

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5441931号
(P5441931)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/48 (2006.01)

C O 8 G 18/48

F

C O 8 G 18/64 (2006.01)

C O 8 G 18/64

C O 8 G 101/00 (2006.01)

C O 8 G 101:00

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2010-547989 (P2010-547989)
 (86) (22) 出願日 平成21年2月14日 (2009.2.14)
 (65) 公表番号 特表2011-514922 (P2011-514922A)
 (43) 公表日 平成23年5月12日 (2011.5.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/001054
 (87) 国際公開番号 W02009/106240
 (87) 国際公開日 平成21年9月3日 (2009.9.3)
 審査請求日 平成24年2月7日 (2012.2.7)
 (31) 優先権主張番号 102008011459.6
 (32) 優先日 平成20年2月27日 (2008.2.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102008014032.5
 (32) 優先日 平成20年3月13日 (2008.3.13)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504037346
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
 エンゲゼルシャフト
 Bayer MaterialScien
 ce AG
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフ
 エルクーゼン
 (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 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒマシ油を用いた粘弾性ポリウレタン発泡体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 3 のヒドロキシル官能価、210 ~ 255 mg-KOH/g の範囲の OH 価、及び 90 ~ 100 質量 % の範囲の PO (プロピレンオキシド) 含有量を有するポリエーテルポリオール；

(b) 2 のヒドロキシル官能価、41 ~ 71 mg-KOH/g の範囲の OH 価、及び 90 ~ 100 質量 % の範囲の PO 含有量を有する、ポリオール出発分子が再生可能原料から誘導されたものではないポリエーテルポリオール；

(c) 2 のヒドロキシル官能価、92 ~ 132 mg-KOH/g の範囲の OH 価、及び 90 ~ 100 質量 % の範囲の PO 含有量を有するポリエーテルポリオール；並びに

(d) ヒマシ油、ポリヒドロキシ脂肪酸、リシノール酸；ヒドロキシル基で変性された、ブドウ種子油、ブラッククミン種子油、かぼちゃ種子油、ルリヂサ種子油、大豆油、小麦胚芽油、菜種油、ヒマワリ油、ピーナツ油、アンズ油、ピスタチオ油、アーモンド油、オリーブ油、マカデミアナツ油、アボカド油、サージ油、ゴマ油、大麻油、ヘーゼルナツ油、月見草油、ローズヒップ油、ベニバナ油及びクルミ油；ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、バクセン酸、ペトロセリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸及びリノレン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、ティムノドン酸、クルパノドン酸及びセルボン酸に基づくヒドロキシル基変性脂肪酸及び脂肪酸エステルから成る群から選択された、1 分子あたり少なくとも 1 個の遊離 OH 基を有する少なくとも 1 種の再生可能原料

10

20

を含んでなる、粘弾性ポリウレタン発泡体を製造するためのポリエーテルポリオール組成物。

【請求項 2】

成分 (d) の再生可能原料は、ヒマシ油並びに / 若しくは部分的に及び / 又は完全に水素化されたヒマシ油を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

2 のヒドロキシル官能価、450 ~ 550 mg-KOH/g の範囲の OH 価及び 90 ~ 100 質量 % の範囲の PO 含有量を有するポリエーテルポリオールを更なる成分 (e) として含む請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

A) 請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエーテルポリオール組成物と

B) ポリイソシアネート成分

を、反応させることを特徴とする粘弾性発泡体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の製造方法により得られる粘弾性発泡体からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、再生可能原料を含むポリエーテルポリオール組成物、そのような組成物を用いた粘弾性ポリウレタン発泡体の製造方法、それにより得られた粘弾性ポリウレタン発泡体及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

粘弾性発泡体は、圧縮後にゆっくりと徐々に回復するという特徴がある。そのような物質は、従来技術において周知であり、エネルギー吸収特性の故に、非常に高く評価されている。粘弾性発泡体材料は、クッション材料（例えば、枕、シートカバー、マットレスなど）、吸音及び / 又は振動減衰材料又は衝撃保護材として非常に広範な応用分野で使用されている。

