

(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2008-138210
(P2008-138210A)

(43) 公開日 平成20年6月19日(2008.6.19)

(51) Int.Cl.

C08G 18/79

(2006.01)

F 1

C08F 290/14

(2006.01)

C08G 18/79

C08F 290/14

テーマコード(参考)

4 J 0 3 4

4 J 1 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 50 O L 外国語出願 (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願2007-313368 (P2007-313368)
 (22) 出願日 平成19年12月4日 (2007.12.4)
 (31) 優先権主張番号 11/633,401
 (32) 優先日 平成18年12月4日 (2006.12.4)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 503349707
 バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
 B a y e r M a t e r i a l S c i e n c e L L C
 アメリカ合衆国 15205-9741 ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード 100番
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アロファネート変性安定剤およびその安定剤から製造されるポリマー・ポリオール

(57) 【要約】

【課題】反応性不飽和を含有するアロファネート変性イソシアネートから製造され、マクロマーから製造されたポリマー・ポリオールの特性および特徴をさらに向上させるエチレン性不飽和マクロマーを提供する。

【解決手段】(a) NCO基含有量約9%～約48%を有し、エチレン性不飽和を含有し、(1)ジイソシアネートと、(2)少なくとも1つのエチレン性不飽和アルコール化合物との、(3)NCO反応性基を含有しない少なくとも1つのラジカル阻害剤、および(4)少なくとも1つのアロファネート触媒の存在下での反応生成物を含んで成るアロファネート変性ジイソシアネート、並びに(b)OH価10～300および官能価2～15を有するポリエーテルポリオールの、反応生成物を含んで成るエチレン性不飽和マクロマー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) NCO基含有量約9%～約48%を有し、エチレン性不飽和を含有し、
 (1) ジイソシアネートと、
 (2) 少なくとも1つのエチレン性不飽和アルコール化合物との、
 (3) NCO反応性基を含有しない少なくとも1つのラジカル阻害剤、および
 (4) 少なくとも1つのアロファネート触媒の存在下での

反応生成物を含んで成るアロファネート変性ジイソシアネート、
 並びに

(b) OH価10～300および官能価2～15を有するポリエーテルポリオールの、
 (c) 任意に、1つまたはそれ以上のウレタン触媒の存在下での
 反応生成物
 を含んで成るエチレン性不飽和マクロマー。

【請求項2】

(a) (1)ジイソシアネートが、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサンジイソシアネートおよびテトラメチルキシレンジイソシアネートから成る群から選択される、請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマー。

【請求項3】

(a) (1)ジイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネートを含んで成り、該ジフェニルメタンジイソシアネートが、(i)0～6wt%の2,2'-異性体、(ii)0～76wt%の2,4'-異性体、および(iii)24～100wt%の4,4'-異性体を含んで成り、(i)、(ii)および(iii)のwt%の合計が(a) (1)ジフェニルメタンジイソシアネート100wt%になる、請求項2に記載のエチレン性不飽和マクロマー。

【請求項4】

(a) (2)エチレン性不飽和アルコールが、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリレート、ヒドロキシアリールメタクリレート、芳香族置換エチレン性不飽和モノオール、イソプロペニルフェニルモノオール、ヒドロキシルニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマー。

【請求項5】

(a) (2)エチレン性不飽和アルコールが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含んで成る、請求項4に記載のエチレン性不飽和マクロマー。

【請求項6】

(b) ポリエーテルポリオールが、官能価約3～約10、OH価約15～約200および分子量約2,000～約12,000を有する、請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマー。

【請求項7】

(a) (2)エチレン性不飽和アルコール化合物が、分子量69～1500を有する、請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマー。

【請求項8】

(I)
 (a) NCO基含有量約9%～約48%を有し、エチレン性不飽和を含有し、
 (1) ジイソシアネートと、
 (2) 分子量69～1500を有する少なくとも1つのエチレン性不飽和アルコール化合物との、
 (3) NCO反応性基を含有しない少なくとも1つのラジカル阻害剤、および
 (4) 少なくとも1つのアロファネート触媒の存在下での

反応生成物を含んで成るアロファネート変性ジイソシアネート；ならびに

(b) OH価10～300および官能価2～15を有するポリエーテルポリオールを、
 (c) 任意に、1つまたはそれ以上のウレタン触媒の存在下で

10

20

30

40

50

反応させる工程

を含んで成るエチレン性不飽和マクロマーの製造法。

【請求項 9】

(a) (1) ジイソシアネートが、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサンジイソシアネートおよびテトラメチルキシレンジイソシアネートから成る群から選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

(a) (1) ジイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネートを含んで成り、該ジフェニルメタンジイソシアネートが、(i) 0~6wt%の2,2'-異性体、(ii) 0~76wt%の2,4'-異性体、および(iii) 24~100wt%の4,4'-異性体を含んで成り、(i)、(ii)および(iii)のwt%の合計が(a) (1) ジフェニルメタンジイソシアネート100wt%になる、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

(a) (2) エチレン性不飽和アルコールが、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリレート、ヒドロキシアリールメタクリレート、芳香族置換エチレン性不飽和モノオール、イソプロペニルフェニルモノオール、ヒドロキシルニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項 12】

(a) (2) エチレン性不飽和アルコールが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含んで成る、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

(b) ポリエーテルポリオールが、官能価約3~約10、OH価約15~約200および分子量約2,000~約12,000を有する、請求項8に記載の方法。

【請求項 14】

(a) (2) エチレン性不飽和アルコール化合物が、分子量69~1500を有する、請求項8に記載の方法。

【請求項 15】

- (A) 請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマーと、
- (B) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーとの、
- (C) 少なくとも1つのラジカル重合開始剤、
- (D) 任意に、液体希釈剤、および
- (E) 任意に、連鎖移動剤の存在下での

ラジカル重合生成物

を含んで成る予備形成安定剤。

【請求項 16】

- (A) エチレン性不飽和マクロマーが、

(a) NCO基含有量約9.5%~約32.3%を有し、エチレン性不飽和を含有し、

- (1) (i) 0~6wt%の2,2'-異性体；
- (ii) 0~76wt%の2,4'-異性体；および
- (iii) 24~100wt%の4,4'-異性体

を含んで成るジフェニルメタンジイソシアネート

((i)、(ii)および(iii)の合計はジフェニルメタンジイソシアネート100wt%になる)

および

(2) ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリレート、ヒドロキシアリールメタクリレート、芳香族置換エチレン性不飽和モノオール、イソプロペニルフェニルモノオール、ヒドロキシルニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択されるエチレン性不飽和アルコール

10

20

30

40

50

の反応生成物を含んで成るアロファネート変性ジイソシアネートと、

(b) 官能価約3～約10、OH価約15～約200および分子量約2,000～約12,000を有するポリエーテルポリオールとの

反応生成物を含んで成る、請求項15に記載の予備形成安定剤。

【請求項17】

(B)エチレン性不飽和モノマーが、アクリロニトリル、スチレンおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項15に記載の予備形成安定剤。

【請求項18】

(B)が、80:20～40:60の重量比のスチレンおよびアクリロニトリルの混合物を含んで成る、請求項17に記載の予備形成安定剤。

10

【請求項19】

(C)ラジカル開始剤が、1つまたはそれ以上の過酸化物開始剤、1つまたはそれ以上のアゾ開始剤、およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項15に記載の予備形成安定剤。

【請求項20】

(D)希釈剤が、モノオール、ポリオール、炭化水素、エーテルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項15に記載の予備形成安定剤。

【請求項21】

(E)連鎖移動剤が、イソプロパノール、エタノール、tert-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンから成る群から選択される、請求項15に記載の予備形成安定剤。

20

【請求項22】

(I)

- (A) 請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマーと、
- (B) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーとを、
- (C) 少なくとも1つのラジカル重合開始剤、および
- (D) 任意に、液体希釈剤、および
- (E) 任意に、連鎖移動剤の存在下に

ラジカル重合する工程

30

を含んで成る予備形成安定剤の製造法。

【請求項23】

(A)エチレン性不飽和マクロマーが、

(a) NCO基含有量約9.5%～約32.3%を有し、エチレン性不飽和を含有し、

- (1) (i) 0～6wt%の2,2'-異性体；
- (ii) 0～76wt%の2,4'-異性体；および
- (iii) 24～100wt%の4,4'-異性体

を含んで成るジフェニルメタンジイソシアネート

((i)、(ii)および(iii)の合計はジフェニルメタンジイソシアネートの100wt%になる)

40

および

(2) ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリレート、ヒドロキシアリールメタクリレート、芳香族置換エチレン性不飽和モノオール、イソプロペニルフェニルモノオール、ヒドロキシリニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択されるエチレン性不飽和アルコール；

の反応生成物を含んで成るアロファネート変性ジイソシアネートと、

(b) 官能価約3～約10、OH価約15～約200および分子量約2,000～約12,000を有するポリエーテルポリオールとの

反応生成物

を含んで成る、請求項22に記載の方法。

50

【請求項 2 4】

(B)エチレン性不飽和モノマーが、アクリロニトリル、スチレンおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項22に記載の方法。

【請求項 2 5】

(B)が、80:20~40:60の重量比のスチレンおよびアクリロニトリルの混合物を含んで成る、請求項24に記載の方法。

【請求項 2 6】

(C)ラジカル開始剤が、1つまたはそれ以上の過酸化物開始剤、1つまたはそれ以上のアゾ開始剤、およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項22に記載の方法。

【請求項 2 7】

(D)希釈剤が、モノオール、ポリオール、炭化水素、エーテルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項22に記載の方法。

【請求項 2 8】

(E)連鎖移動剤が、イソプロパノール、エタノール、tert-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンから成る群から選択される、請求項22に記載の方法。

【請求項 2 9】

(I) ヒドロキシル価約10~約1900、官能価約1~約10および当量約30~約2500を有する基剤ポリオール、

(II) 請求項15に記載の予備形成安定剤、および

(III) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの、

(IV) 少なくとも1つのラジカル重合開始剤、および

(V) 任意に、連鎖移動剤の存在下での

反応生成物

を含んで成るポリマーポリオール。

【請求項 3 0】

(III)エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、アクリロニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項29に記載のポリマーポリオール。

【請求項 3 1】

(III)エチレン性不飽和モノマーが、80:20~30:70の重量比のスチレンおよびアクリロニトリルの混合物を含んで成る、請求項29に記載のポリマーポリオール。

【請求項 3 2】

(IV)ラジカル重合開始剤が、アシルパーオキシド、アルキルパーオキシド、アゾ化合物およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項29に記載のポリマーポリオール。

【請求項 3 3】

(V)連鎖移動剤が、イソプロパノール、エタノール、tert-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンから成る群から選択される、請求項29に記載のポリマーポリオール。

【請求項 3 4】

(1)

- (I) ヒドロキシル価約10~約1900、官能価約1~約10を有する基剤ポリオール；
- (II) 請求項15に記載の予備形成安定剤、および
- (III) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーを、
- (IV) 少なくとも1つのラジカル重合開始剤、および
- (V) 任意に、連鎖移動剤の存在下に

ラジカル重合する工程

を含んで成るポリマーポリオールの製造法。

10

20

30

40

50

【請求項 3 5】

(III) エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、アクリロニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項34に記載の方法。

【請求項 3 6】

(III) エチレン性不飽和モノマーが、80:20~30:70の重量比のスチレンおよびアクリロニトリルの混合物を含んで成る、請求項34に記載の方法。

【請求項 3 7】

(IV) ラジカル重合開始剤が、アシルパーオキシド、アルキルパーオキシド、アゾ化合物およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項34に記載の方法。

【請求項 3 8】

(V) 連鎖移動剤が、イソプロパノール、エタノール、*tert*-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンから成る群から選択される、請求項34に記載の方法。

10

【請求項 3 9】

(I) ヒドロキシル価約10~約1900、官能価約1~約10を有する基剤ポリオール、

(II) 請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマー、および

(III) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの、

(IV) 少なくとも1つのラジカル重合開始剤、および

(V) 任意に、連鎖移動剤の存在下での

20

反応生成物

を含んで成るポリマーポリオール。

【請求項 4 0】

(III) エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、アクリロニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項39に記載のポリマーポリオール。

【請求項 4 1】

(III) エチレン性不飽和モノマーが、80:20~30:70の重量比のスチレンおよびアクリロニトリルの混合物を含んで成る、請求項39に記載のポリマーポリオール。

【請求項 4 2】

(IV) ラジカル重合開始剤が、アシルパーオキシド、アルキルパーオキシド、アゾ化合物およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項39にポリマーポリオール。

30

【請求項 4 3】

(V) 連鎖移動剤が、イソプロパノール、エタノール、*tert*-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンから成る群から選択される、請求項39に記載のポリマーポリオール。

【請求項 4 4】

(1)

(I) ヒドロキシル価約10~約1900、官能価約1~約10を有する基剤ポリオール；

(II) 請求項1に記載のエチレン性不飽和マクロマー、および

(III) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーを、

(IV) 少なくとも1つのラジカル重合開始剤、および

(V) 任意に、連鎖移動剤の存在下の

40

ラジカル重合する工程

を含んで成るポリマーポリオールの製造法。

【請求項 4 5】

(III) エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、アクリロニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項44に記載の方法。

【請求項 4 6】

(III) エチレン性不飽和モノマーが、80:20~30:70の重量比のスチレンおよびアクリ

50

クロロトリルの混合物を含んで成る、請求項44に記載の方法。

【請求項47】

(IV) ラジカル重合開始剤が、アシルパーオキシド、アルキルパーオキシド、アゾ化合物およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項44に記載の方法。

【請求項48】

(V) 連鎖移動剤が、イソプロパノール、エタノール、tert-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンから成る群から選択される、請求項44に記載の方法。

【請求項49】

(1) ポリイソシアネートを、(2) 請求項29に記載のポリマー・ポリオールを含んで成るイソシアネート反応性成分と反応させることを含んで成るポリウレタンの製造法。

【請求項50】

(1) ポリイソシアネートを、(2) 請求項39に記載のポリマー・ポリオールを含んで成るイソシアネート反応性成分と反応させることを含んで成るポリウレタンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応性不飽和を含有するアロファネート変性イソシアネートから製造されるエチレン性不飽和マクロマー、これらの新規エチレン性不飽和マクロマーから製造される予備形成安定剤、マクロマーおよび予備形成安定剤から製造されるポリマー・ポリオール、およびこれらの組成物の製造法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

アロファネート変性ジフェニルメタンジイソシアネートおよびそのプレポリマーは既知であり、例えば、米国特許第5319053号、第5319054号、第5440003号、第5663272号および第5686042号に記載されている。米国特許第5319053号は、安定な液体アロファネート変性MDIイソシアネートの製造法、およびこれらのアロファネート変性MDIイソシアネートのプレポリマーを開示している。この方法は、特定のMDI異性体組成物を、1~36個の炭素原子を有する脂肪族アルコールと反応させて、12~32.5%のNCO基含有量を有するアロファネート変性MDIを生成することを含んで成る。

【0003】

種々の最終用途、例えば履物および軟質フォームに使用できる種々のアロファネート変性MDI、そのプレポリマーおよび他の変形物が既知であり、例えば、米国特許第5567793号、第5663272号、第5686042号、第5821275号、第5874485号および第6271279号ならびに欧洲特許第641812号に開示されている。

【0004】

反応性不飽和をポリオールに誘発し、それによってマクロマーを生成する多くの方法が、当分野において既知である。米国特許第6013731号は、ポリオールと不飽和イソシアネート（例えば、イソシアナトエチルメタクリレート（IEM）または、-ジメチルメタイソプロペニルベンジルイソシアネート（即ちTMI））との反応、またはポリオールとマレイイン酸または無水マレイイン酸との反応、次に、マレエート結合からより反応性のフマレート結合への異性化を包含するいくつかの技術を教示している。ポリオールによるビニルアルコキシシランのエステル交換によって生成されるマクロマーが、欧洲特許第0162589号に開示されている。

【0005】

予備形成安定剤は、反応性不飽和を含有するマクロマー（例えば、アクリレート、メタクリレート、マレエートなど）と、モノマー（例えば、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレートなど）とを、場合により希釈剤または溶剤（例えば、メタノール、イソプロパノール、トルエン、エチルベンゼン、ポリエーテルポリオールなど）中で反応さ

