が良く、さらに硬質ポリウレタンフォームの物性の低下を抑制できる硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物は、少なくともポリオール化合物、発泡剤、及び相溶化剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分と混合して発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物であって、前記発泡剤が、HFO-1233zdを含有し、前記相溶化剤が、  
 - ブチロラクトン、  
 - カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドからなる群より選ばれる1種以上を含有する。

【0008】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、イソシアネート成分とポリオール組成物とを混合して発泡、硬化させて硬質ポリウレタンフォームとする硬質ポリウレタンフォームの製造方法であって、前記ポリオール組成物は少なくともポリオール化合物、発泡剤、及び相溶化剤を含有し、前記発泡剤が、HFO-1233zdを含有し、前記相溶化剤が、  
 - ブチロラクトン、  
 - カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドからなる群より選ばれる1種以上を含有する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、発泡剤としてHFO-1233zdを用いた場合でも原液保存安定性が良く、さらに硬質ポリウレタンフォームの物性の低下を抑制できる硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物>

本実施形態の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物は、少なくともポリオール化合物、発泡剤、及び相溶化剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分と混合して発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物であって、前記発泡剤が、HFO-1233zdを含有し、前記相溶化剤が、  
 - ブチロラクトン、  
 - カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドからなる群より選ばれる1種以上を含有する。

【0011】

〔ポリオール化合物〕

ポリオール化合物としては、公知の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール化合物を限定なく使用できる。係るポリオール化合物としては、第3級アミノ基含有ポリオール化合物、脂肪族ポリオール化合物、芳香族ポリオール化合物等が例示される。

【0012】

第3級アミノ基含有ポリオール化合物は、第1級ないしは第2級アミンを開始剤としてアルキレンオキサイド、具体的にはプロピレンオキサイド(PO)、エチレンオキサイド(EO)、スチレンオキサイド(SO)、テトラヒドロフラン等の1種以上を開環付加重合させて得られる多官能性のポリオール化合物である。

【0013】

第3級アミノ基含有ポリオール化合物の開始剤である第1級ないしは第2級アミン開始剤としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン等の脂肪族第1級ないし第2級モノアミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン等の脂肪族第1級ないし第2級ポリアミン類、アニリン、ジフェニルアミン、トルエンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、N-メチルアニリン等の芳香族第1級ないし第2級モノないしポリアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類が例示される。第3級アミノ基含有ポリオール化合物の含有量は、ポリオール化合物中、10~60重量%が好ましく、20~50重量%がより好ましい。第3

10

20

30

40

50

級アミノ基含有ポリオール化合物は反応性の上昇や、物性の発現に有効で、10重量%より少ないと反応性の上昇が見られず、60重量%を超えると反応が早くなりすぎて、フォームのやけやクラックの発生原因となる。

【0014】

脂肪族ポリオール化合物は、ポリオール開始剤として脂肪族ないし脂環族多官能性活性水素化合物にアルキレンオキサイド、具体的にはプロピレンオキサイド(PO)、エチレンオキサイド(EO)、スチレンオキサイド(SO)、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの1種以上、好ましくはPOもしくはPOとEOとを開環付加重合させて得られる多官能性のオリゴマーである。

【0015】

脂肪族ポリオール化合物のポリオール開始剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類、ペンタエリスリトール等の4官能アルコール類、ソルビトール、シュークロース等の多官能アルコール類、水等が例示される。

【0016】

芳香族ポリオール化合物は分子内に芳香環を有する多官能性の活性水素化合物に上述のアルキレンオキサイドを付加する方法により得られるポリオール化合物、芳香族ポリカルボン酸と多官能アルコールのエステルポリオール化合物等が例示される。

【0017】

多官能性の活性水素化合物に上述のアルキレンオキサイドを付加して得られるポリオール化合物としては、ヒドロキノン、ビスフェノールA、マンニヒ等にPO, EO, SOの少なくとも1種、好ましくはPOもしくはPOとEOとを開環付加した化合物が具体的に例示される。

【0018】

芳香族ポリカルボン酸と多官能アルコールのエステルポリオール化合物としては、テレフタル酸、オルトフタル酸、イソフタル酸等とエチレングリコール、ジエチレングリコール等との水酸基末端アルコールを反応させたエステルポリオール化合物が具体的に例示される。

【0019】

前記ポリオール化合物は、水酸基価が200~2000mg KOH/gであることが好ましい。これらのポリオール化合物の中でも、第3級アミノ基含有ポリオール化合物、脂肪族ポリオール化合物を使用すると、ポリオール組成物の粘度を低下させる効果が得られる。