【0003】

粘弾性発泡体の中では、ポリウレタンから製造された粘弾性発泡体が確かに最も重要である。その理由は、一方では、得られるポリウレタン発泡体の物理的性質が、使用するポリオール及びイソシアネート成分及び場合により使用される助剤を選択することにより非常に精密に調節できるからであり、他方では、非常に複雑であり得るいかなる形状及び構造の発泡体も「イン・サイチュー」製造により（場合によっては現場で）製造することができるからである。

【0004】

ポリウレタンを製造する場合、通例、2 つ又はそれ以上の液体流を合わせる。そのような液体流の混合により、重合が開始され、発泡体の場合には重合物質の発泡が起こる。重合及び成形は、多くの場合、典型的には液体状態である反応混合物の成形又は噴霧により 1 工程で行われる。加えて、ポリウレタンは、しばしばスラブ材の形状で製造され、スラブ材は、その後、所望の形状に切断される。

【0005】

ほとんどの場合、上記の液体流の一方は、多官能性有機イソシアネート成分（しばしば、「成分 A」と称される）であり、他方は、イソシアネートに対して適当な反応性を有し、所望により更なる助剤を含み得る多官能性モノマー又は樹脂である。後者の混合物は、しばしば「成分 B」と称され、典型的には 1 種又はそれ以上のポリオール成分を主成分として含む。

【0006】

特定の組成を有するポリウレタン発泡体を得るには、上記の液体流を、混合前に対応して調製する。通常、発泡は、成分 B に水を添加することにより行われ、水は、成分 A のポ

10

20

30

40

50

リイソシアネートと反応してアミンを形成し、 CO_2 を放出するが、この CO_2 が発泡用ガスとして機能する。水の使用に代えて又は加えて、揮発性不活性有機化合物又は不活性ガスもしばしば使用される。

【0007】

従来のポリウレタン発泡体の多くは、高い及び低いガラス転位温度(T_g)を有する空間的に分離された異なる相の領域からなるブロックコポリマーである。ガラス転位温度は、それより上の軟質エントロピー弾性範囲(=ゴム弾性範囲)から、それより下の脆いエネルギー弾性範囲(=ガラス範囲)を分ける。ポリマーの異なる相におけるこのような高い及び低いガラス転位温度は、通常、材料を使用できる温度範囲を制限する。そのような物質のDMA(動的機械分析)スペクトルは、一般に、異なるガラス転位間の比較的平坦な領域(モジュラス平坦域)により特徴付けられる。

10

【0008】

そのような物質の低ガラス転位温度相は、(常にではないが)通例、低ガラス転位温度の「ブロック」(最初に生成され、後においてのみ重合に付される)に由来する。対照的に、高ガラス転位温度相は、通例、重合時に起こるウレタン基の生成に起因して、重合中にのみ生成する。低ガラス転位温度のブロック(しばしば、「ソフトブロック」とも称される)は、通常、液体から又はイソシアネート基に対して反応性である基を多数含む低融点オリゴマー樹脂から誘導される。ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールは、そのようなオリゴマー樹脂の例である。

20

【0009】

従来のポリウレタンでは、ハード(高ガラス転位温度)相およびソフト(低ガラス転位温度)相が、重合中に互いに向かって配列し、続いて自然に分離して、「バルクポリマー」内で形態学的に異なる相を形成する。従って、そのような物質は、「分相」(phase-separated)物質とも称される。

【0010】

これに関連して、粘弾性ポリウレタンは、上記の相分離が不完全にしか又は全く起こらないという意味で、特殊なケースである。

【0011】

(主として)連続気泡を有するポリウレタン発泡体におけるそのような「構造粘弾性」から区別されるのは、空圧効果による粘弾性である。すなわち、後者の場合、ほとんどの独立気泡(ほとんど開通部がない気泡)が、発泡体内に存在する。開通部のサイズの小ささの故に、圧縮後に空気はゆっくり再侵入し、その結果、低速の回復が起こる。

30

【0012】

空圧効果による粘弾性発泡体の例は、市販製品のCosypurTMおよびElastoflexTM(Elastogran GmbH製)である。

【0013】

先行技術には、構造粘弾性を有するポリウレタン発泡体の製造方法が多数記載されており、そのほとんどは、ほぼ自由に選択できるイソシアネート成分に加えて、特別なポリエーテルポリオール組成物を共通して使用する。