せて、コポリマー（例えば、低固形分（例えば<20%）を有する分散物、または可溶性グラフトなど）を生成することによって得られる中間体として定義される。

【0006】

予備形成安定剤（PFS）は、高い固形分において低い粘度を有するポリマー・ポリオールを調製するのに特に有用である。予備形成安定剤法において、マクロマーをモノマーと反応させて、マクロマーおよびモノマーから成るコポリマーを生成する。マクロマーおよびモノマーから成るこれらのコポリマーは、一般に、予備形成安定剤（PFS）と称される。コポリマーの一部が溶液から沈殿して固形物を形成するように、反応条件を制御することができる。多くの適用において、低固形分（例えば、3~15wt%）を有する分散物が得られる。好ましくは、粒度が小さくなるように反応条件を制御し、それによって、粒子が、ポリマー・ポリオール反応において「シード」として機能し得るようにする。

10

【0007】

米国特許第5196476号の予備形成安定剤は、マクロマーおよび1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーを、ラジカル重合開始剤、および予備形成安定剤が基本的に不溶性である液体希釈剤の存在下で重合させることによって生成される。欧州特許第0786480号は、ラジカル開始剤の存在下、5~40wt%の1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーを、誘発された不飽和を含有し得る少なくとも30wt%（ポリオールの総重量を基準にして）の結合ポリオール（coupled polyol）を含んで成る液体ポリオールの存在下で重合させることによって生成される予備形成安定剤の製造法を開示している。これらの予備形成安定剤を使用して、安定な、かつ狭い粒度分布を有するポリマー・ポリオールを生成することができる。結合ポリオールは、予備形成安定剤において、好ましくは0.1~0.7ミクロンの小さい粒度を得るのに必要である。米国特許第6013731号および第5990185号も、ポリオール、マクロマー、少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマー、およびラジカル重合開始剤を含んで成る予備形成安定剤組成物を開示している。

20

【0008】

大きい嵩高い分子は、少ない材料を使用して粒子を立体的に安定化し得るので、有効なマクロマーであることが知られている。例えば、欧州特許第0786480号参照。一般に、これは、高分岐ポリマーが直鎖分子（例えば、モノオール）よりかなり大きい排除体積を有し、従って、より少ない分岐ポリマーしか必要とされないことによる。米国特許第5196476号は、2およびそれ以上、好ましくは3およびそれ以上の官能価が、マクロマーを生成するのに好適であることを開示している。欧州特許第0162589号および米国特許第5990185号は、マクロマーおよびそれから生成されたポリマー・ポリオールを開示し、ポリオールによるビニルアルコキシランのエステル交換によってマクロマーを生成している。多官能性ポリオールとポリイソシアネートとの結合も既知であり、ポリマー・ポリオール分野において、マクロマーの分子量を増加させる好適な手段として記載されている。欧州特許第0786480号は、液体ポリオールが少なくとも30%の結合ポリオールを含んで成る予備形成安定剤の製造法を開示している。同欧州特許に開示されているように、高濃度の結合ポリオールは、予備形成安定剤（PFS）において小さい粒度を有する粒子を得るのに有用であり、結合ポリオールへの反応性不飽和の誘発は、結合ポリオールを粒子に組み込むのに有用な手段である。米国特許第6013731号は、高分子量ポリオールを結合して、さらに高い分子量の生成物を得ることにより、分散物の安定性を高めることを記載している。低い固有不飽和（<0.020meq/g）を有するポリオールから生成したマクロマーも同米国特許に記載されている。この特許はさらに、そのようなポリオールが低濃度のオキシアルキル化アリル不飽和含有モノオールを有し、従って、従来のポリオールに存在する高濃度のモノオールがポリオールの平均官能価を減少させる故に、有利であることも開示している。

30

【0009】

多官能性ポリオールに基づき、複数部位の反応性不飽和を有するマクロマーが、米国特許第5196476号に記載されている。記載されているように、無水マレイン酸経路によってマクロマーを生成する場合、不飽和の濃度に上限がある。ポリオール1モル当たりの不飽和のモル比が高すぎる場合、1分子につき2個以上の二重結合を有する化学種が生成される

40

50

可能性が高い。典型的には、米国特許第5196476号は、アルコキシリ化ポリオールアダクト1モルにつき約0.5～約1.5モル、好ましくは約0.7～約1.1モルの反応性不飽和化合物を使用している。

【0010】

米国特許第5854386号は、ヒドロキシリ化官能性および不飽和官能性の両方を有するポリマー・ポリオール用の安定剤を開示している。これらは、少なくとも1個のオキシアルキル化可能な水素を有する不飽和モノマーを、有効量のDMC触媒の存在下、および場合によりラジカル重合阻害剤の存在下でオキシアルキル化することによって生成される。これらの安定剤は、好ましくは、2つの式： $R[-(-R^2-O-)_nH]o$ または $R(-X-\{-(R^2-O)_n-H\}m)$ 。の1つまたは2つ以上を有する混合物に対応し、式中、 o は1～8の整数であり； n は、その平均値が、積 $n \cdot o$ が10～500になるような数値である整数であり； R_2 は、アルキレンまたは置換アルキレンであり； X は、結合基であり； R は、非反応性基によって任意に置換され、介在するヘテロ原子を任意に含有する、少なくとも1つのエチレン性またはエチリン性(ethylynic)（アセチレン性）不飽和部位を有する C_{2-30} 炭化水素である。Rは、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族、複素環式芳香族などであってよく、但し、Rが芳香族または複素環式芳香族であるとき、芳香環構造は、少なくとも1個のエチレン性またはエチリン性ラジカル含有基によって置換されている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

マクロマーおよび予備形成安定剤から製造されたポリマー・ポリオールの特性および特徴をさらに向上させる新規マクロマーおよび新規予備形成安定剤が、現在も必要とされている。多くのマクロマーおよび予備形成安定剤が既知であるが、それらは、エチレン性不飽和を含有するアロファネート変性ジイソシアネートから製造されていない。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、(a)NCO基含有量約9%～約48%を有し、エチレン性不飽和を含有するアロファネート変性ジイソシアネートと、(b)OH価10～300および官能価2～15を有するポリエーテルポリオールとの、任意に(c)1つまたはそれ以上のウレタン触媒の存在下の反応生成物を含んで成るエチレン性不飽和マクロマーに関する。アロファネート変性ジイソシアネートは、(1)ジイソシアネートと、(2)少なくとも1つのエチレン性不飽和アルコール化合物との、(3)NCO反応性基を含有しない少なくとも1つのラジカル阻害剤および(4)少なくとも1つのアロファネート触媒の存在下での反応生成物を含んで成る。

30

【0013】

本発明は、(A)本明細書に記載される新規エチレン性不飽和マクロマーと、(B)少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーとの、(C)少なくとも1つのラジカル重合開始剤および任意に(D)液体希釈剤および任意に(E)連鎖移動剤の存在下でのラジカル重合生成物を含んで成る予備形成安定剤にも関する。

【0014】

本発明は、(I)ヒドロキシリ価約10～約1900、官能価約1～約10および当量約30～約900を有する基剤ポリオール、(II)本明細書に記載される新規エチレン性不飽和マクロマー、または該エチレン性不飽和マクロマーから生成された予備形成安定剤、および(III)少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの、(IV)少なくとも1つのラジカル重合開始剤および任意に(V)連鎖移動剤の存在下での反応生成物を含んで成るポリマー・ポリオールにも関する。

40

【0015】

本発明は、これらの新規エチレン性不飽和マクロマー、予備形成安定剤およびポリマー・ポリオールの製造法にも関する。本発明の他の態様は、これらのポリマー・ポリオールから製造されるフォーム、および該フォームの製造法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0016】

本発明のエチレン性不飽和マクロマーは、(a)少なくとも約9%NCO、好ましくは少なくとも約13%NCO、より好ましくは少なくとも約16%NCOのNCO基含有量を典型的には特徴とする液体の、貯蔵安定性のアロファネート変性ジイソシアネートの反応生成物を含んで成る化合物を包含する。この液体アロファネート変性ジイソシアネートは、(a)約48%NCOまたはそれ未満、好ましくは約38%NCOまたはそれ未満、より好ましくは約29%NCOまたはそれ未満のNCO基含有量も典型的には特徴とする。液体改質ジイソシアネートは、これらの上限値および下限値(両値を含む)の任意組合せの範囲内のNCO基含有量も有し得る。例えば、液体ジイソシアネートは、約9wt%NCO～約48wt%NCO、好ましくは約13wt%NCO～約38wt%NCO、より好ましくは約16wt%NCO～約29wt%NCOのNCO基含有量を有し得る。

10

【0017】

本発明によれば、本発明のアロファネート変性ジイソシアネート(a)における成分(1)として使用される好適なジイソシアネートは、例えば、既知のモノマージイソシアネートおよびポリイソシアネートである。種々の低分子量ジイソシアネートを式R(NCO)₂で示すことができ、式中Rは、分子量約56～1000、好ましくは約76～400を有する有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除去することによって得られる有機基を表す。本発明の方法にとって好ましいジイソシアネートは、Rが、4～12個の炭素原子を有する二価脂肪族炭化水素基、6～13個の炭素原子を有する二価脂環式炭化水素基、7～20個の炭素原子を有する二価芳香脂肪族炭化水素基、または、6～18個の炭素原子を有する二価芳香族炭化水素基を表す前記式で示されるジイソシアネートである。好ましいモノマージイソシアネートは、Rが芳香族炭化水素基を表すジイソシアネートである。

20

【0018】

好適な有機ジイソシアネートの例は以下の化合物である：1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-2-イソシアナトメチルシクロヘキサン、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネートまたはIPDI)、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3-および1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス(4-イソシアナト-3-メチル-シクロヘキシル)メタン、，，，'-テトラメチル-1,3-および/または-1,4-キシリレンジイソシアネート、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)-イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4-および/または2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアネート、2,2'-,2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナトナフタレンおよびそれらの混合物。3個またはそれ以上のイソシアネート基を含有する芳香族ポリイソシアネート、例えば、アニリン/ホルムアルデヒド縮合物をホスゲン化することによって得られる4,4',4'''-トリフェニルメタントリイソシアネートおよびポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)も使用し得る。

30

【0019】

本発明によって使用される好適なジ-および/またはポリイソシアネートは、一般に、約25～約60%のNCO基含有量を有する。これらのジ-および/またはポリイソシアネートは、典型的に少なくとも約25%、好ましくは少なくとも約30%、最も好ましくは少なくとも約31%のNCO基含有量を有する。また、本発明に好適なポリイソシアネートは、典型的に60%またはそれ未満、好ましくは40%またはそれ未満、最も好ましくは34%またはそれ未満のNCO基含有量を有する。ポリイソシアネートは、これらの上限値および下限値(両値を含む)の任意組合せの範囲、例えば、25～60%、好ましくは30～40%、最も好ましくは31～34%のNCO基含有量を有し得る。

40

【0020】

本発明によって使用される好ましいジイソシアネートは、芳香族ジイソシアネートに基

50

づくジイソシアネート、例えば、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアネート、2,2'-,2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナトナフタレンおよびそれらの混合物を包含する。これらの中で、2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアネートまたは2,2'-,2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを使用するのがより好ましい。

【0021】

成分として好適なアロファネート変性ジイソシアネートの製造において、成分(1)として使用される好ましいジイソシアネートはジフェニルメタンジイソシアネートを含んで成り、2,2'-異性体は、0~6wt%、好ましくは0~3wt%、より好ましくは0~1wt%の量で存在し；2,4'-異性体は、0~76wt%、好ましくは0~17wt%、より好ましくは0~5wt%の量で存在し；4,4'-異性体は、24~100wt%、好ましくは80~100wt%、より好ましくは94~100wt%の量で存在する。ジフェニルメタンジイソシアネートの2,2'-異性体、2,4'-異性体および4,4'-異性体の混合物を使用する場合、各異性体のwt%の合計は、ジフェニルメタンジイソシアネート100wt%になる。

10

【0022】

本発明のアロファネート変性ジイソシアネートにおける成分(2)として使用される好適なエチレン性不飽和アルコールは、例えば、少なくとも1個、好ましくは唯1つの，-エチレン性不飽和基および1個のヒドロキシル基を含有する化合物を包含する。エチレン性不飽和アルコールとして使用される好適な化合物は、例えば、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、ヒドロキシアルコキシアクリレート、ヒドロキシアルコキシメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリレート、ヒドロキシアリールメタクリレート、芳香族置換エチレン性不飽和モノオール、イソプロペニルフェニルモノオール、ヒドロキシルニトリルなどを包含する。本発明における成分(2)として使用されるそのような化合物のいくつかの特定の例は、以下の化合物を包含する：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシペンチルアクリレート、2-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2-ヒドロキシヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシオクチルアクリレート、2-ヒドロキシオクチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、4-ヒドロキシフェニルアクリレート、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート、2-ヒドロキシフェニルアクリレート、2-ヒドロキシフェニルメタクリレート、3-ヒドロキシフェニルアクリレート、3-ヒドロキシフェニルメタクリレート、シンナミルアルコール、イソプロペニルフェノール、イソプロペニルベンジルアルコール、-ジメチル-m-イソプロペニルベンジルアルコール、4-ヒドロキシクロトノニトリルなど。これらのエチレン性不飽和アルコールは、分子量(数平均)約69~約1500であるのが好ましい。本発明において成分(2)として使用される好ましいエチレン性不飽和アルコールは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタリレートおよびシンナミルアルコールである。

20

【0023】

本発明によって成分(3)ラジカル阻害剤として使用される好適な化合物は、例えば、反応性不飽和を含有する化合物の単独重合を阻害し得ることが知られている化合物である。一般に、そのようなラジカル阻害剤は、ジイソシアネート成分のNCO基と反応し得る基を含有しない化合物を包含する。本発明における成分(3)として使用される好適なラジカル阻害剤のいくつかの例は、1,4-ベンゾキノン、フェノチアジンなどである。

30

【0024】

本発明によって成分(4)として使用される好適なアロファネート触媒は、ジイソシアネート成分と、1個のアルコール基を含有する成分とのアロファネート反応を促進し得るあ

40

50

らゆる既知の触媒を包含する。そのようなアロファネート触媒のいくつかの例は、亜鉛塩、例えば、亜鉛アセチルアセトネート (ZnAcAc)、オクタン酸第一錫、オクタン酸亜鉛、テトラアルキルアンモニウム化合物、例えば、N,N,N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムヒドロキシド、N,N,N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム2-エチルヘキサノエートまたはコリン2-エチルヘキサノエートなどである。好ましい触媒は亜鉛アセチルアセトネート (ZnAcAc) である。典型的には、触媒は、(1)イソシアネート成分の重量を基準にして25~200ppmの量で存在する。

【0025】

本発明のアロファネート変性ジイソシアネートは、既知の方法および手順によって生成される。そのような方法は、例えば、米国特許第5319053号、第5319054号、または米国特許出願公開第20060051591号、第20060052526号、第20060052527号に開示されている方法を包含し、それらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。

10

【0026】

本発明の方法に使用される好適な触媒停止剤は、例えば、塩化ベンゾイル、塩酸、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェートなどである。塩化ベンゾイルが好ましい停止剤である。存在する場合、停止剤は、典型的には、アロファネート触媒の重量の約2倍の量で添加される。

【0027】

エチレン性不飽和マクロマーの成分(a)として本明細書に記載されるエチレン性不飽和含有アロファネート変性ジイソシアネートは、本発明の対象ではない。特にジフェニルメタンジイソシアネートから生成されるこのようなアロファネート変性ジイソシアネートは、2006年12月4日（即ち本出願と同日）に米国特許商標局に出願された同一出願人による米国特許出願第11/633,242号の対象である。

20

【0028】

エチレン性不飽和マクロマーを生成するためにアロファネート変性ジイソシアネート化合物(a)と反応させる成分(b)として好適なポリエーテルポリオールは、少なくとも約2、好ましくは少なくとも約3、より好ましくは少なくとも約4の官能価を有するポリエーテルポリオールを包含する。好適なポリエーテルポリオールの官能価は、約15またはそれ未満、好ましくは約10またはそれ未満、最も好ましくは約8またはそれ未満である。好適なポリエーテルポリオールは、これらの上限値および下限値（両値を含む）の任意組合せの範囲内の官能価も有し得る。好適なポリエーテルポリオールのOH価は、少なくとも約10、好ましくは少なくとも約15、最も好ましくは少なくとも約18である。ポリエーテルポリオールは、典型的には、約300またはそれ未満、好ましくは約200またはそれ未満、最も好ましくは約100またはそれ未満のOH価も有する。好適なポリエーテルポリオールは、これらの上限値および下限値（両値を含む）の任意組合せの範囲内のOH価も有し得る。好適なポリエーテルポリオールの（数平均）分子量は、典型的には、約400より大、好ましくは少なくとも約2,000、最も好ましくは少なくとも約4,000である。ポリエーテルポリオールは、典型的には、15,000またはそれ未満、より好ましくは約12,000またはそれ未満、最も好ましくは9,000またはそれ未満の（数平均）分子量を有する。好適なポリエーテルポリオールは、これらの上限値および下限値（両値を含む）の任意組合せの範囲内の（数平均）分子量も有し得る。