【0020】

前記ポリオール化合物は、エチレングリコール(EG)、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール(DEG)、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール(1,6-HD)、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール(DPG)等のグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール等を含んでも良い。

【0021】

〔発泡剤〕

前記発泡剤は、オゾン層破壊係数と地球温暖化係数が低く可燃性のないHFO-1233zdを含有する。

【0022】

前記発泡剤は、さらに水を含有することが好ましい。水の添加により、ポリオール組成物の蒸気圧を低下させることができる。水の含有量は、ポリオール化合物の合計100重量部に対して0.5~5重量部であることが好ましい。

【0023】

前記発泡剤は、さらに硬質ポリウレタンフォーム用の公知の発泡剤を含有しても良い。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

前記発泡剤の含有量は、ポリオール化合物合計 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 5 0 重量部であることが好ましく、 1 0 ~ 4 0 重量部であることが更に好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

〔相溶化剤〕

前記相溶化剤は、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドからなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。前記 H F O - 1 2 3 3 z d と  $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドからなる群より選ばれる 1 種以上とを併用することにより、ポリオール組成物の分離抑制等の原液保存安定性を向上させることが出来る。また、前記 H F O - 1 2 3 3 z d と  $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドからなる群より選ばれる 1 種以上とを併用することにより、硬質ポリウレタンフォームの物性の低下を抑制できる。その理由は明らかではないが以下のように考えられる。

## 【 0 0 2 6 】

H F O - 1 2 3 3 z d は親水性のポリオール化合物との相溶性が悪いため、疎水性のイソシアネート成分と親水性のポリオール組成物とを混合した発泡原液組成物中で、イソシアネート成分がポリオール化合物と発泡硬化反応する際に H F O - 1 2 3 3 z d がブルーミングすると考えられる。その結果、発泡原液組成物中の H F O - 1 2 3 3 z d はイソシアネート成分とポリオール化合物の発泡、硬化反応を阻害し、その結果、フォーム物性が下がると推定される。 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドは、H F O - 1 2 3 3 z d とポリオール化合物との相溶性を改善する作用があるため、硬質ポリウレタンフォームの強度を向上させることが出来るものと考えられる。これらの中でも、H F O - 1 2 3 3 z d とポリオール化合物との相溶性を改善する観点、及び硬質ポリウレタンフォームの物性を向上させる観点から  $\epsilon$ -ブチロラクトン及び/又は  $\epsilon$ -カプロラクトンが好ましく、 $\epsilon$ -ブチロラクトンがより好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

前記ポリオール組成物中の H F O - 1 2 3 3 z d の重量と、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドの各重量の合計の比（(H F O - 1 2 3 3 z d の重量) : ( $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、メトキシプロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドの各重量の合計)）が、原液保存安定性の観点、硬質ポリウレタンフォームの物性の低下を抑制する観点から、9 9 . 5 : 0 . 5 ~ 7 0 : 3 0 が好ましく、9 9 : 1 ~ 8 0 : 2 0 がより好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

〔その他の成分〕

前記ポリオール組成物は、硬質ポリウレタンフォーム用の公知の触媒、整泡剤、難燃剤、可塑剤、着色剤、酸化防止剤等を含有しても良い。

## 【 0 0 2 9 】

前記触媒としては、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、DBU等の第3級アミン類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫等の金属系触媒がウレタン化反応触媒として例示できる。また、ポリウレタン分子の構造において難燃性向上に寄与するイソシアヌレート結合を形成する触媒の

10

20

30

40

50

使用も好ましい。イソシアヌレート結合を形成する触媒としては、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムが例示できる。前記第3級アミン触媒の中にもイソシアヌレート結合の生成を促進するものがある。イソシアヌレート結合の生成を促進する触媒とウレタン結合の生成を促進する触媒を併用してもかまわない。金属系触媒、4級アンモニウム塩触媒、酸ブロック触媒、イミダゾール触媒も使用できる。

#### 【0030】

前記整泡剤としては、硬質ポリウレタンフォーム用の公知の整泡剤が限定なく使用可能である。整泡剤としては、通常ポリジメチルシロキサン並びにポリジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのグラフト共重合体もしくはブロック共重合体を使用される。ポリアルキレンオキシドとしては、平均分子量が5000～8000のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体ないしブロック共重合体を使用される。前記ポリジメチルシロキサン並びにポリジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのグラフト共重合体もしくはブロック共重合体の代わりに、又は前記ポリジメチルシロキサン並びにポリジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのグラフト共重合体もしくはブロック共重合体と共に、非シリコン系整泡剤を用いても良い。