【0014】

40

そのようなポリエーテルポリオールは、通例、エポキシド(例えば、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、スチレンオキシド又はエピクロロヒドリン)自体の重合生成物、又は反応性水素原子を有する出発成分(分子)(例えば、水、アルコール、アンモニア又はアミン)に対する、エポキシドの所望により混合物としての又は逐次の付加による生成物である。「出発分子」は、一般に、1~6の官能価を有する。プロセス制御に依存して、そのようなポリエーテルポリオールは、ホモポリマー、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー又は異なるエポキシドの混合物により末端化されたポリマーであり得る。そのようなポリエーテルポリオールを特定するために、従来技術では、種々の特性が規定されている：

【0015】

50

i) ポリエーテルポリオールを合成するのに用いる出発分子に依存するヒドロキシ官能価；

ii) mg-KOH/g で示されるヒドロキシル基含有量の指標であるヒドロキシル価又はOH価；

iii) 開環により異なる（すなわち、1級又は2級）ヒドロキシ基を形成するエポキシドを用いる場合、一方で、ポリエーテルポリオール中の各エポキシドの割合を記述し、他方で、ポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシ基の合計数に対する1級又は2級ヒドロキシ基の割合を記述する；

iv) ポリエーテルポリオールのポリオキシアルキレン鎖の長さの指標である分子量（ M_n 又は M_w ）。

10

【0016】

上記の特性量は、下記式：

【数1】

$$561000 = \text{OH価} \times (M_w / \text{ヒドロキシ官能価})$$

により、相互に関連づけることができる。

【0017】

ポリウレタンの合成にポリエーテルポリオール組成物を使用する例は、例えば、WO 01/32736 A1、WO 02/088211 A1、WO 02/077056 A1、WO 01/25305 A1、US 5,420,170、US 6,653,363 B1 及びUS 6,136,879 A に見られる。

20

【0018】

ほとんどの場合、専らポリエーテルポリオールをB成分として使用する上記の例の欠点は、大量の化石原料を合成に使用しなければならず、その結果、非常に大量の二酸化炭素を放出することである（一方で、石油から得られる化合物、主としてエタン及びプロパンからエポキシドが最終的に製造され、他方で、石油を反応させて必要な中間体であるエタン及びプロパンとするために大量の化石原料が燃焼される）。

【0019】

従って、再生可能性の面から、合成ポリエーテルポリオールをより容易に入手できる化合物、特に再生可能な原料により完全に又は少なくとも部分的に置き換えることが望ましい。このような目的を達成するための取り組みが、例えば、EP 0826706 A2、DBP 1113810、DE 3708961 C2、DE 3316652 C2、US 4,839,397 及びUS 2006/0270747 A1 に見られ、これら特許文献は、主として、種々のポリウレタン系を製造するための再生可能原料として、ヒマシ油を使用することを教示している。

30

【0020】

この概念が、WO 2007/085548 A1 に示されているように、粘弾性ポリウレタン発泡体の分野にも徐々に広がっているように思われる。この国際公開公報に記載されている発明は、

a) ポリイソシアネートを、

b)

40

b i) 少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子及び20～100 mg-KOH/gのOH価を有する化合物；及び

b ii) 少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子及び100～800 mg-KOH/gのOH価を有する化合物；及び

b iii) 少なくとも1個かつ最大2個のイソシアネート反応性水素原子及び100～800 mg-KOH/gのOH価を有する化合物

からなるポリオール混合物；並びに

c) 発泡剤

（ただし、成分b i) 及びb ii) のそれぞれは、再生可能原料又はその反応生成物を含む少なくとも1種の化合物を含む）

50

を反応させることにより、再生可能原料に基づく連続気泡粘弾性軟質ポリウレタン発泡体を製造する方法に関する。

【 0 0 2 1 】

成分 b i i) としては、ヒマシ油がより好ましく使用される。この方法の欠点は、主成分、すなわち成分 b i) が再生可能原料とエポキシドとの反応生成物であって、究極的にはポリエーテルポリオールであり、特に、化学的に変性されていない再生可能原料のみを使用することができないことである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 2 2 】