30

【0029】

これらのポリエーテルポリオールは、約2~約15、好ましくは約3~約10、最も好ましくは約4~約8の官能価；約10~300、好ましくは約15~約200、最も好ましくは約18~約100のOH価；および、400~約15,000、好ましくは約2,000~12,000、最も好ましくは約4,000~9,000の（数平均）分子量も有し得る。

40

【0030】

そのようなポリエーテルポリオールの例は既知であり、米国特許出願公開第20060025558号、特に段落[0104]~[0108]に詳しく記載されており、その開示は参照により本明細書に組み入れられる。

50

【0031】

アロファネート変性ジイソシアネート(a)とポリエーテルポリオール(b)との反応は、所望により、(c)1つまたはそれ以上のウレタン触媒の存在下で行われる。触媒の存在は、必ずしも必要ではなく、一般に、アロファネート変性ジイソシアネート(a)の生成に使用されるジイソシアネートの組成に依存する。実際に、ウレタン反応を促進するのに適していることが知られている触媒を、本発明における成分(c)として使用することができる。使用し得る好適な触媒の例は、ビスマス含有触媒、例えばCosan Chemical Co.から入手可能なCOSCAT 83、第三級アミン、例えば、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン(DABCO)、二環式アミジン、例えば1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンダカ-7-エン(DBU)、ならびに有機金属触媒、例えば、オクタン酸第一錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプチドなどである。他の好適な触媒は、米国特許第5233009号に開示されており、その開示は参考により本明細書に組み入れられる。

10

【0032】

エチレン性不飽和マクロマーの製造法において、アロファネート変性ジイソシアネート成分(a)を、典型的には、約25～約150の温度で約1～約10時間にわたって、所望によりウレタン触媒の存在下に、ポリエーテルポリオール(b)と反応させる。この反応を、約60～約100の温度で、約2～約7時間行うのが好ましい。

20

【0033】

予備形成安定剤の製造法によれば、上記のエチレン性不飽和マクロマーを、少なくとも1つのラジカル重合開始剤および所望により液体希釈剤および所望により連鎖移動剤の存在下で、少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーとラジカル重合させる。

20

【0034】

本発明による予備形成安定剤およびその製造法に関して、(a)アロファネート変性ジイソシアネートを、(1)ジフェニルメタンジイソシアネートまたはその異性体混合物、トルエンジイソシアネートまたはその異性体混合物から成る群から選択されるジイソシアネート、および(2)2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートおよびシンナミルアルコールから成る群から選択されるエチレン不飽和アルコール化合物、から生成するのが好ましい。

30

【0035】

本発明の予備形成安定剤に好適なエチレン性不飽和モノマー(B)は、例えば、以下の化合物である：脂肪族共役ジエン、例えば、ブタジエンおよびイソブレン；モノビニリデン芳香族モノマー、例えば、スチレン、-メチルスチレン、(t-ブチル)スチレン、クロロスチレン、シアノスチレンおよびプロモスチレン；，-エチレン性不飽和カルボン酸およびそのエステル、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブチルアクリレート、イタコン酸、無水マレイン酸など；，-エチレン性不飽和ニトリルおよびアミド、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-(ジメチルアミノメチル)アクリルアミドなど；ビニルエステル、例えばビニルアセテート；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルおよびビニリデンハライド、ならびに上記のモノマーをダクトまたは反応性モノマーと共に重合し得る種々の他のエチレン性不飽和物質。上記モノマーの2つまたはそれ以上の混合物も、予備形成安定剤の製造に使用するのに好適であることが理解される。上記モノマーの中で、モノビニリデン芳香族モノマー、特にスチレン、およびエチレン性不飽和ニトリル、特にアクリロニトリルが好ましい。

40

【0036】

モノマーの混合物を使用する場合、2つのモノマーの混合物を使用するのが好ましい。これらのモノマーは、典型的には、重量比80:20(スチレン:アクリロニトリル)～40:60(S:AN)、好ましくは75:25(S:AN)～50:50(S:AN)で使用される。

40

【0037】

本発明のこの態様に好適なラジカル重合開始剤(C)は、例えば、アルキルおよびアリ-

50

ルヒドロパーオキシドの両方を包含するパーオキシド、パースルフェート、パーボレート、パーカーボネート、アゾ化合物などである。いくつかの特定の例は、過酸化水素、ジ(t-ブチル)-パーオキシド、t-ブチルパーオキシジエチルアセテート、t-ブチルパーオクトエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ3,5,5,-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーエンゾエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-アミルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ラウロイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)のような触媒である。

【0038】

好適な触媒濃度は、成分の全重量(即ち、マクロマー、エチレン性不飽和モノマー、ラジカル重合開始剤、および任意に液体希釈剤および/または連鎖移動剤の合計重量100wt%)に基づいて、約0.01~約2wt%、好ましくは約0.05~1wt%、最も好ましくは0.05~0.3wt%である。

【0039】

本発明の予備形成安定剤に好適な希釈剤(D)は、例えば、モノオール(即ち、モノヒドロキシアルコール)、ポリオール、炭化水素、エーテルなどの化合物、およびそれらの混合物である。好適なモノオールは、少なくとも1個の炭素原子を含有するあらゆるアルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノールなど、およびそれらの混合物である。好ましいモノオールは、イソプロパノールである。

【0040】

好適なポリオールは、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、トリオールおよび高官能価ポリオールを含んで成る。そのようなポリオールは、ポリ(オキシプロピレン-オキシエチレン)ポリオールを包含するが、望ましくは、オキシエチレン分は全体の約50%未満、好ましくは約20%未満である。エチレンオキシドを、任意の方法で、ポリマー鎖に組み込むことができる。言い換えれば、エチレンオキシドを、内部ブロックにまたは末端ブロックとして組み込むか、あるいはポリマー鎖にランダムに分布させてよい。ポリオールは、種々の量の非誘導不飽和を含有し得ることは、当分野において周知である。本発明の好ましいポリオールは、DMC触媒を使用して生成されるポリオールである。これらのポリオールは、ASTM D2849-69を使用して測定される典型的には0.02meq/gまたはそれ未満の低不飽和を有する。不飽和の程度は、本発明によるポリマーポリオールの生成に、不利な作用をしない。

【0041】

本発明の目的に關して、有用なポリオールは、約400またはそれ以上の数平均分子量を有すべきであり、本明細書において使用される数平均分子量は、理論上のヒドロキシル価誘導値である。実際の数平均分子量は、実際の分子官能価が開始官能価または理論官能価より低い程度に依存して幾分低くてよい。

【0042】

使用されるポリオールは、広範囲に変化するヒドロキシル価を有し得る。一般に、本発明に使用されるポリオールのヒドロキシル価は、約20またはそれ以下~約280またはそれ以上で変化し得る。ヒドロキシル価は、ポリオール1gから生成される完全フタル化誘導体の完全加水分解に必要とされる水酸化カリウムのmg数として定義される。ヒドロキシル価は下記の式によつても定義し得る:

$$OH = (56.1 \times 1000 \times f) / m.w.$$

[式中、

OH = ポリオールのヒドロキシル価;

f = 官能価、即ち、ポリオール1分子当たりのヒドロキシル基の平均数; および

m.w. = ポリオールの分子量]

【0043】

10

20

30

40

50

使用される正確なポリオールは、製造されるポリウレタン製品の最終用途に依存する。ポリオールの分子量は、ポリオールから生成されたポリマー・ポリオールをポリウレタンに変換する場合に軟質または半軟質フォームまたはエラストマーを生じるように、適切に選択される。ポリオールは、半軟質フォームについては約50～約150、軟質フォームについては約30～約70のヒドロキシル値を有するのが好ましい。そのような範囲は、限定的なものではなく、上記ポリオール共反応物の多くの可能な組合せを例示するものにすぎない。

【0044】

本発明における希釈剤として好適な他の種類のポリオールは既知であり、米国特許出願公開第20060025558号、特に段落[0141]～[0145]に開示されており、その開示は参考により本明細書に組み入れられる。

10

【0045】

本発明における希釈剤として使用される好ましいポリオール成分は、典型的には、4個またはそれ以上のヒドロキシル基を有する好適な出発物質（例えば、ペンタエリトリトル、ソルビトル、ソルビトルのジエーテル、マンニトル、マンニトルのジエーテル、アラビトル、アラビトルのジエーテル、スクロース、ポリビニルアルコールまたはグリシドールのオリゴマー、それらの混合物など）のアルキレンオキシドアダクトを包含する。

【0046】

モノオールとポリオールとの混合物を予備形成安定剤の希釈剤として使用する場合、ポリオールは非主要量の希釈剤のみを含むのが好ましく、モノオールは主要量を占める。一般に、ポリオールは、希釈剤の30wt%未満、好ましくは約20wt%未満、最も好ましくは約15wt%未満を構成する。希釈剤に存在するポリオール成分の量は、予備形成安定剤にゲル化が生じる濃度より低い。

20

【0047】

一般に、希釈剤の量は、PFS（予備形成安定剤）100wt%を基準にして40wt%を超える。

【0048】

連鎖移動剤(E)も、本発明の予備形成安定剤中、および予備形成安定剤の製造法時に存在してよい。本発明のこの態様に好適な連鎖移動剤は、例えば、イソプロパノール、エタノール、tert-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、塩化メチレンである。連鎖移動剤は、一般に、分子量調節剤とも呼ばれる。これらの化合物は、共重合体の分子量を制御するのに好都合な量で使用される。

30

【0049】

予備形成安定剤の好適な製造法は、例えば、米国特許第4148840号、第4242249号、第4954561号、第4745153号、第5494957号、第5990185号、第6455603号、第4327005号、第4334049号、第4997857号、第5196476号、第5268418号、第5854386号、第5990232号、第6013731号、第5554662号、第5594066号、第5814699号および第5854358号に開示されている既知の方法に類似しており、それらの開示は参考により本明細書に組み入れられる。一般に、予備形成安定剤の製造法は、ポリマー・ポリオールの製造法に類似している。温度範囲は限定されず、約80～約150またはそれ以上、好ましくは約115～約125程度で変化し得る。触媒および温度は、連続流反応器については反応器における滞留時間(hold-up time)、または半回分反応器については供給時間に関して、触媒が適切な分解速度を有するようを選択すべきである。

40

【0050】

この方法に使用される混合条件は、逆混合反応器（例えば、攪拌フラスコまたは攪拌オートクレーブ）を使用することによって得られる。この種の反応器は、反応混合物を比較的均一に維持し、それによって、全てのモノマーを反応器の初めに添加する管形反応器で生じるような局所的に高いモノマー/マクロマー比を防止する。

【0051】

予備形成安定剤の製造に選択される条件の組合せは、ポリマー・ポリオール組成物の製造

50

において最終性能に不利に作用し得る架橋またはゲル形成を、予備形成安定剤において生じるべきではない。低すぎる希釈剤濃度、高すぎる先駆物質および／またはモノマー濃度、高すぎる触媒濃度、長すぎる反応時間、および先駆物質における多すぎる不飽和の組合せは、架橋またはゲル化により、有効でない予備形成安定剤を生じ得る。

【0052】

本発明における予備形成安定剤の特に好ましい製造法は、例えば、米国特許第5196476号および米国特許第6013731号に開示されており、それらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。好ましい希釈剤および相対濃度、エチレン性不飽和モノマーおよび相対濃度、ラジカル開始剤および相対濃度、ならびに工程条件は、米国特許第5196476号および米国特許第6013731号に開示されている。当然、本発明のエチレン性不飽和マクロマーはこれらの文献に記載されているマクロマーと異なり、従って、構造的に異なる予備形成安定剤を生じる。

10

【0053】

本発明のポリマー・ポリオール（即ち、安定分散物）は、基剤ポリオール、上記の予備形成安定剤、および1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーの、少なくとも1つのラジカル開始剤および任意に連鎖移動剤の存在下における、ラジカル重合生成物を含んで成り、ポリマー・ポリオール（即ち、安定分散物）の製造法は、これらの成分をラジカル重合させることを含んで成る。得られるポリマー・ポリオールは、高固体分、即ち、得られたポリマー・ポリオールの総重量を基準にして30～60wt%の固体分を示す。ポリマー・ポリオールの固体分は40～50wt%であるのが好ましい。これらのポリマー・ポリオールは、低い粘度、即ち、2000～10,000cSt、好ましくは4,000～7,000cSt；優れた濾過性も示し、好ましくは白色である。

20

【0054】

本発明のこの態様に好適な基剤ポリオールは、例えば、ポリエーテルポリオールなどの基剤ポリオールである。好適なポリエーテルポリオールは、好ましくは少なくとも約1、より好ましくは少なくとも約3の官能価を有する。好適なポリエーテルポリオールの官能価は、約10またはそれ未満、好ましくは約6またはそれ未満、最も好ましくは約3またはそれ未満である。好適なポリエーテルポリオールは、これらの上限値および下限値（両値を含む）の任意の組合せの範囲の官能価も有し得る。好適なポリエーテルポリオールのOH価は、少なくとも約10、好ましくは少なくとも約20、最も好ましくは少なくとも約30である。ポリエーテルオリオールは、典型的には、約1900またはそれ未満、好ましくは約800またはそれ未満、最も好ましくは約90またはそれ未満のOH価を有する。好適なポリエーテルポリオールは、これらの上限値および下限値（両値を含む）の任意の組合せの範囲のOH価も有し得る。好適なポリエーテルポリオールの当量は、一般に、約30より大、好ましくは少なくとも約500、最も好ましくは少なくとも約1000である。好適なポリエーテルポリオールは、これらの上限値および下限値（両値を含む）の任意の組合せの範囲の（数平均）分子量も有し得る。

30

【0055】

これらのポリエーテルポリオールは、官能価約1～約10、好ましくは約2～約6、最も好ましくは約2～約3；OH価約10～1900、好ましくは約20～約800、最も好ましくは約30～約90；当量30より大～約900、好ましくは100～2000、最も好ましくは約500～1800も有し得る。

40

【0056】

ポリエーテルポリオールとして本発明に使用されるそのような化合物の例は既知であり、米国特許出願公開第20060025558号、特に段落[0158]～[0162]に開示されており、その開示は参照により本明細書に組み入れられる。

【0057】

本発明のこの態様に好適な予備形成安定剤は、上記の予備形成安定剤を包含する。

【0058】

本発明のポリマー・ポリオールおよびその製造法に好適なエチレン性不飽和モノマーは、

50

予備形成安定剤の製造に関して先に記載したエチレン性不飽和モノマーを包含する。他の好適なモノマーは例えば以下の化合物を包含する：脂肪族共役ジエン、例えば、ブタジエンおよびイソブレン；モノビニリデン芳香族モノマー、例えば、スチレン、-メチルスチレン、(t-ブチル)スチレン、クロロスチレン、シアノスチレンおよびプロモスチレン；，-エチレン性不飽和カルボン酸およびそのエステル、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブチルアクリレート、イタコン酸、無水マレイン酸など；，-エチレン性不飽和ニトリルおよびアミド、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-(ジメチルアミノメチル)アクリルアミドなど；ビニルエステル、例えばビニルアセテート；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルおよびビニリデンハライド、ならびに上記のモノマー-アダクトまたは反応性モノマーと共に重合し得る種々の他のエチレン性不飽和物質。上記モノマーの2つまたはそれ以上の混合物も、ポリマー-ポリオールの製造に使用するのに好適であることが理解される。上記モノマーの中で、モノビニリデン芳香族モノマー、特にスチレン、およびエチレン性不飽和ニトリル、特にアクリロニトリルが好ましい。本発明のこの態様によれば、これらのエチレン性不飽和モノマーは、スチレンおよびその誘導体、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニリデンクロリドを包含し、スチレンおよびアクリロニトリルが特に好ましいモノマーである。