10

#### 【0031】

前記難燃剤としては、ハロゲン含有化合物、有機リン酸エステル類、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム等の金属化合物が例示される。これらの難燃剤は、例えば有機リン酸エステルは過剰に添加すると得られる硬質ポリウレタンフォームの物性が低下することが有り、また三酸化アンチモン等の金属化合物粉末を過剰に添加するとフォームの発泡挙動に影響が表れるなどの問題を生じる場合があり、その添加量がかかる問題を生じない範囲に制限される。

20

#### 【0032】

前記可塑剤としては、リン酸のハロゲン化アルキルエステル、アルキルリン酸エステルやアリールリン酸エステル、ホスホン酸エステル等が挙げられ、具体的にはトリス(2-クロロエチル)ホスフェート(CLP、大八化学社製)、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート(TMCP、大八化学社製)、トリブトキシエチルホスフェート(TBEP、ローディア社製)、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスホネート等が例示でき、これらの1種以上が使用可能である。可塑剤の添加量はポリオール化合物100重量部に対して5～50重量部であることが好ましい。この範囲を越えると可塑化効果が十分に得られず、フォームの物性が低下するなどの問題が生じる場合がある。

30

#### 【0033】

本実施形態のポリオール組成物は、スラブストックフォーム、サンドイッチパネル等の連続生産される硬質ポリウレタンフォーム、射出注入される硬質ポリウレタンフォームサンドイッチパネル、現場発泡硬質ウレタンフォームなどの製造に使用可能である。

#### 【0034】

<硬質ポリウレタンフォームの製造方法>

本実施形態の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、イソシアネート成分と前記ポリオール組成物とを混合して発泡、硬化させて硬質ポリウレタンフォームとする硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

40

#### 【0035】

前記イソシアネート成分としては、取扱の容易性、反応の速さ、得られる硬質ポリウレタンフォームの物性が優れていること、低コストであることなどから、液状MDIを使用する。液状MDIとしては、クルード(粗製)MDI(c-MDI)(44V-10, 44V-20L等(住友バイエルウレタン社製))、ウレトニイミン含有MDI(ミリオネートMTL;日本ポリウレタン工業社製)等が使用される。これらのポリイソシアネート化合物のなかでも、形成される硬質ポリウレタンフォームの機械的強度などの物性が優れており、しかも低価格であるという点で、クルード(粗製)MDIの使用が特に好ましい

50

。

## 【0036】

液状MDIに加えて、他のイソシアネート成分を併用してもよい。硬質ポリウレタンの技術分野において周知のジないしポリイソシアネート化合物及びイソシアネート成分は限定なく使用可能である。プレポリマー類も限定なく使用可能である。

## 【0037】

前記硬質ポリウレタンフォームの製造方法においては、前記ポリオール組成物とイソシアネート成分との混合におけるイソシアネート基/活性水素基当量比(NCOインデックス)は50~500、より好ましくは110~400である。

## 【0038】

係る構成により発泡硬化反応が促進され、硬質ポリウレタンフォームを構成する樹脂中にウレタン結合やウレア結合、イソシアヌレート結合が多く形成され、物性、特に圧縮強度や熱伝導率の物性がより一層向上した硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。

## 【0039】

本実施形態の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、スラブストックフォーム、サンドイッチパネル等の連続生産される硬質ポリウレタンフォーム、射出注入される硬質ポリウレタンフォームサンドイッチパネル、現場発泡硬質ウレタンフォームなどの製造に使用可能である。

## 【実施例】

## 【0040】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

## 【0041】

<評価方法>

〔ポリオール組成物の原液保存安定性〕

ポリオール組成物の触媒量を、ゲルタイムが $30 \pm 10$ 秒になるように調整し、23で1週間放置した後、分離と気泡の発生の状態を目視にて観察し、下記基準で判断した。なお、当該評価は反応性の劣化を表すものではない。

・分離

○：ポリオール組成物中に層分離の発生なし

×：ポリオール組成物中に層分離の発生あり

・気泡の発生

○：ポリオール組成物中に気泡の発生なし

×：ポリオール組成物中に気泡の発生あり

## 【0042】

〔フォーム密度〕

フォーム密度についてはJIS K 7222に準拠し求めた。

## 【0043】

〔フリーフォームの圧縮強度〕

JIS A 9511(発泡プラスチック保温材)に基づき、JIS K 7220(硬質発泡プラスチック-圧縮特性の求め方)に準拠して、圧縮強度を測定した。

## 【0044】

〔熱伝導率〕

JIS A 9511(発泡プラスチック保温材)に基づき、JIS A 1412-2(熱絶縁材の熱抵抗および熱伝導率の測定方法-第2部:熱流計法)(HFM法)に準拠して、熱伝導率を測定した。