10

【特許文献 1】WO 01/32736 A1

【特許文献 2】WO 02/088211 A1

【特許文献 3】WO 02/077056 A1

【特許文献 4】WO 01/25305 A1

【特許文献 5】US 5,420,170

【特許文献 6】US 6,653,363 B1

【特許文献 7】US 6,136,879 A

【特許文献 8】EP 0826706 A2

【特許文献 9】DBP 1113810

【特許文献 1 0】DE 3708961 C2

20

【特許文献 1 1】DE 3316652 C2

【特許文献 1 2】US 4,839,397

【特許文献 1 3】US 2006/0270747 A1

【特許文献 1 4】WO 2007/085548 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 3 】

そこで、本発明の目的は、化学的に（ほとんど）変性されていない再生可能原料を可能な限り高い割合で含み、高粘弾性のポリウレタン発泡体の製造に使用できるポリエーテルポリオール組成物を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 4 】

第 1 の態様において、本発明の目的は、下記の成分を含んでなる、粘弾性ポリウレタン発泡体を製造するためのポリエーテルポリオール組成物により達成される：

(a) 3 のヒドロキシル官能価、2 1 0 ~ 2 5 5 mg-KOH/g の範囲の O H 価、及び 9 0 ~ 1 0 0 質量 % の範囲の P O (プロピレンオキシド) 含有量を有するポリエーテルポリオール；

(b) 2 のヒドロキシル官能価、4 1 ~ 7 1 mg-KOH/g の範囲の O H 価、及び 9 0 ~ 1 0 0 質量 % の範囲の P O 含有量を有する、ポリオール出発分子が再生可能原料から誘導されたものではないポリエーテルポリオール；

40

(c) 2 のヒドロキシル官能価、9 2 ~ 1 3 2 mg-KOH/g の範囲の O H 価、及び 9 0 ~ 1 0 0 質量 % の範囲の P O 含有量を有するポリエーテルポリオール；並びに

(d) 1 分子あたり少なくとも 1 個の遊離 O H 基を有する少なくとも 1 種の再生可能原料。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

本発明のポリエーテルポリオールは、エポキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド又はエピクロロヒドリン）をそれら同士で重合することより、又はそのようなエポキシドを、混合物として又は連続して、反応性水素原子を有する出発化合物（例えば、水、アルコール、アン

50

モニア又はアミン)に付加することにより、製造される。

【0026】

上記エポキシドの中で、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドが特に好ましい。より好ましくは、使用するポリエーテルポリオールは、エポキシド成分としてプロピレンオキシドのみから形成される。

【0027】

POについての上記含有量は、ポリエーテルポリオールの製造時に組み込まれるエポキシドの(合計)質量に基づく。

【0028】

ポリエーテルポリオールの製造のために複数のエポキシドを使用する場合、ポリエーテルポリオールは、オキシアルキレン基の所望の配列を有することができる。すなわち、ポリエーテルポリオールは、ホモポリマー(1種のためのエポキシドを使用した場合)、コポリマー、ランダムコポリマー、キャプトポリマー、又は第1級ヒドロキシル基の所望含有量を達成するために異なるエポキシドの混合物で末端化されたポリマーであってよい。

【0029】

WO 2007/085548 A1 とは対照的に、本発明の成分(b)の出発分子は、再生可能原料から誘導されたものではない。

【0030】

本発明の意義の範囲において「再生可能原料」とは、そのような形態で単離することもできる天然化合物を意味する。

【0031】

本発明の意義の範囲において「再生可能原料から誘導されたものではない」とは、各再生可能原料の炭素骨格が、成分(b)のポリエーテルポリオールには最早含まれていないことを意味する。特に、これは、該ポリエーテルポリオールが、例えば、ポリエーテルポリオールを生成するために再生可能原料とエポキシドとを反応させて得られるものではないことを意味する。