10

【0059】

スチレンおよびアクリロニトリルを、スチレン/アクリロニトリル(S:AN)の重量比が約80:20~30:70、より好ましくは約75:25~50:50であるのに十分な量で使用するのが好ましい。これらの比率は、ポリマー-ポリオールが本発明のエチレン性不飽和マクロマーを含んで成るか、本発明の予備形成安定剤を含んで成るかに關係なく、ポリマー-ポリオールおよびその製造法に好適である。

20

【0060】

概して、上記の予備形成安定剤を含んで成るポリマー-ポリオールに存在するエチレン性不飽和モノマーの量は、ポリマー-ポリオール100wt%を基準にして少なくとも約30wt%である。固形分は約35~約70wt%であるのが好ましく、より好ましくは約35~約60wt%、最も好ましくは約40~約50wt%である。概して、上記の本発明エチレン的不飽和マクロマーを含んで成るポリマー-ポリオールに存在するエチレン的不飽和モノマーの量は、ポリマー-ポリオール100wt%を基準にして少なくとも約20wt%である。固形分は約20~約50wt%であるのが好ましい。

30

【0061】

好適なラジカル開始剤は、予備形成安定剤の製造に関して先に記載したラジカル開始剤を包含する。有用な開始剤の例は、安定剤の製造に使用される温度範囲内で十分な半減期を有する触媒であり、即ち、半減期は任意の所定時間において反応器における滞留時間の約25%またはそれ以下であるべきである。本発明のこの部分に好ましい開始剤は、以下の化合物を包含する：アシルパーオキシド、例えば、ジデカノイルパーオキシドおよびジラウロイルパーオキシド、アルキルパーオキシド、例えば、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオクトエート、2,5-ジメチル-ヘキサン-2,5-ジ-パー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートおよび1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、およびアゾ触媒、例えば、アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-メトキシルブチロニトリル)、およびそれらの混合物。最も好ましいのは、上記のアシルパーオキシドおよびアゾ触媒である。特に好ましい開始剤は、アゾビス(イソブチロニトリル)を含んで成る。

40

【0062】

本発明に使用される開始剤の量は、限定的ではなく、広範囲で変化し得る。一般に、開始剤の量は、最終ポリマー-ポリオール100wt%を基準にして約0.01~2wt%である。触媒濃度の増加はモノマー変換をある時点まで増加させるが、これを過ぎると、さらなる増加は変

50

換の実質的増加を生じない。選択される特定の触媒濃度は、通常、コストを含むあらゆる要素を考慮した最適値である。

【0063】

本発明に好適な連鎖移動剤は、例えば、イソプロパノール、エタノール、tert-ブタノール、トルエン、エチルベンゼン、トリエチルアミン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、塩化メチレンである。連鎖移動剤は、一般に、分子量調節剤とも呼ばれる。これらの化合物は、共重合体の分子量を制御するのに好都合な量で使用される。

【0064】

本発明の予備形成安定剤を含んで成るポリマー・ポリオールは、例えば、米国特許第4148840号、第4242249号、第4954561号、第4745153号、第5494957号、第5990185号、第6455603号、第4327005号、第4334049号、第4997857号、第5196476号、第5268418号、第5854386号、第5990232号、第6013731号、第5554662号、第5594066号、第5814699号および第5854358号に開示されている方法を使用して製造され、これら特許の開示は参照により本明細書に組み入れられる。これら特許に開示されているように、低いモノマー/ポリオール比を、工程中、反応混合物全体に維持する。これは、モノマーからポリマーへの迅速変換を生じる条件を使用することによって達成する。実際に、半回分および連続操作の場合は、温度および混合条件を制御することによって、半回分操作の場合は、さらに、モノマーをポリオールにゆっくり添加することによって、低いモノマー/ポリオール比が維持される。

10

【0065】

(I)基剤ポリオール、(II)本明細書に開示されるエチレン性不飽和マクロマー、および(III)少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの、(IV)少なくとも1つのラジカル重合開始剤および(V)連鎖移動剤の存在下での、ラジカル重合生成物を含んで成る本発明のポリマー・ポリオールの種々の成分は、本発明の予備形成安定剤を含んで成るポリマー・ポリオールに関して先に記載した成分を包含する。当然、これらのポリマー・ポリオールは、予備形成安定剤および予備形成安定剤製造法における反応物として先に記載したエチレン性不飽和マクロマーを使用して、予備形成安定剤ではなくポリマー・ポリオールを製造する。残りの成分、それらの相対量および/または比率は、特に記載がなければ、先に記載したとおりである。

20

【0066】

予備形成安定剤に関して先に記載したマクロマーに対応する1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和マクロマーを含んで成るこれらのポリマー・ポリオールは、例えば、米国特許第3875258号、第3931092号、第3950317号、第3953393号、第4014846号、第4093573号、第4372005号、第4334049号、第4454255号、第4458038号、第4689354号、第4690956号、Re 29014、第4305861号、第5093412号、第5254667号、第6172164号、およびRe 33291、ならびに米国特許第4524157号、第4539340号、Re 28715およびRe 29118に開示されている方法を使用して製造され、これらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。

30

【0067】

エチレン性不飽和マクロマーを含んで成るポリマー・ポリオールの特に好ましい態様において、本明細書に開示され特許請求されるエチレン性不飽和マクロマーを、ポリマー・ポリオールおよびその製造法におけるエチレン性不飽和マクロマーとして使用するのが好ましい。

40

【0068】

温度範囲は限定されないが、約100 ~ 約140 またはそれ以上で変化してよく、好ましい範囲は115 ~ 125 である。本明細書に記載されるように、触媒および温度は、触媒が連続流反応器については反応器における滞留時間(hold-up time)、または半回分反応器については供給時間に関して、触媒が適切な分解速度を有するように選択すべきである。

【0069】

使用される混合条件は、逆混合器(例えば、攪拌フラスコまたは攪拌オートクレーブ)を使用して得られる条件である。この種の反応器は、反応混合物を比較的均一に維持し、

50

それによって、特定の管形反応器（例えば、全てのモノマーを第一段階に添加して操作される場合の「Marco」反応器の第一段階）において生じるなどの局的に高いモノマー／ポリオール比を防止する。

【0070】

本発明のこの態様に関して、米国特許第5196476号および第6013731号に開示されている方法を使用するのが好ましく、なぜなら、それらの方法は、広い範囲のモノマー組成およびポリマー分を有するポリマー・ポリオール、およびそれ以外の方法では製造できない必要な安定性を有するポリマー・ポリオールの製造を可能にするからである。しかし、米国特許第5916476号および第6013731号（それらの開示は参照により本明細書に組み入れられる）に開示されている方法が必要かどうかは、工程パラメーターが、これらの方法のどちらも使用せずに十分なポリマー・ポリオールを製造できる工程パラメーターであるかどうかに依存する。

10

【0071】

ポリマー粒子（個々の粒子、または個々の粒子の凝集物）が、比較的小さく、好ましい態様において全て実質的に約1～3ミクロン未満である分散物を、本発明のポリマー・ポリオールは含んで成る。しかし、スチレンの高含有量を使用する場合、粒子は大きくなる傾向があるが、得られるポリマー・ポリオールは、特に最終用途ができる限り少ないスコーチを必要とする場合に、より有用である。好ましい態様において、実質的に全ての生成物（即ち、約99%またはそれ以上）が、実施例に関して記載される濾過障害（濾過性）試験に使用されるフィルターを通過する。これは、ポリウレタン生成物の大量生産に現在使用されているあらゆるタイプの比較的高性能の機械系（どのような有意量の比較的大きい粒子も許容しないフィルターの使用を必要とする衝突型混合を使用する機械系を包含する）において、ポリマー・ポリオール生成物を都合よく処理できるようにする。生成物の約50%がフィルターを通過する場合、それほど精密でない用途に適合する。約20%またはそれ以下しかフィルターを通過しない生成物も、いくつかの用途において有用であり得る。従って、本発明のポリマー・ポリオールは、20%のみがフィルターを通過する生成物、好ましくは少なくとも50%、最も好ましくは実質的に全てがフィルターを通過する生成物であるのが望ましい。

20

【0072】

濾過障害試験は、ポリマー・ポリオール安定性の過酷試験であり、従って、十分な濾過障害特性が確かに好ましいが、種々の用途のため工業的に安定なポリマー・ポリオールは、それらの粘度および遠心分離可能な固形分レベルによって十分に規定し得る（この試験は、実施例に関しても記載している）。即ち、粘度が25 において約7,000cSt以下であり、遠心分離可能な固形分が約10%未満、好ましくは5%未満である限り、ポリマー・ポリオールは安定であるとみなされる。

30

【0073】

本発明によれば、所望の安定化が、所望の濾過障害、遠心分離可能な固形分レベルおよび粘度を生じることを保証するのに十分な量で、安定剤が存在する。これに関して、予備形成安定剤の量は、一般に、総供給量を基準にして約1～約20wt%（好ましくは約1～約10wt%）である。当業者に既知であり理解されるように、種々の要素、例えば、ラジカル開始剤、固形分、S:ANの重量比、工程条件などが、予備形成安定剤の最適量に影響を与える。

40

【0074】

ポリマー・ポリオールを含んで成るポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォーム、およびそれらの製造法も本発明の一部である。これらのポリウレタンに好適なポリマー・ポリオールは、エチレン性不飽和マクロマーから直接的に製造されたポリマー・ポリオール、またはエチレン性不飽和マクロマーに基づく予備形成安定剤から製造されたポリマー・ポリオールであってよい。これらのポリウレタンは、ポリイソシアネート成分またはそのプレポリマーと、本発明のポリマー・ポリオールを含んで成るイソシアネート反応性成分との反応生成物を含んで成る。これらのポリウレタンの製造法は、ポリイソシアネート成分または

50

そのプレポリマーを、本発明のポリマーポリオールを含んで成るイソシアネート反応性成分と反応させることを含んで成る。

【0075】

ポリエーテルポリマーポリオールの製造における安定剤としての使用に加えて、本発明の反応性不飽和含有安定剤は、他の製剤、例えば、限定されないが、耐衝撃性改良剤を製造するのに使用することもでき。例えば、予備形成ビニルポリマー耐衝撃性改良剤は、反応性不飽和含有安定剤を、1つまたはそれ以上の上記のような重合可能ビニルモノマー、ならびに多不飽和モノマー、例えばブタンジエンなどと反応させることによって製造し得る。重合は、好適な溶媒中の溶液において、または水性系における通常または逆エマルジョンにおいて行ってよい。反応性不飽和含有安定剤は、アクリル酸などのモノマーと共に重合させることによって、セメント添加剤用の安定剤として使用することもできる。安定剤は、放射線硬化被覆剤における反応物としても機能し得る。

10

【0076】

本明細書において使用される用語「ポリオール供給量」は、ポリマーポリオールに存在するか、またはポリマーポリオールの製造法に存在する基剤ポリオール供給物の量を意味する。

【0077】

本明細書において使用される用語「総供給量」は、種々の各生成物（即ち、予備形成安定剤、ポリマーポリオールなど）に存在し、かつ／または種々の各生成物の製造法に存在する成分の合計量を意味する。

20

【0078】

本明細書において使用される全ての数値範囲、量、数値およびパーセント、例えば、材料の量、反応の時間および温度、量の比率、分子量の値、および明細書の以下の部分におけるその他の値は、特に明示の規定がない限り、用語「約」が値、量または範囲と共に特に記載されていなくても、語「約」が前に置かれているものと理解される。

30

【0079】

下記の実施例は、本発明の組成物の製造および使用に関してさらに詳しく説明する。先に開示した本発明は、これらの実施例によって意図または範囲を限定するものではない。当業者は、下記の調製手順の条件および工程の既知の変型を使用して、これらの組成物を製造し得ることを容易に理解する。特に指定しなければ、全ての温度は摂氏であり、全ての部およびパーセントはそれぞれ重量部および重量%である。

30

【実施例】

【0080】

以下の成分を実施例で使用した。

ポリオールA：プロピレンオキシドとエチレンオキシドとを水酸化カリウム触媒の存在下で反応させ、精製して触媒を除去することによって生成されたグリセリン開始ポリエーテルポリオール。得られたポリオールはヒドロキシル価約36を有する。

ポリオールB：プロピレンオキシドとエチレンオキシドとを水酸化カリウム触媒の存在下で反応させ、精製して触媒を除去することによって生成されたソルビトール開始ポリエーテルポリオール。得られたポリオールはヒドロキシル価約28を有する。

40

ポリオールC：プロピレンオキシドとエチレンオキシドとを水酸化カリウム触媒の存在下で反応させ、精製して触媒を除去することによって生成されたグリセリン開始ポリエーテルポリオール。得られたポリオールはヒドロキシル価約52を有する。

【0081】

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレン性不飽和アルコール。

イソシアネートA：ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(MDI)、Bayer Materials Scienceから商業的に入手可能。

BQ：1,4-ベンゾキノン。

ZnAcAc：亜鉛アセチルアセトネート。

開始剤A：tert-ブチルパーオキシド(TBPO)

50

開始剤B：アゾビス(イソブチロニトリル)、DuPontからVAZO 64として商業的に入手可能。
。

【0082】

粘度：Cannon-Fenske粘度計を使用して粘度を測定した。
濾過障害（濾過性）：以下のように濾過性を測定する：ポリマー・ポリオールの1重量部試料（例えば200g）を、2重量（例えば400g）の無水イソプロパノールで希釈して、あらゆる粘度強制制限（viscosity-imposed limitations）を除去し、かつ、篩の固定断面積（例えば1 1/8インチ直径）に対して固定量の材料を使用し、それによって、全てのポリマー・ポリオールおよびイソプロパノール溶液が、重力によって150メッシュ篩を通過し得るようにする。150メッシュ篩は、平均メッシュ開口105ミクロンの四角のメッシュを有し、それは「Standard Tyler」150四角メッシュ篩である。1200秒以内に篩を通過する試料の量をパーセントで記録し、100%の値は、99wt%を超える試料が篩を通過したことを示す。
。

【0083】

実施例1：反応性不飽和を含有するアロファネート変性イソシアネート
HEMA（480g）を、イソシアネートA（3000g）および1,4-ベンゾキノン（2.4g）の混合物に、60℃で窒素下に添加した。溶液を60℃で75分間加熱した。次に、ZnAcAc（0.5g）を添加し、反応溶液を90℃で75分間加熱した。60℃に冷却した後、塩化ベンゾイル（1.0g）を添加して、NCO基含有量約20.0%を有する貯蔵安定性黄色液体を得た。

【0084】

実施例2：マクロマーA
ポリオールA（3500g）およびBQ（1.8g）を、窒素下、5Lのフラスコに入れた。実施例1のアロファネート変性イソシアネート（157g）を添加漏斗で添加し、温度を70℃未満に維持した。混合物を70℃で2時間攪拌して、OH価約26.7を有する液体黄色生成物を得た。

【0085】

実施例3：マクロマーB
ポリオールB（3500g）およびBQ（1.1g）を、窒素下、5Lのフラスコに入れた。実施例1のアロファネート変性イソシアネート（94g）を添加漏斗で添加し、温度を70℃未満に維持した。混合物を70℃で2時間攪拌して、OH価約21.7を有する淡黄色生成物を得た。

【0086】

予備形成安定剤（PFS）配合物：
これは、マクロマーAおよびBから、それぞれPFS AおよびBを得る予備形成安定剤（PFS）の一般的製造法である。インペラーより4つのバッフルを取付けた連続攪拌タンク形反応器（CSTR）（第一段階）およびピストン型反応器（第二段階）を有して成る2段階反応系において、各予備形成安定剤を調製した。各反応器における滞留時間は、約60分であった。反応物を、供給タンクから、インラインスタティックミキサー（in-line static mixer）を通って反応器に連続的に送り込み、次に、供給管を通って反応器に送り込み、それを十分に混合した。反応混合物の温度を 120 ± 1 ℃に制御した。各段階における圧力を65psigに制御するように設計された圧力調整機によって、第二段階反応器からの生成物を連続的に溢流させた。次に、予備形成安定剤を、冷却器を通って収集器に送った。予備形成安定剤に使用した配合を表1に示す。

【0087】

【表1】

予備形成安定剤配合物

予備形成安定剤	PFS A	PFS B
希釈剤の種類	イソプロパノール	イソプロパノール
供給物中の希釈剤濃度 (wt%)	60.0	60.0
供給物中のマクロマーA濃度 (wt%)	24.0	
供給物中のマクロマーB濃度 (wt%)		24.0
供給物中のモノマー濃度 (wt%)	15.9	15.9
供給物中のスチレン/アクリロニトリル比 (wt%)	50/50	50/50
開始剤A濃度 (wt%)	0.1	0.1