## 【0045】

<実施例1~8、比較例1~6>

〔ポリオール組成物の調整〕

ポリオール組成物の構成材料を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

【 表 1 】

成分	内容	サプライヤー	備考
ポリオールA	マンニツビ系ポリエーテルポリオール	第一工業製薬(株)	水酸基化 350mgKOH/g
ポリオールB	エチレンジアミン系ポリエーテルポリオール	旭硝子(株)	水酸基化 450mgKOH/g
ポリオールC	TDA系ポリエーテルポリオール	旭硝子(株)	水酸基化 400mgKOH/g
ポリオールD	フタル酸系ポリエーテルポリオール	日立化成(株)	水酸基化 250mgKOH/g
ポリオールE	Su系ポリエーテルポリオール	旭硝子(株)	水酸基化 450mgKOH/g
難燃剤	TMCPP(トリスモクロロフェニルホスファイト)	大八化学工業(株)	
整泡剤	SH-193(シリコン系界面活性剤)	東レ・タウコーニング(株)	
触媒A	オクシル酸カリウム	東栄化工(株)	
触媒B	1-メチルイミダゾール		
相溶化剤A	γ-ブチロラクトン	三菱化学(株)	
相溶化剤B	ε-カプロラク톤		
相溶化剤C	メトキシプロピルアセテート		
HFC-245fa	1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン	セントラル硝子(株)	地球温暖化係数:1030
1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン		ハネウェル・シヤハン(株)	地球温暖化係数:1以下
イソシアネート成分	44V-20L(粗製ジフェニルメタンジイソシアネート)	住化バイエルウレタン(株)	NCO%=31.0%

10

20

30

40

【 0 0 4 7 】

表 1 に示した構成材料を下記表 2 に記載した配合にて混合攪拌して実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 6 のポリオール組成物を調製した。

【 0 0 4 8 】

〔 硬質ポリウレタンフォームの製造 〕

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 6 のポリオール組成物を 20 に温度調整し、次いで 20 に温度調整したイソシアネート成分 (住化バイエルウレタン社製粗製ジフェニルメタンジイソシアネート「スミジュール 44V-20L」、NCO% : 31%) と NCO/OH 当

50



量比が 1 7 5 又は 3 5 0 となる比率でラボ用攪拌機にて混合攪拌し、発泡硬化させて硬質ポリウレタンフォームを得た。当該硬質ポリウレタンフォームの評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

配合NO.	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	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリオールA	50								50	50	50			
ポリオールB	20	30	30						20	20	20	30		
ポリオールC	30	20	20	100	100	100	100	100	30	30	30	20		
ポリオールD													100	100
ポリオールE		50	50									50		
難燃剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
発泡剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
触媒A	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
触媒B	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	1
水														
HFC-245fa									40	40				
1-カロ-3,3-ジフルオロエタン	40	25	25	40	25	25	25	25			40	25	40	25
相溶化剤A	5	5	7.5	5	5	5	5	5		5				
相溶化剤B														
相溶化剤C														
R液合計							5							
NCIINDEX	167	153	155.5	167	153	153	153	153	162	167	162	148	162	148
(1-カロ-3,3-ジフルオロエタン)/相溶化剤比率	175	175	175	350	350	350	350	350	175	175	175	175	350	350
フリー密度	89/11	83.3/17.7	76.9/23.1	83.3/17.7	83.3/17.7	83.3/17.7	83.3/17.7	83.3/17.7						
貯蔵安定性	31.2	33.2	33.5	32.9	35.1	34.8	34.2	35.0	30.8	30.8	30.9	34	32.3	35.4
圧縮強度 (MPa)	199	166	170	227	280	290	289	287	265	160	184	162	220	276
熱伝導率 (W/m·K)	0.02256	0.02333	0.02320	0.02131	0.02270	0.02200	0.02210	0.02272	0.02297	0.02300	0.02273	0.02362	0.02150	0.02290
総合判断	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 0 】

表 2 の結果から、実施例 1 ~ 8 に係るポリオール組成物は、発泡剤として H F O - 1 2 3 3 z d を含有していても分離抑制等の原液保存安定性に優れている事がわかる。また、表 2 の結果から、実施例 1 ~ 8 に係るポリオール組成物を原料として製造された硬質ポリウレタンフォームは、発泡剤として H F O - 1 2 3 3 z d を用いていても物性の低下を抑制できることがわかる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉川 悠人翔  
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
- (72)発明者 玉井 裕介  
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特表2013-514452(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 18/00  
C08G 101/00