10

20

30

40

【0088】

ポリマー・ポリオール (PMPO) 配合物：

この系列の実施例は、それぞれマクロマーAおよびBから製造されるポリマー・ポリオールの製造法に関する。インペラーおよび4つのバッフルを取り付けた連続攪拌タンク形反応器 (CSTR) (第一段階) およびピストン型反応器 (第二段階) を有して成る2段階反応系において、各ポリマー・ポリオールを調製した。各反応器における滞留時間は約60分であった。反応物を、供給タンクからインラインスタティックミキサーを通して、次に供給管を通して反応器に連続的に送り込み、それを十分に混合した。反応混合物の温度を 115 ± 1 に制御した。各段階における圧力を45psigに制御するように設計された圧力調整機によって、第二段階反応器からの生成物を連続的に溢流させた。次に、ポリマー・ポリオールを、冷却器を通して収集器に送った。粗生成物を真空ストリッピングして揮発分を除去した。生成物におけるwt%総ポリオールを、ストリッピング前の粗ポリマー・ポリオールにおいて測定したモノマー濃度から算出した。実験に使用したパラメーターを表2に示す。

【0089】

【表2】

実施例	4	5	6	7
製造条件：				
供給物中の開始剤B (wt%)	0.32	0.32	0.32	0.32
基剤ポリオール	A	A	A	C
供給物中の基剤ポリオール (wt%)	52	52	51	45
予備形成安定剤	A	B	B	B
マクロマー	A	B	B	B
供給物中のマクロマー (wt%)	1.7	1.7	2.0	2.0
供給物中のイソプロパノール (wt%)	4.7	4.7	5.0	5.0
供給物中のモノマー (wt%)	40	40	40	47
150メッシュ濾過、%	100	100	100	100
生成物特性：				
総ポリマー (ストリッピング生成物) (wt%)	43	43	43	49
粘度 (cSt)	5294	4924	4904	5406

【0090】

本発明を例示目的で先に詳しく記載したが、そのような詳細は例示目的にすぎず、請求の範囲によって限定される以外は、本発明の意図および範囲を逸脱せずに、当業者によってそれに変更を加え得るものと理解される。

フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 リック・エル・アドキンズ

アメリカ合衆国 25526 ウエストバージニア州ハリケーン、グレイドウッド・レイン 100 番

F ターム(参考) 4J034 BA08 CA02 CA03 CA11 CB05 DA01 DC06 DG01 FB01 FC05

FD01 FD03 HA07 HB06 HC03 HC12 HC46 JA02 KC08 KD08

RA19

4J127 AA01 AA02 AA03 AA06 BB041 BB081 BB221 BC061 BC151 BD441

BD471 BE24Y BE241 BF13X BF131 BF22X BF221 BF27X BF271 BF63Y

BF631 BG05Y BG051 BG10Y BG101 BG12X BG121 BG14X BG141 BG17Y

BG171 BG22Y BG221 BG27Y BG271 BG28Y BG281 CA02 CB061 CB172

FA00 FA01

【外国語明細書】

ALLOPHANATE-MODIFIED STABILIZERS AND THE POLYMER POLYOLS PREPARED FROM THESE STABILIZERS

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to ethylenically unsaturated macromers prepared from allophanate-modified isocyanates which contain reactive unsaturation, pre-formed stabilizers prepared from these novel ethylenic unsaturated macromers, polymer polyols prepared from the macromers and the pre-formed stabilizers, and processes for the preparation of these compositions.

Allophanate-modified diphenylmethane diisocyanates and prepolymers thereof are known and described in, for example, U.S. Patents 5,319,053, 5,319,054, 5,440,003, 5,663,272 and 5,686,042. U.S. Patent 5,319,053 discloses a process for preparing stable liquid allophanate-modified MDI isocyanates and prepolymers of these allophanate-modified MDI isocyanates. This process comprises reacting a specific MDI isomer composition with an aliphatic alcohol containing between 1 and 36 carbon atoms to give an allophanate-modified MDI having an NCO group content of 12 to 32.5%.

Various allophanate-modified MDI's, prepolymers and other modifications thereof, and processes for their preparation, and which can be used in various end uses such as, for example, footwear and flexible foams, as is known and described in, for example, U.S. Patents 5,567,793, 5,663,272, 5,686,042, 5,821,275, 5,874,485 and 6,271,279 and in EP 641,812.

A number of methods for inducing reactive unsaturation into a polyol, thereby forming a macromer, are known in the art. U.S. Patent 6,013,731 teaches several techniques, including reaction of a polyol with unsaturated isocyanates (such as isocyanatoethylmethacrylate (IEM) or α,α -dimethyl metaisopropenyl benzylisocyanate (i.e. TMI)), or reaction of a polyol with maleic acid or maleic anhydride, followed by

isomerization of the maleate bond to the more reactive fumarate bond. A macromer prepared by transesterification of a vinylalkoxy silane with a polyol has been disclosed in EP 0,162,589.

A pre-formed stabilizer is defined as an intermediate obtained by reacting a macromer containing reactive unsaturation (e.g. acrylate, methacrylate, maleate, etc.) with monomers (e.g. acrylonitrile, styrene, methyl methacrylate, etc.), optionally in a diluent or a solvent (e.g. methanol, isopropanol, toluene, ethylbenzene, polyether polyols, etc.) to give a co-polymer (dispersion having e.g. a low solids content (e.g. <20%), or soluble grafts, etc.).

A pre-formed stabilizer (PFS) is particularly useful for preparing a polymer polyol having a lower viscosity at a high solids content. In the pre-formed stabilizer processes, a macromer is reacted with monomers to form a co-polymer composed of macromer and monomers. These co-polymers comprising a macromer and monomers are commonly referred to as pre-formed stabilizers (PFS). Reaction conditions may be controlled such that a portion of the co-polymer precipitates from solution to form a solid. In many applications, a dispersion having a low solids content (e.g., 3 to 15% by weight) is obtained. Preferably, the reaction conditions are controlled such that the particle size is small, thereby enabling the particles to function as "seeds" in the polymer polyol reaction.

Pre-formed stabilizers of U.S. Patent 5,196,476 are prepared by polymerizing a macromer and one or more ethylenically unsaturated monomers in the presence of a free-radical polymerization initiator and a liquid diluent in which the pre-formed stabilizer is essentially insoluble. EP 0,786,480 discloses a process for the preparation of a pre-formed stabilizer by polymerizing, in the presence of a free-radical initiator, from 5 to 40% by weight of one or more ethylenically unsaturated monomers in the presence of a liquid polyol comprising at least 30% by weight (based on the total weight of the polyol) of a coupled polyol which may contain

induced unsaturation. These pre-formed stabilizers can be used to prepare polymer polyols which are stable and have a narrow particle size distribution. The coupled polyol is necessary to achieve a small particle size in the pre-formed stabilizer, which preferably ranges from 0.1 to 0.7 micron. U.S. Patents 6,013,731 and 5,990,185 also disclose pre-formed stabilizer compositions comprising the reaction product of a polyol, a macromer, at least one ethylenically unsaturated monomer, and a free radical polymerization initiator.

Large, bulky molecules are known to be effective macromers because less material can be used to sterically stabilize the particles. See, for example, EP 0786480. Generally, this is due to the fact that a highly branched polymer has a considerably larger excluded volume than a linear molecule (such as, e.g., a monol), and therefore less of the branched polymer is required. U.S. Patent 5,196,476 discloses that functionalities of 2 and higher, and preferably 3 and higher, are suitable to prepare macromers. EP 0,162,589 and U.S. Patent 5,990,185 describe a macromer, and polymer polyols prepared therefrom, wherein the macromer is prepared by transesterification of a vinyl alkoxy silane with a polyol. Coupling multi-functional polyols with polyisocyanates is also known and described in the field of polymer polyols as a suitable means to increase the molecular weight of the macromer. EP 0786480 discloses a process for preparation of a pre-formed stabilizer wherein the liquid polyol comprises at least 30% coupled polyol. As described therein, a high concentration of coupled polyol is useful for obtaining particles with a small particle size in the pre-formed stabilizer (PFS) and the induction of reactive unsaturation into a coupled polyol is a useful means for incorporating coupled polyol into the particles. U.S. Patent 6,013,731 describes enhancing the stability of the dispersion by coupling high molecular weight polyols to form an even higher molecular weight product. Macromers prepared from polyols with low intrinsic unsaturation (< 0.020

meq/gram) are also described therein. This patent further discloses that such polyols have a low concentration of oxyalkylated, allylic unsaturation-containing monols, and are therefore advantageous because the high concentration of monols present in conventional polyols lowers the average functionality of the polyol.

Macromers based on multi-functional polyols and which have multiple sites of reactive unsaturation are described in U.S. Patent 5,196,476. As described therein, there is an upper limit to the concentration of unsaturation when making macromers by the maleic anhydride route. If the ratio of moles of unsaturation per mole of polyol is too high, then there is a higher probability that species will be formed which have more than one double bond per molecule. Typically, the '476 patent employs from about 0.5 to about 1.5 moles, and preferably from about 0.7 to about 1.1 moles, of the reactive unsaturated compound for each mole of the alkoxyLATED polyol adduct.

U.S. Patent 5,854,386 discloses stabilizers for polymer polyols which contain both hydroxyl-functionality and unsaturation-functionality. These are prepared by oxyalkylating an unsaturated monomer having at least one oxyalkylatable hydrogen in the presence of an effective amount of a DMC catalyst, and optionally, in the presence of a free-radical polymerization inhibitor. These stabilizers preferably correspond to mixtures containing one or more of the two formulae: $R[-(-R^2-O-)_nH]_o$ or $R-(X-\{-(R^2-O)_n-H\}_m)_o$ wherein: o is an integer between 1 and 8; n is an integer whose average value is such that the product n·o is from 10 to 500; R^2 is alkylene or substituted alkylene; X is a linking group; and R is a C_{2-30} hydrocarbon containing at least one site of ethylenic or ethylynic (acetylenic) unsaturation, optionally substituted by non-reactive groups and optionally containing interspersed heteroatoms. R may be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, arylaliphatic, heteroaromatic, etc. with the proviso

that when R is aromatic or heteroaromatic, the aromatic ring structure is substituted by at least one ethylenic or ethylynic radical-containing group.

There is a continuing need for novel macromers and novel preformed stabilizers to further advance the properties and characteristics of polymer polyols prepared from these macromers and preformed stabilizers. Although numerous macromers and preformed stabilizers are known, these have not previously been prepared from allophanate-modified diisocyanates which contain ethylenic unsaturation.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention relates to ethylenically unsaturated macromers which comprise the reaction product of (a) an allophanate-modified diisocyanate having an NCO group content of about 9% to about 48% which contains ethylenic unsaturation, with (b) a polyether polyol having an OH number of 10 to 300 and a functionality of 2 to 15, optionally, in the presence of (c) one or more urethane catalysts. The allophanate-modified diisocyanate comprises the reaction product of (1) a diisocyanate, and (2) at least one ethylenically unsaturated alcohol compound, in the presence of (3) at least one radical inhibitor which is free of NCO-reactive groups, and (4) at least one allophanate catalyst.

The present invention also relates to preformed stabilizers which comprise the free-radical polymerization product of (A) these novel ethylenically unsaturated macromers described herein, with (B) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of (C) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally, (D) a liquid diluent, and, optionally, (E) a chain transfer agent.

This invention is also directed to polymer polyols which comprise the reaction product of (I) a base polyol having a hydroxyl number of from about 10 to about 1900, a functionality of about 1 to about 10, and an equivalent weight of about 30 to about 900, (II) the novel ethylenically unsaturated macromers described herein or the preformed stabilizer

prepared from these ethylenically unsaturated macromers, and (III) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of (IV) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally, (V) a chain transfer agent.

The present invention also relates to processes for the preparation of these novel ethylenically unsaturated macromers, preformed stabilizers and polymer polyols. Another aspect of the present invention relates to foams prepared from these polymer polyols, and to a process for making these foams.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The ethylenically unsaturated macromers of the invention include those compounds which comprise the reaction product of (a) liquid, storage stable, allophanate-modified diisocyanates which are typically characterized by an NCO group content of at least about 9% NCO, and preferably of at least about 13% NCO, and more preferably of at least about 16% NCO. These liquid allophanate-modified diisocyanates are also typically characterized by an NCO group content or less than or equal to about 48% NCO, preferably less than or equal to about 38% NCO and more preferably less than or equal to about 29% NCO. The liquid modified diisocyanates may also have an NCO group content ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive. For example, the liquid diisocyanates may have an NCO group content of from about 9% by weight NCO to about 48% by weight NCO, preferably from about 13% by weight NCO to about 38% by weight NCO and more preferably from about 16% by weight NCO to about 29% by weight NCO.

In accordance with the present invention, suitable diisocyanates to be used as component (1) in the allophanate-modified diisocyanates (a) of the invention include, for example, the known monomeric diisocyanates and polyisocyanates. The various monomeric diisocyanates may be represented by the formula $R(NCO)_2$ in which R represents an organic

group obtained by removing the isocyanate groups from an organic diisocyanate having a molecular weight of about 56 to 1,000, preferably about 76 to 400. Diisocyanates preferred for the process according to the invention are those represented by the above formula in which R represents a divalent aliphatic, hydrocarbon group having 4 to 12 carbon atoms, a divalent cycloaliphatic hydrocarbon group having 6 to 13 carbon atoms, a divalent araliphatic hydrocarbon group having 7 to 20 carbon atoms or a divalent aromatic hydrocarbon group having 6 to 18 carbon atoms. Preferred monomeric diisocyanates are those wherein R represents an aromatic hydrocarbon group.

Examples of the suitable organic diisocyanates include 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,12-dodecamethylene diisocyanate, cyclohexane-1,3- and -1,4-diisocyanate, 1-isocyanato-2-isocyanatomethyl cyclopentane, 1-isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexane (isophorone diisocyanate or IPDI), bis(4-isocyanatomethylcyclohexyl) methane, 2,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 1,3- and 1,4-bis(isocyanatomethyl) cyclohexane, bis(4-isocyanato-3-methylcyclohexyl) methane, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-1,3- and/or -1,4-xylylene diisocyanate, 1-isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethyl cyclohexane, 2,4- and/or 2,6-hexahydrotoluene diisocyanate, 1,3- and/or 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate, 2,2', 2,4'- and/or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,5-diisocyanato naphthalene and mixtures thereof. Aromatic polyisocyanates containing 3 or more isocyanate groups such as 4,4',4"-triphenylmethane triisocyanate and polymethylene poly(phenylisocyanates) obtained by phosgenating aniline/formaldehyde condensates may also be used.

Suitable di- and/or polyisocyanates to be in accordance with the present invention typically have NCO group contents from about 25 to about 60%. These di- and/or polyisocyanates typically have NCO group

contents of at least about 25%, preferably at least about 30% and most preferably at least about 31%. The polyisocyanates suitable herein also typically have NCO group contents of less than or equal to 60%, preferably of less than or equal to 40% and most preferably of less than or equal to 34%. The polyisocyanates may have an NCO group content ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive, e.g., from 25 to 60%, preferably from 30 to 40% and most preferably from 31 to 34%.

Preferred diisocyanates to be used in accordance with the present invention include those based on aromatic diisocyanates such as, for example, 1,3- and/or 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate, 2,2'-, 2,4'- and/or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,5-diisocyanato naphthalene and mixtures thereof. Of these, it is more preferred to use 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate, or 2,2'-, 2,4'- and/or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate.

A preferred diisocyanate to be used as component (1) in preparing the allophanate-modified diisocyanates suitable as component comprises diphenylmethane diisocyanate in which the 2,2'-isomer is present in an amount of from 0 to 6% by weight, preferably 0 to 3% by weight, and more preferably 0 to 1% by weight; the 2,4'-isomer is present in an amount of 0 to 76% by weight, preferably 0 to 17% by weight, and more preferably 0 to 5% by weight; and the 4,4'-isomer is present in an amount of from 24 to 100% by weight, preferably 80 to 100% by weight, and more preferably 94 to 100% by weight. When mixtures of the 2,2'-isomer, the 2,4'-isomer and the 4,4'-isomer of diphenylmethane diisocyanate are used, the sum of the %'s by weight of the individual isomers totals 100% by weight of the diphenylmethane diisocyanate.

Suitable ethylenically unsaturated alcohols to be used as component (2) in the allophanate-modified diisocyanates of the present invention include, for example, compounds which contain at least one, and

preferably only one α,β -ethylenically unsaturated group and one hydroxyl group. Suitable compounds to be used as the ethylenically unsaturated alcohols include those such as, for example, hydroxyalkyl acrylates, hydroxyalkyl methacrylates, hydroxyalkoxy acrylates, hydroxyalkoxy methacrylates, hydroxyaryl acrylates, hydroxyaryl methacrylates, aromatically-substituted ethylenically unsaturated monols, isopropenyl-phenyl monols, hydroxyl nitriles, etc. Some specific examples of such compounds for component (2) herein include 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxybutyl acrylate, 2-hydroxybutyl methacrylate, 2-hydroxypentyl acrylate, 2-hydroxypentyl methacrylate, 2-hydroxyhexyl acrylate, 2-hydroxyhexyl methacrylate, 2-hydroxyoctyl acrylate, 2-hydroxyoctyl methacrylate, diethylene glycol monoacrylate, diethylene glycol monomethacrylate, dipropylene glycol monoacrylate, dipropylene glycol monomethacrylate, 4-hydroxyphenyl acrylate, 4-hydroxyphenyl methacrylate, 2-hydroxyphenyl acrylate, 2-hydroxyphenyl methacrylate, 3-hydroxyphenyl acrylate, 3-hydroxyphenyl methacrylate, cinnamyl alcohol, isopropenylphenol, isopropenylbenzyl alcohol, α,α -dimethyl-*m*-isopropenylbenzyl alcohols, 4-hydroxycrotononitrile, etc. It is preferred that these ethylenically unsaturated alcohols have a molecular weight (number average) of from about 69 to about 1500. Preferred ethylenically unsaturated alcohols to be used as component (2) herein are 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxylpropyl methacrylate, and cinnamyl alcohol.

Suitable compounds to be used as component (3), the radical inhibitor, in accordance with the present invention include, for example, any compound known to be capable of inhibiting the homopolymerization of compounds containing reactive unsaturation. Generally, such radical inhibitors include compounds which are free of groups that are capable of reacting with the NCO groups of the diisocyanate component. Some

-10-

examples suitable radical inhibitors to be used as component (3) in the present invention include 1,4-benzoquinone, phenothiazine, etc.

Suitable allophanate catalyst to be used as component (4) in accordance with the present invention include any known catalyst which is capable of promoting the allophanate reaction between a diisocyanate component and a component which contains one alcohol group. Some examples of such allophanate catalysts include, for example, zinc salts such as zinc acetylacetone (ZnAcAc), stannous octoate, zinc octoate, tetraalkylammonium compounds, such as N,N,N-trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium hydroxide, N,N,N-trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium 2-ethylhexanoate or choline 2-ethylhexanoate, etc. A preferred catalyst is zinc acetylacetone (ZnAcAc). Typically, the catalyst is present in an amount ranging from 25 to 200 ppm, based on the weight of (1) the isocyanate component.

The allophanate modified diisocyanates of the present invention are prepared in accordance with known processes and procedures. Such processes include, for example, those described in U.S. Patents 5,319,053, 5,319,054, or U.S. Published Patent Applications 20060051591, 20060052526, 20060052527, the disclosures of which are hereby incorporated by reference.

Suitable catalyst stoppers to be used in the process of the present invention include compounds such as, for example, benzoyl chloride, hydrochloric acid, di(2-ethylhexyl)phosphate, etc. Benzoyl chloride is a preferred stopper. When present, the stopper is typically added in an amount that is equal to about twice the weight of the allophanate catalyst.

The allophanate-modified diisocyanates which contain ethylenic unsaturation as described herein as component (a) of the ethylenically unsaturated macromers are not the subject of the present invention. These allophanate-modified diisocyanates which are specifically prepared from diphenylmethane diisocyanate are the subject of the commonly

-11-

assigned U.S. Application Serial Number 11/633,242, which was filed in the United States Patent and Trademark Office on December 4, 2006, i.e. the same day as the present application.

Suitable polyether polyols for component (b) which is to be reacted with the allophanate-modified diisocyanate compounds (a) to form the ethylenically unsaturated macromers include those having a functionality of at least about 2, preferably at least about 3, and more preferably at least about 4. The functionality of suitable polyether polyols is less than or equal to about 15, preferably less than or equal to about 10, and most preferably less than or equal to about 8. The suitable polyether polyols may also have functionalities ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive. The OH numbers of suitable polyether polyols is at least about 10, preferably at least about 15, and most preferably at least about 18. Polyether polyols typically also have OH numbers of less than or equal to about 300, preferably less than or equal to about 200, and most preferably less than or equal to about 100.

The suitable polyether polyols may also have OH numbers ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive. The (number average) molecular weights of suitable polyether polyols is typically greater than about 400, preferably at least about 2,000, and most preferably at least about 4,000. Polyether polyols typically have (number average) molecular weights of less than or equal to 15,000, more preferably less than or equal to 12,000, and most preferably less than or equal to 9,000. The suitable polyether polyols may also have (number average) molecular weights ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive.

These polyether polyols may also have functionalities ranging from about 2 to about 15, preferably from about 3 to about 10, and most

-12-

preferably from about 4 to about 8; OH numbers ranging from about 10 to 300, preferably from about 15 to about 200, and most preferably from about 18 to about 100; and (number average) molecular weights ranging from greater than 400 to about 15,000, preferably about 2,000 to 12,000, and most preferably about 4,000 to 9,000.

Examples of such polyether polyols are known and described in detail in U.S. Published Application Number 20060025558, and specifically in paragraphs [0104] through [0108] therein, the disclosure of which is hereby incorporated by reference.

The reaction between allophanate-modified diisocyanates (a) and the polyether polyols (b) is optionally in the presence of (c) one or more urethane catalysts. The presence of a catalyst is not necessary, but generally depends on composition of the diisocyanate used to prepare the allophanate-modified diisocyanates (a). Virtually any catalyst known to be suitable for promoting the urethane reaction reaction can be used as component (c) in the present invention. Examples of suitable catalysts that can be used are bismuth-containing catalysts such as COSCAT 83 available from Cosan Chemical Co., tertiary amines, such as triethylamine, dimethylethanol-amine, triethylene diamine (DABCO), bicyclic amidines such as 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU), as well as organometallic catalysts such as stannous octate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin mercaptide and the like. Other suitable catalysts are disclosed in U.S. Patent 5,233,009, the disclosure of which is hereby incorporated by reference.

In the process for preparing the ethylenically unsaturated macromer, the allophanate-modified diisocyanate component (a) is typically reacted with the polyether polyol (b) at temperatures of about 25 to about 150°C for time periods of from about 1 to about 10 hours,

optionally, in the presence of a urethane catalyst. It is preferred that this reaction is at temperatures of about 60 to about 100°C for a time of from about 2 to about 7 hours.

In accordance with the process of preparing a pre-formed stabilizer, an ethylenically unsaturated macromer as described above is free-radically polymerized with at least one ethylenically unsaturated monomer in the presence of at least one free-radical polymerization initiator and, optionally, a liquid diluent, and, optionally, a chain transfer agent.

With respect to the pre-formed stabilizers and to the process of making these in accordance with the present invention, it is preferred that in (a) the allophanate-modified diisocyanates are prepared from (1) a diisocyanate selected from the group consisting of diphenylmethane diisocyanate or an isomeric mixture thereof, toluene diisocyanate or an isomeric mixture thereof, and (2) an ethylenically unsaturated alcohol compound selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxylethyl acrylate, 2-hydroxylpropyl methacrylate, and cinnamyl alcohol.

Suitable ethylenically unsaturated monomers (B) for the preformed stabilizers of the invention include, for example, aliphatic conjugated dienes such as butadiene and isoprene; monovinylidene aromatic monomers such as styrene, α -methylstyrene, (t-butyl)styrene, chlorostyrene, cyanostyrene and bromostyrene; α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acids and esters thereof such as acrylic acid, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, butyl acrylate, itaconic acid, maleic anhydride and the like; α,β -ethylenically unsaturated nitriles and amides such as acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethyl acrylamide, N-(dimethylaminomethyl)acrylamide and the like; vinyl esters such as vinyl acetate; vinyl ethers, vinyl ketones, vinyl and vinylidene halides as well as a wide variety of other ethylenically unsaturated materials which are

-14-

copolymerizable with the aforementioned monomeric adduct or reactive monomer. It is understood that mixtures of two or more of the aforementioned monomers are also suitable employed in making the pre-formed stabilizer. Of the above monomers, the monovinylidene aromatic monomers, particularly styrene, and the ethylenically unsaturated nitriles, particularly acrylonitrile are preferred.

When using a mixture of monomers, it is preferred to use a mixture of two monomers. These monomers are typically used in weight ratios of from 80:20 (styrene:acrylonitrile) to 40:60 (S:AN), and preferably of from 75:25 (S:AN) to 50:50 (S:AN).

Suitable free-radical polymerization initiators (C) for this aspect of the present invention include, for example, peroxides including both alkyl and aryl hydroperoxides, persulfates, perborates, percarbonates, azo compounds, etc. Some specific examples include catalysts such as hydrogen peroxide, di(t-butyl)-peroxide, t-butylperoxy diethyl acetate, t-butyl peroctoate, t-butyl peroxy isobutyrate, t-butyl peroxy 3,5,5-trimethyl hexanoate, t-butyl perbenzoate, t-butyl peroxy pivalate, t-amyl peroxy pivalate, t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate, lauroyl peroxide, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide, azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azo bis-(2-methylbutyronitrile), etc.

Suitable catalysts concentrations range from about 0.01 to about 2% by weight, preferably from about 0.05 to 1% by weight, and most preferably 0.05 to 0.3% by weight, based on the total weight of the components (i.e. 100% by weight of the combined weight of the macromer, the ethylenically unsaturated monomer, the free-radical polymerization initiator and, optionally the liquid diluent and/or the chain transfer agent).

Suitable diluents (D) for the pre-formed stabilizers of the present invention include, for example, compounds such as monoools (i.e., monohydroxy alcohols), polyols, hydrocarbons, ethers etc., and mixtures

thereof. Suitable mono-ols include all alcohols which contain at least one carbon atom, such as, for example, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, etc. and mixtures thereof. A preferred mono-ol is isopropanol.

Suitable polyols comprise poly(oxypropylene) glycols, triols and higher functionality polyols. Such polyols include poly(oxypropylene-oxyethylene) polyols; however, desirably the oxyethylene content should comprise less than about 50% of the total and, preferably less than about 20%. The ethylene oxide can be incorporated in any fashion along the polymer chain. Stated another way, the ethylene oxide can be either incorporated in internal blocks, as terminal blocks, or may be randomly distributed along the polymer chain. It is well known in the art that polyols contain varying amounts of non-induced unsaturation. Preferred polyols of the present invention are those which are prepared using DMC catalysis. These polyols have low unsaturation, typically 0.02 meq/g or less as measured using ASTM D2849-69. The extent of unsaturation does not affect in any adverse way the formation of the polymer polyols in accordance with the present invention.

For purposes of the present invention, useful polyols should have a number average molecular weight of about 400 or greater, the number average being used herein being the theoretical, hydroxyl number derived value. The true number average molecular weight may be somewhat less, depending upon the extent to which the true molecular functionality is below the starting or theoretical functionality.

The polyols employed can have hydroxyl numbers which vary over a wide range. In general, the hydroxyl numbers of the polyols employed in the invention can range from about 20 and lower, to about 280 and higher. The hydroxyl number is defined as the number of milligrams of potassium hydroxide required for the complete hydrolysis of the fully phthalated derivative prepared from 1 gram of polyol. The hydroxyl number can also

-16-

be defined by the equation:

$$\text{OH} = (56.1 \times 1000 \times f) / \text{m.w.}$$

where:

OH = hydroxyl number of the polyol;
f = functionality, that is, average number of hydroxyl groups per molecule of the polyol;

and

m.w. = molecular weight of the polyol.

The exact polyol employed depends upon the end use of the polyurethane product to be produced. The molecular weight of the hydroxyl number is selected properly to result in flexible or semi-flexible foams or elastomers when the polymer polyol produced from the polyol is converted to a polyurethane. The polyols preferably possess a hydroxyl number of from about 50 to about 150 for semi-flexible foams and from about 30 to about 70 for flexible foams. Such limits are not intended to be restrictive, but are merely illustrative of the large number of possible combinations of the above polyol coreactants.

Other types of suitable polyols for the diluent herein are known and described in U.S. Published Patent Application 20060025558, and specifically in paragraphs [0141] through [0145], the disclosure of which is hereby incorporated by reference.

Preferred polyol components to be used as diluents in the present invention typically include, for example, the alkylene oxide adducts of suitable starter materials having 4 or more hydroxyl groups such as, for example, pentaerythritol, sorbitol, diether of sorbitol, mannitol, diether of mannitol, arabitol, diether of arabitol, sucrose, oligomer of polyvinyl alcohol or glycidol, mixtures thereof, etc.

When using a mixture of a mono-ol and a polyol as the diluent for the pre-formed stabilizer, the polyol preferably comprises only a minor

amount of the diluent and the mono-ol comprises a major amount. In general, the polyol will comprise less than 30 weight percent of the diluent, preferably less than about 20 weight percent, and most preferably less than about 15 weight percent. The amount of the polyol component present in the diluent is below the concentration at which gelling occurs in the pre-formed stabilizer.

Generally, the quantity of diluent is > 40% by weight, based on 100% by weight of the PFS (pre-formed stabilizer).

Chain transfer agents (E) may also be present in the pre-formed stabilizers of the present invention and the process of making the pre-formed stabilizers. Suitable chain transfer agents for this aspect of the present invention include, for example, isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecyl-mercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, chloroform, methylene chloride. Chain transfer agents are also commonly referred to as molecular weight regulators. These compounds are employed in conventional amounts to control the molecular weight of the copolymerizate.

Suitable processes for preparing the pre-formed stabilizers are similar to known methods described in, for example, U.S. Patents 4,148,840, 4,242,249, 4,954,561, 4,745,153, 5,494,957, 5,990,185, 6,455,603, 4,327,005, 4,334,049, 4,997,857, 5,196,476, 5,268,418, 5,854,386, 5,990,232, 6,013,731, 5,554,662, 5,594,066, 5,814,699 and 5,854,358, the disclosures of which are herein incorporated by reference. In general, the process of preparing the pre-formed stabilizer is similar to the process of preparing the polymer polyol. The temperature range is not critical and may vary from about 80 to about 150°C or higher, and preferably from about 115 to about 125°C or so. The catalyst and

temperature should be selected such that the catalyst has a reasonable rate of decomposition with respect to the hold-up time in the reactor for a continuous flow reactor or the feed time for a semi-batch reactor.

Mixing conditions employed in this process are obtained by using a back mixed reactor (e.g. a stirred flask or stirred autoclave). The reactors of this type keep the reaction mixture relatively homogeneous and so prevent localized high monomer to macromer ratios such as occur in tubular reactors, where all of the monomer is added at the beginning of the reactor.

The combination of conditions selected for the preparation of the pre-formed stabilizer should not lead to cross-linking or gel formation in the pre-formed stabilizer which can adversely affect the ultimate performance in preparing the polymer polyol composition. Combinations of too low a diluent concentration, too high a precursor and/or monomer concentration, too high a catalyst concentration, too long of a reaction time, and too much unsaturation in the precursor can result in ineffective preformed stabilizer from cross-linking or gelling.

Particularly preferred processes of preparing the preformed stabilizers herein are those as described in, for example, U.S. Patent 5,196,476 and U.S. Patent 6,013,731, the disclosures of which are hereby incorporated by reference. Preferred diluents and relative concentrations, ethylenically unsaturated monomers and relative concentrations, free-radical initiators and relative concentrations, and process conditions set forth in the references U.S. Patent 5,196,476 and U.S. Patent 6,013,731. Obviously, the ethylenically unsaturated macromers of the present invention differ from the macromers described by these references, thus resulting in structurally different preformed stabilizers.

The polymer polyols (i.e. stable dispersions) of the present invention comprise the free-radical polymerization product of a base polyol, the pre-formed stabilizer described above, and one or more

ethylenically unsaturated monomers in the presence of at least one free-radical initiator, and optionally, a chain transfer agent, and the process for the preparation of polymer polyols (i.e. stable dispersion) comprises free-radically polymerizing these components. The resultant polymer polyols exhibit high solids contents, i.e., from 30 to 60% by weight, based on the total weight of the resultant polymer polyol. It is preferred that the solids content of the polymer polyols ranges from 40 to 50% by weight. These polymer polyols also exhibit low viscosities, i.e. from 2000 to 10,000 cSt, and preferably 4,000 to 7,000 cSt; good filterability; and are preferably white in color.

Suitable base polyols for this aspect of the present invention include, for example, base polyols such as, for example, polyether polyols. Suitable polyether polyols include those having a functionality of preferably at least about 1, and more preferably at least about 3. The functionality of suitable polyether polyols is less than or equal to about 10, preferably less than or equal to about 6, and most preferably less than or equal to about 3. The suitable polyether polyols may also have functionalities ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive. The OH numbers of suitable polyether polyols is at least about 10, preferably at least about 20, and most preferably at least about 30. Polyether polyols typically also have OH numbers of less than or equal to about 1900, preferably less than or equal to about 800, and most preferably less than or equal to about 90. The suitable polyether polyols may also have OH numbers ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive. The equivalent weights of suitable polyether polyols is typically greater than about 30, preferably at least about 500 and most preferably at least about 1000. The suitable polyether polyols may also have (number average) molecular weights ranging between any combination of these upper and lower values, inclusive.

-20-

These polyether polyols may also have functionalities ranging from about 1 to about 10, preferably from about 2 to about 6, and most preferably from about 2 to about 3; OH numbers ranging from about 10 to 1900, preferably from about 20 to about 800, and most preferably from about 30 to about 90; and equivalent weights ranging from greater than 30 to about 900, preferably about 100 to 2000 and most preferably about 500 to 1800.

Examples of such compounds to be used herein as polyether polyols are known and described in U.S. Published Patent Application 20060025558, and specifically in paragraphs [0158] through [0162], the disclosure of which is hereby incorporated by reference.

Suitable pre-formed stabilizers for this aspect of the present invention include those described herein above.

The ethylenically unsaturated monomers suitable for the polymer polyols of the present invention and the process of preparing these include those ethylenically unsaturated monomers described above with respect to the preparation of the pre-formed stabilizer. Other suitable monomers include, for example, aliphatic conjugated dienes such as butadiene and isoprene; monovinylidene aromatic monomers such as styrene, α -methyl-styrene, (t-butyl)styrene, chlorostyrene, cyanostyrene and bromostyrene; α, β -ethylenically unsaturated carboxylic acids and esters thereof such as acrylic acid, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, butyl acrylate, itaconic acid, maleic anhydride and the like; α, β -ethylenically unsaturated nitriles and amides such as acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethyl acrylamide, N-(dimethylaminomethyl)acrylamide and the like; vinyl esters such as vinyl acetate; vinyl ethers, vinyl ketones, vinyl and vinylidene halides as well as a wide variety of other ethylenically unsaturated materials which are copolymerizable with the aforementioned monomeric adduct or reactive monomer. It is understood that mixtures of two or more

of the aforementioned monomers are also suitable to be employed in making the polymer polyol. Of the above monomers, the monovinylidene aromatic monomers, particularly styrene, and the ethylenically unsaturated nitriles, particularly acrylonitrile are preferred. In accordance with this aspect of the present invention, it is preferred that these ethylenically unsaturated monomers include styrene and its derivatives, acrylonitrile, methyl acrylate, methyl methacrylate, vinylidene chloride, with styrene and acrylonitrile being particularly preferred monomers.

It is preferred styrene and acrylonitrile are used in sufficient amounts such that the weight ratio of styrene to acrylonitrile (S:AN) may is from about 80:20 to 30:70, more preferably from about 75:25 to 50:50. These ratios are suitable for polymer polyols and the processes of preparing them, regardless of whether they comprise the ethylenically unsaturated macromers or the pre-formed stabilizers of the present invention.

Overall, the quantity of ethylenically unsaturated monomer(s) present in the polymer polyols comprising the previously disclosed pre-formed stabilizer is at least about 30% by weight, based on 100% by weight of the polymer polyol. It is preferred that the solids content is from about 35 to about 70% by weight, more preferably from about 35 to less than 60% by weight, and most preferably from about 40 to about 50% by weight. Overall, the quantity of ethylenically unsaturated monomer(s) present in the polymer polyols comprising the previously disclosed ethylenically unsaturated macromers of the present invention is at least about 20% by weight, based on 100% by weight of the polymer polyol. It is preferred that the solids content is from about 20 to about 50% by weight.

Suitable free-radical initiators include those as described previously for the preparation of the pre-formed stabilizers. Among the useful initiators are those catalysts having a satisfactory half-life within the

temperature ranges used in forming the stabilizer, i.e. the half-life should be about 25% or less of the residence time in the reactor at any given time. Preferred initiators for this portion of the invention include acyl peroxides such as didecanoyl peroxide and dilauroyl peroxide, alkyl peroxides such as t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-butylperpivalate, t-amyl peroctoate, 2,5-dimethyl-hexane-2,5-di-per-2-ethyl hexoate, t-butyl perneodecanoate, t-butylperbenzoate and 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxy-2-ethylhexanoate, and azo catalysts such as azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azo bis-(2-methoxylbutyronitrile), and mixtures thereof. Most preferred are the acyl peroxides described above and the azo catalysts. A particularly preferred initiator comprises azobis(isobutyronitrile).

The quantity of initiator used herein is not critical and can be varied within wide limits. In general, the amount of initiator ranges from about 0.01 to 2% by weight, based on 100% by weight of the final polymer polyol. Increases in catalyst concentration result in increases in monomer conversion up to a certain point, but past this, further increases do not result in substantial increases in conversion. The particular catalyst concentration selected will usually be an optimum value, taking all factors into consideration including costs.

Suitable chain transfer agents for the present invention include, for example, isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecylmercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, chloroform, methylene chloride. Chain transfer agents are also commonly referred to as molecular weight regulators. These compounds are employed in conventional amounts to control the molecular weight of the copolymerize.

Polymer polyols comprising the pre-formed stabilizers of the present invention are prepared by utilizing the processes as disclosed in, for example, U.S. Patents 4,148,840, 4,242,249, 4,954,561, 4,745,153, 5,494,957, 5,990,185, 6,455,603, 4,327,005, 4,334,049, 4,997,857,

5,196,476, 5,268,418, 5,854,386, 5,990,232, 6,013,731, 5,554,662, 5,594,066, 5,814,699 and 5,854,358, the disclosures of which are herein incorporated by reference. As described therein, a low monomer to polyol ratio is maintained throughout the reaction mixture during the process. This is achieved by employing conditions that provide rapid conversion of monomer to polymer. In practice, a low monomer to polyol ratio is maintained, in the case of semi-batch and continuous operation, by control of the temperature and mixing conditions and, in the case of semi-batch operation, also by slowly adding the monomers to the polyol.

The various components of the polymer polyols of the present invention which comprise the free-radical polymerization product of (I) a base polyol, (II) the ethylenically unsaturated macromer disclosed herein, and (III) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of (IV) at least one free-radical polymerization initiator, and (V) a chain transfer agent, include those components described above with respect to the polymer polyols comprising the preformed stabilizers of the invention. Of course, these polymer polyols use the ethylenically unsaturated macromers described above as reactants in the preformed stabilizers and in the process of preparing the pre-formed stabilizers, to form the polymer polyols instead of the pre-formed stabilizers. The remaining components, their relative amounts and/or ratios are as described above, unless otherwise stated.

These polymer polyols comprising one or more ethylenically unsaturated macromers which correspond to those described above for the pre-formed stabilizers, are prepared by utilizing the processes as disclosed in, for example, U.S. Patents 3,875,258, 3,931,092, 3,950,317, 3,953,393, 4,014,846, 4,093,573, 4,372,005, 4,334,049, 4,454,255, 4,458,038, 4,689,354, 4,690,956, Re 29,014, 4,305,861, 5,093,412,

5,254,667, 6,172,164 and Re 33,291, as well as in U.S. Patents 4,524,157, 4,539,340, Re 28,715 and Re 29,118, all of the disclosures of which are herein incorporated by reference.

In a particularly preferred embodiment of the polymer polyols comprising ethylenically unsaturated macromers, it is preferred that the ethylenically unsaturated macromers as described and claimed herein are used as ethylenically unsaturated macromers for polymer polyols and the process of making these.

The temperature range is not critical, and may vary from about 100°C to about 140°C or perhaps greater, the preferred range being from 115 to 125°C. As has been noted herein, the catalyst and temperature should be selected such that the catalyst has a reasonable rate of decomposition with respect to the hold-up time in the reactor for a continuous flow reactor or the feed time for a semi-batch reactor.

The mixing conditions employed are those obtained using a back-mixer (e.g., a stirred flask or stirred autoclave). The reactors of this type keep the reaction mixture relatively homogeneous and so prevent localized high monomer to polyol ratios such as occur in certain tubular reactors, e.g., in the first stages of "Marco" reactors when such reactors are operated with all the monomer added to the first stage.

The utilization of the processes as described in U.S. 5,196,476 and 6,013,731 are preferred in this aspect of the present invention since these allow for the preparation of polymer polyols with a wide range of monomer compositions, polymer contents and polymer polyols that could not be otherwise prepared with the necessary requisite stability. However, whether the utilization of the processes disclosed in U.S. 5,916,476 and 6,013,731, the disclosures of which are hereby incorporated by reference, are essential depends on whether the process parameters are such that a satisfactory polymer polyol can be prepared without using either of these processes.

The polymer polyols of the present invention comprise dispersions in which the polymer particles (the same being either individual particles or agglomerates of individual particles) are relatively small in size and, in the preferred embodiment, are all essentially less than about one to three microns. However, when high contents of styrene are used, the particles will tend to be larger; but the resulting polymer polyols are higher useful, particularly when the end use application requires as little scorch as possible. In the preferred embodiment, essentially all of the product (i.e., about 99% or more) will pass through the filter employed in the filtration hindrance (filterability) test that will be described in conjunction with the Examples. This insures that the polymer polyol products can be successfully processed in all types of the relatively sophisticated machine systems now in use for large volume production of polyurethane products, including those employing impingement-type mixing which necessitate the use of filters that cannot tolerate any significant amount of relatively large particles. Less rigorous applications are satisfied when about 50% of the product passes through the filter. Some applications may also find useful products in which only about 20% or even less passes through the filter. Accordingly, the polymer polyols of the present invention desirably contemplate the products in which only 20% pass through the filter, preferably at least 50%, and most preferably, essentially all passes through the filter.

The filtration hindrance test presents the rigorous test of polymer polyol stability, and accordingly, while satisfactory filtration hindrance characteristics are certainly to be preferred, commercially stable polymer polyols for a variety of applications may be satisfactory defined by their viscosity and centrifugible solids level (this test being also described in connection with the Examples). Thus, polymer polyols are considered stable as long as the viscosity is no more than about 7,000 cSt at 25°C

and the centrifugible solids are less than about 10%, preferably less than 5%.

In accordance with the present invention, the stabilizer is present in an amount sufficient to insure that satisfactory stabilization will result in the desired filtration hindrance, centrifugible solids level and viscosity. In this regard, the quantity of pre-formed stabilizer generally ranges from about 1 to about 20% (preferably from about 1 to about 10%) by weight, based on the total feed. As one skilled in the art knows and understands, various factors including, for example, the free-radical initiator, the solids content, the weight ratio of S:AN, process conditions, etc., will effect the optimum quantity of pre-formed stabilizer.

Polyurethanes, preferably polyurethane foams, comprising the polymer polyols and processes for their production are also part of the present invention. Suitable polymer polyols for these polyurethanes may be either those prepared directly from ethylenically unsaturated macromers, or those prepared from pre-formed stabilizers which are based on ethylenically unsaturated macromers. These polyurethanes comprise the reaction product of a polyisocyanate component or prepolymer thereof, with an isocyanate-reactive component comprising the polymer polyols of the invention. The processes for preparing these polyurethanes comprises reacting a polyisocyanate component or prepolymer thereof, with an isocyanate-reactive component comprising the polymer polyols of the present invention.

In addition to use as stabilizers in polyether polymer polyol production, the reactive unsaturation-containing stabilizers of the subject invention may also be used for other products, for example, but not by limitation, to form impact modifiers. For example, preformed vinyl polymer impact modifiers may be prepared by reacting the reactive unsaturation-containing stabilizer with one or more polymerizable vinyl monomers such as those discussed previously, as well as multiple unsaturated monomers

such as butadiene and the like. The polymerization may be affected neat, in solution in suitable solvent, or in ordinary or reverse emulsion in an aqueous system. The reactive unsaturation-containing stabilizers can also be used as a stabilizer for cement additive by copolymerizing with monomers such as acrylic acid. The stabilizers may also serve as a reactant in radiation cured coatings.

As used herein, the phrase "polyol feed" refers to the amount of base polyol feed present in the polymer polyol or present in the process of preparing the polymer polyol.

As used herein, the phrase "total feed" refers to the sum of all quantities of components present in each of the various products (i.e., preformed stabilizers, polymer polyols, etc.) and/or present in the process of preparing each of the various products.

As used herein, unless otherwise expressly specified, all of the numerical ranges, amounts, values and percentages such as those for amounts of materials, times and temperatures of reaction, ratios of amounts, values for molecular weight, and others in the following portion of the specification may be read as if prefaced by the word "about" even though the term "about" may not expressly appear with the value, amount or range.

The following examples further illustrate details for the preparation and use of the compositions of this invention. The invention, which is set forth in the foregoing disclosure, is not to be limited either in spirit or scope by these examples. Those skilled in the art will readily understand that known variations of the conditions and processes of the following preparative procedures can be used to prepare these compositions. Unless otherwise noted, all temperatures are degrees Celsius and all parts and percentages are parts by weight and percentages by weight, respectively.

EXAMPLES

The following components were used in the working examples.

Polyol A: A glycerine-started polyether polyol produced by reacting propylene oxide and ethylene oxide in the presence of potassium hydroxide catalyst, and refining to remove the catalyst. The resultant polyol has a hydroxyl number of about 36.

Polyol B: A sorbitol-started polyether polyol produced by reacting propylene oxide and ethylene oxide in the presence of potassium hydroxide catalyst, and refining to remove the catalyst. The resultant polyol has a hydroxyl number of about 28.

Polyol C: A glycerine-started polyether polyol produced by reacting propylene oxide and ethylene oxide in the presence of potassium hydroxide catalyst, and refining to remove the catalyst. The resultant polyol has a hydroxyl number of about 52.

HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate, an ethylenically unsaturated alcohol

Isocyanate A: Diphenylmethane 4,4'-diisocyanate (MDI), commercially available from Bayer MaterialScience.

BQ: 1,4-Benzoquinone

ZnAcAc: Zinc acetylacetone

Initiator A: tert-butyl peroxide (TBPO)

Initiator B: Azobis(isobutyronitrile), commercially available as VAZO 64 from DuPont.

Viscosity: Viscosities were measured using a Cannon-Fenske viscometer.

Filtration Filterability is determined by diluting one part by weight

-29-

Hindrance sample (e.g. 200 grams) of polymer polyol with two parts (Filterability): by weight anhydrous isopropanol (e.g.400 grams) to remove any viscosity-imposed limitations and using a fixed quantity of material in relative to a fixed cross-sectional area of screen (e.g. 1 1/8 in. diameter), such that all of the polymer polyol and isopropanol solutions passes by gravity through a 150-mesh screen. The 150-mesh screen has a square mesh with average mesh opening of 105 microns and it is a "Standard Tyler" 150 square-mesh screen. The amount of sample which passes through the screen within 1200 seconds is reported in percent, a value of 100 percent indicates that over 99 weight percent passes through the screen.

Example 1: Allophanate-Modified Isocyanate Which Contained Reactive Unsaturation

HEMA (480g) was added to a mixture of Isocyanate A (3000g) and 1,4-benzoquinone (2.4g) at 60 °C under nitrogen. The solution was heated at 60 °C for 75 minutes. Then, Zn AcAc (0.5g) was added and the reaction solution was heated at 90 °C for 75 minutes. After cooling to 60 °C, benzoyl chloride (1.0g) was added to give a storage stable yellow liquid which had an NCO group content of about 20.0%.

Example 2: Macromer A

Polyol A (3500g) and BQ (1.8g) were added to a 5L flask under nitrogen. The allophanate-modified isocyanate from Example 1 (157g) was added via addition funnel, keeping the temperature below 70 °C. The mixture was stirred for 2 hours at 70 °C to give a light yellow product which had an OH number of about 26.7.

Example 3: Macromer B

Polyol B (3500g) and BQ (1.1g) were added to a 5L flask under nitrogen. The allophanate-modified isocyanate from Example 1 (94g) was added

-30-

via addition funnel, keeping the temperature below 70 °C. The mixture was stirred for 2 hours at 70 °C to give a light yellow product which had an OH number of about 21.7.

Pre-Formed Stabilizer (PFS) Formulations:

This is a general process for the preparation of pre-formed stabilizers (PFS) made from Macromers A and B to give PFS A and B, respectively. Each of the pre-formed stabilizers was prepared in a two-stage reaction system comprising a continuously-stirred tank reactor (CSTR) fitted with an impeller and 4 baffles (first-stage) and a plug-flow reactor (second stage). The residence time in each reactor was about 60 minutes. The reactants were pumped continuously to the reactor from feed tanks through an in-line static mixer and then through a feed tube into the reactor, which was well mixed. The temperature of the reaction mixture was controlled at $120 \pm 1^\circ\text{C}$. The product from the second-stage reactor overflowed continuously through a pressure regulator designed to control the pressure in each stage at 65 psig. The pre-formed stabilizer then passed through a cooler and into a collection vessel. The formulations used for the pre-formed stabilizer are listed in Table 1.

Table 1. Pre-formed Stabilizer Formulation

Pre-formed Stabilizers	PFS A	PFS B
Diluent type	isopropanol	Isopropanol
Diluent concentration in feed, wt-%	60.0	60.0
Macromer A concentration in feed, wt-%	24.0	
Macromer B concentration in feed, wt-%		24.0
Monomers concentration in feed, wt-%	15.9	15.9
Styrene/acrylonitrile ratio in feed, wt-%	50/50	50/50
Initiator A concentration, wt-%	0.1	0.1

-31-

Polymer Polyol (PMPO) Formulations:

This series of examples relates to the preparation of polymer polyols made from pre-formed stabilizers A and B, respectively. Each of the polymer polyols was prepared in a two-stage reaction system comprising a continuously-stirred tank reactor (CSTR) fitted with an impeller and 4 baffles (first-stage) and a plug-flow reactor (second stage). The residence time in each reactor was about 60 minutes. The reactants were pumped continuously from feed tanks through an in-line static mixer and then through a feed tube into the reactor, which was well mixed. The temperature of the reaction mixture was controlled at $115 \pm 1^\circ\text{C}$. The product from the second-stage reactor overflowed continuously through a pressure regulator designed to control the pressure in each stage at 45 psig. The polymer polyol then passed through a cooler and into a collection vessel. The crude product was vacuum stripped to remove volatiles. The wt-% total polymer in the product was calculated from the concentrations of monomers measured in the crude polymer polyol before stripping. The parameters used in the experiments are listed in Table 2.

Table 2:

Example	4	5	6	7
Preparation Conditions:				
Initiator B in feed, wt%	0.32	0.32	0.32	0.32
Base polyol	A	A	A	C
Base polyol in feed, wt%	52	52	51	45
Pre-formed stabilizer	A	B	B	B
Macromer	A	B	B	B
Macromer in feed, wt%	1.7	1.7	2.0	2.0
Isopropanol in feed, wt%	4.7	4.7	5.0	5.0
Monomers in feed, wt%	40	40	40	47
150-Mesh filtration, %	100	100	100	100
Product Properties:				
Total polymer (stripped product), wt%	43	43	43	49
Viscosity, cSt	5294	4924	4904	5406

-32-

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An ethylenically unsaturated macromer which comprises the reaction product of:
 - (a) an allophanate-modified diisocyanate having an NCO group content of about 9% to about 48% which contains ethylenic unsaturation and comprises the reaction product of:
 - (1) a diisocyanate,
and
 - (2) at least one ethylenically unsaturated alcohol compound, in the presence of
 - (3) at least one radical inhibitor which is free of NCO-reactive groups,
and
 - (4) at least one allophanate catalyst;
- with
- (b) a polyether polyol having an OH number of 10 to 300 and a functionality of 2 to 15,
optionally, in the presence of
- (c) one or more urethane catalysts.

2. The ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, wherein
 - (a)(1) said diisocyanate is selected from the group consisting of diphenylmethane diisocyanate, toluenediisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, methylenedicyclohexane diisocyanate, tetramethylxylene diisocyanate.

3. The ethylenically unsaturated macromer of Claim 2, wherein
 - (a)(1) said diisocyanate comprises diphenylmethane diisocyanate which comprises (i) from 0% to 6% by weight of the 2,2'-isomer, from 0% to 76% by weight of the 2,4'-isomer and from 24% to 100% by weight of the 4,4'-

isomer with the sum of the %'s by weight of (i), (ii) and (iii) totaling 100% by weight of (a)(1) said diphenylmethane diisocyanate.

4. The ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, wherein (a)(2) said ethylenically unsaturated alcohol is selected from the group consisting of hydroxyalkyl acrylates, hydroxylalkyl methacrylates, hydroxylaryl acrylates, hydroxaryl methacrylates, aromatic-substituted ethylenically unsaturated monols, isopropenylphenyl monols, hydroxyl nitriles and mixtures thereof.

5. The ethylenically unsaturated macromer of Claim 4, wherein (a)(2) said ethylenically unsaturated alcohol comprises 2-hydroxyethyl methacrylate.

6. The ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, wherein (b) said polyether polyol has a functionality of from about 3 to about 10, an OH number of from about 15 to about 200, and a molecular weight of from about 2,000 to about 12,000.

7. The ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, wherein (a) (2) said ethylenically unsaturated alcohol compound has a molecular weight in the range of from 69 to 1500.

8. A process for the preparation of an ethylenically unsaturated macromer, comprising:

(I) reacting

(a) an allophanate-modified diisocyanate having an NCO group content of about 9 to about 48% which contains ethylenic unsaturation and comprises the reaction product of:

(1) a diisocyanate,

-35-

and

(2) at least one ethylenically unsaturated alcohol compound having a molecular weight in the range of from 69 to 1500,

in the presence of

(3) at least one radical inhibitor which is free of NCO-reactive groups,

and

(4) at least one allophanate catalyst;

with

(b) a polyether polyol having an OH number of 10 to 300 and a functionality of 2 to 15,

optionally, in the presence of

(c) one or more urethane catalysts.

9. The process of Claim 8, wherein (a)(1) said diisocyanate is selected from the group consisting of diphenylmethane diisocyanate, toluediisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, methylenedicyclohexane diisocyanate, tetramethylxylene diisocyanate.

10. The process of Claim 9, wherein (a)(1) said diisocyanate comprises diphenylmethane diisocyanate which comprises (i) from 0 to 6% by weight of the 2,2'-isomer, from 0 to 76% by weight of the 2,4'-isomer and from 24 to 100% by weight of the 4,4'-isomer with the sum of the %'s by weight of (i), (ii) and (iii) totaling 100% by weight of (a)(1) said diphenylmethane diisocyanate.

11. The process of Claim 8, wherein (a)(2) said ethylenically unsaturated alcohol is selected from the group consisting of hydroxyalkyl

acrylates, hydroxylalkyl methacrylates, hydroxylaryl acrylates, hydroxyaryl methacrylates, aromatic-substituted ethylenically unsaturated monols, isopropenylphenyl monols, hydroxyl nitriles and mixtures thereof.

12. The process of Claim 11, wherein (a)(2) said ethylenically unsaturated alcohol comprises 2-hydroxyethyl methacrylate.

13. The process of Claim 8, wherein (b) said polyether polyol has a functionality of from about 3 to about 10, an OH number of from about 15 to about 200, and a molecular weight of from about 2,000 to about 12,000.

14. The process of Claim 8, wherein (a) (2) said ethylenically unsaturated alcohol compound has a molecular weight in the range of from 69 to 1500.

15. A preformed stabilizer comprising the free-radical polymerization product of:

- (A) the ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, with
- (B) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of
- (C) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally,
- (D) a liquid diluent, and, optionally,
- (E) a chain transfer agent.

-37-

16. The preformed stabilizer of Claim 15, wherein (A) the ethylenically unsaturated macromer comprises the reaction product of:

(a) an allophanate-modified diisocyanate having an NCO group content of about 9.5% to about 32.3%, which contains ethylenic unsaturation and comprises the reaction product of:

(1) diphenylmethane diisocyanate which comprises

(i) from 0 to 6% by weight of the 2,2'-isomer,

(ii) from 0 to 76% by weight of the 2,4'-isomer,

and

(iii) from 24 to 100% by weight of the 4,4'-isomer,

with the sum of (i), (ii) and (iii) totaling 100% by weight of the diphenylmethane diisocyanate;

and

(2) an ethylenically unsaturated alcohol selected from the group consisting of hydroxyalkyl acrylates, hydroxylalkyl methacrylates, hydroxylaryl acrylates, hydroxyaryl methacrylates, aromatic-substituted ethylenically unsaturated monols, isopropenylphenyl monols, hydroxyl nitriles and mixtures thereof;

and

(b) a polyether polyol having a functionality of from about 3 to about 10, an OH number of about 15 to about 200 and a molecular weight of from about 2,000 to about 12,000.

17. The preformed stabilizer of Claim 15, wherein (B) said ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of acrylonitrile, styrene and mixtures thereof.

18. The preformed stabilizer of Claim 17, wherein (B) comprises a mixture of styrene and acrylonitrile in a weight ratio of 80:20 to 40:60.

19. The preformed stabilizer of Claim 15, wherein (C) said free-radical initiator is selected from the group consisting of one or more peroxide initiators, one or more azo initiators and mixtures thereof.

20. The preformed stabilizer of Claim 15, wherein (D) said diluent is selected from the group consisting of a mono-ol, a polyol, a hydrocarbon, an ether and mixtures thereof.

21. The preformed stabilizer of Claim 15, wherein (E) said chain transfer agent is selected from the group consisting of isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecylmercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, chloroform, and methylene chloride.

22. A process for the preparation of a preformed stabilizer comprising:

- (I) free-radically polymerizing:
 - (A) the ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, with
 - (B) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of
 - (C) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally,
 - (D) a liquid diluent, and, optionally,
 - (E) a chain transfer agent.

23. The process of Claim 22, wherein (A) the ethylenically unsaturated macromer comprises the reaction product of:

-39-

(a) an allophanate-modified diisocyanate having an NCO group content of about 9.5% to about 32.3%, which contains ethylenic unsaturation and comprises the reaction product of:

(1) diphenylmethane diisocyanate which comprises

(i) from 0 to 6% by weight of the 2,2'-isomer,

(ii) from 0 to 76% by weight of the 2,4'-isomer,

and

(iii) from 24 to 100% by weight of the 4,4'-isomer,

with the sum of (i), (ii) and (iii) totaling 100% by weight of the diphenylmethane diisocyanate;

and

(2) an ethylenically unsaturated alcohol selected from the group consisting of hydroxyalkyl acrylates, hydroxylalkyl methacrylates, hydroxylaryl acrylates, hydroxyaryl methacrylates, aromatic-substituted ethylenically unsaturated monols, isopropenylphenyl monols, hydroxyl nitriles and mixtures thereof;

and

(b) a polyether polyol having a functionality of from about 3 to about 10, an OH number of about 15 to about 200 and a molecular weight of from about 2,000 to about 12,000.

24. The process of Claim 22, wherein (B) said ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of acrylonitrile, styrene and mixtures thereof.

25. The process of Claim 24, wherein (B) comprises a mixture of styrene and acrylonitrile in a weight ratio of 80:20 to 40:60.

-40-

26. The process of Claim 22, wherein (C) said free-radical initiator is selected from the group consisting of one or more peroxide initiators, one or more azo initiators and mixtures thereof.

27. The process of Claim 22, wherein (D) said diluent is selected from the group consisting of a mono-ol, a polyol, a hydrocarbon, an ether and mixtures thereof.

28. The process of Claim 22, wherein (E) said chain transfer agent is selected from the group consisting of isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecylmercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, chloroform, and methylene chloride.

29. A polymer polyol comprising the reaction product of:

- (I) a base polyol having a hydroxyl number of from about 10 to about 1900, a functionality of about 1 to about 10, and an equivalent weight of about 30 to about 2500,
- (II) the preformed stabilizer of Claim 15,
- and
- (III) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of
- (IV) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally,
- (V) a chain transfer agent.

30. The polymer polyol of Claim 29, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, acrylonitrile and mixtures thereof.

31. The polymer polyol of Claim 29, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer comprises a mixture of styrene and acrylonitrile in a weight ratio of 80:20 to 30:70.

32. The polymer polyol of Claim 29, wherein (IV) said free-radical polymerization initiator is selected from the group consisting of acyl peroxides, alkyl peroxides, azo compounds and mixtures thereof.

33. The polymer polyol of Claim 29, wherein (V) said chain transfer agent is selected from the group consisting of isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecylmercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, chloroform and methylene chloride.

34. A process for the preparation of a polymer polyol comprising:

- (1) free-radically polymerizing:
 - (I) a base polyol having a hydroxyl number of from about 10 to about 1900, a functionality of about 1 to about 10
 - (II) the preformed stabilizer of Claim 15, and
 - (III) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of
 - (IV) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally,
 - (V) a chain transfer agent.

-42-

35. The process of Claim 34, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, acrylonitrile and mixtures thereof.

36. The process of Claim 34, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer comprises a mixture of styrene and acrylonitrile in a weight ratio of 80:20 to 30:70.

37. The process of Claim 34, wherein (IV) said free-radical polymerization initiator is selected from the group consisting of acyl peroxides, alkyl peroxides, azo compounds and mixtures thereof.

38. The process of Claim 34, wherein (V) said chain transfer agent is selected from the group consisting of isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecylmercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, chloroform and methylene chloride.

39. A polymer polyol comprising the reaction product of:

- (I) a base polyol having a hydroxyl number of from about 10 to about 1900, a functionality of about 1 to about 10
- (II) the ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, and
- (III) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of:
- (IV) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally,
- (V) a chain transfer agent.

40. The polymer polyol of Claim 39, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, acrylonitrile and mixtures thereof.

41. The polymer polyol of Claim 39, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer comprises a mixture of styrene and acrylonitrile in a weight ratio of 80:20 to 30:70.

42. The polymer polyol of Claim 39, wherein (IV) said free-radical polymerization initiator is selected from the group consisting of acyl peroxides, alkyl peroxides, azo compounds and mixtures thereof.

43. The polymer polyol of Claim 39, wherein (V) said chain transfer agent is selected from the group consisting of isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecylmercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromid, chloroform and methylene chloride.

44. A process for the preparation of a polymer polyol comprising:

(1) free-radically polymerizing:

(I) a base polyol having a hydroxyl number of from about 10 to about 1900, a functionality of about 1 to about 10

(II) the ethylenically unsaturated macromer of Claim 1, and

(III) at least one ethylenically unsaturated monomer, in the presence of:

(IV) at least one free-radical polymerization initiator, and, optionally,

(V) a chain transfer agent.

45. The process of Claim 44, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, acrylonitrile and mixtures thereof.

46. The process of Claim 44, wherein (III) said ethylenically unsaturated monomer comprises a mixture of styrene and acrylonitrile in a weight ratio of 80:20 to 30:70.

47. The process of Claim 44, wherein (IV) said free-radical polymerization initiator is selected from the group consisting of acyl peroxides, alkyl peroxides, azo compounds and mixtures thereof.

48. The process of Claim 44, wherein (V) said chain transfer agent is selected from the group consisting of isopropanol, ethanol, tert-butanol, toluene, ethylbenzene, triethylamine, dodecylmercaptan, octadecylmercaptan, carbon tetrachloride, carbon tetrabromid, chloroform and methylene chloride.

49. A process of preparing a polyurethane comprising reacting (1) a polyisocyanate with (2) an isocyanate-reactive component comprising the polymer polyol of Claim 29.

50. A process of preparing a polyurethane comprising reacting (1) a polyisocyanate with (2) an isocyanate-reactive component comprising the polymer polyol of Claim 39.

-45-

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

This invention relates to novel ethylenically unsaturated macromers, preformed stabilizers prepared from these novel macromers, polymer polyols prepared from either the novel ethylenically unsaturated macromers or the preformed stabilizers, and to processes for the preparation of these compositions.