【0032】

使用できる再生可能原料の例には、ヒマシ油、ポリヒドロキシ脂肪酸、リシノール酸、ヒドロキシル基で変性された油、例えば、ブドウ種子油、ブラックミン種子油、かぼちゃ種子油、ルリヂサ種子油、大豆油、小麦胚芽油、菜種油、ヒマワリ油、ピーナツ油、アンズ油、ピスタチオ油、アーモンド油、オリーブ油、マカデミアナッツ油、アボカド油、サージ油(sea buckthorn oil)、ゴマ油、大麻油、ヘーゼルナッツ油、月見草油、ローズヒップ油、ペニバナ油、クルミ油、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、バクセン酸、ペトロセリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸及びリノレン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、ティムノドン酸(エイコサペンタエン酸)、クルパノドン酸及びセルボン酸(ドコサヘキサエン酸)に基づくヒドロキシル基変性脂肪酸及び脂肪酸エステルが包含される。

【0033】

上記の再生可能原料には、炭素骨格がその結合性に関して変化していない化学的に変性された化合物(例えば化合物のヒドロキシル化により形成されたヒドロキシル基で変性された再生可能原料又は水素化生成物)も含まれる。

【0034】

使用できる出発化合物には、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸及びテレフタル酸のようなジカルボン酸が含まれる。

【0035】

使用できる別の出発化合物として、例えば、アンモニア、若しくは場合により置換されていてもよい(N-モノアルキル、N,N-ジアルキル及び/又はN,N'-ジアルキル置換アミンなど)脂肪族アミン及び/又は芳香族アミンを使用することもできる。このようなアミンは、少なくとも1個の1級又は2級アミノ基を有しており、例えば、1,2-ジアミノエタン、1,2-ジアミノエタンのオリゴマー(例えば、ジエチレントリアミン、

10

20

30

40

50

トリエチレンテトラミン又はペンタエチレンヘキサミン)、1,3-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,2-ジアミノヘキサン、1,3-ジアミノヘキサン、1,4-ジアミノヘキサン、1,5-ジアミノヘキサン、1,6-ジアミノベンゼン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、2,2'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、若しくはアニリンとホルムアルデヒドとの酸触媒縮合により得られる芳香族アミンである。他の適する出発化合物には、アルカノールアミン(エタノールアミン、N-メチル-及びN-エチルエタノールアミンなど)、ジアルカノールアミン(ジエタノールアミン、N-メチル-及びN-エチルジエタノールアミンなど)及びトリアルカノールアミン(トリエタノールアミンなど)が含まれる。

10

【0036】

更に適する出発化合物は、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物、例えば、水、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,3-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びショ糖、ヒマシ油、変性大豆油である。出発化合物は、単独で又は混合物として使用し得る。

20

【0037】

好ましくは、成分(a)~(d)の質量割合(場合により相互に独立)は、以下のとおりである:(a)32~54質量%、(b)16~27質量%、(c)11~19質量%及び(d)5~50質量%。質量%で示す割合はそれぞれ、ポリエーテルポリオール組成物の合計質量に基づいている。このような質量割合は、本発明のポリウレタン発泡体において特に高い粘弾性を生じるので、好ましい。

【0038】

成分(a)の出発分子としてトリオール、とりわけグリセリンを使用するのが、特に好ましい。成分(b)及び(c)の場合、出発分子として、1,2-ジオール、好ましくはプロピレングリコールが好ましく使用される。

30

【0039】

成分(d)の場合、ヒマシ油、部分的に及び/又は完全に水素化されたヒマシ油、特に薬学的に精製されたヒマシ油(ドイツ薬局方)が、再生可能原料として特に好ましい。

【0040】

加えて、上記ポリエステルポリオール組成物が、成分(a)~(d)に加えて、2のヒドロキシル官能価、505~525mg-KOH/gの範囲のOH価及び90~100質量%の範囲のPO含有量を有するポリエーテルポリオールである更なる成分(e)を含むと、特に有利であることが分かっている。

【0041】

成分(e)は、好ましくは、出発分子として1,2-ジオール、特にプロピレングリコールから誘導される。好ましくは、ポリエーテルポリオール組成物中の成分(e)の割合は、1~5質量%の範囲にある。

40

【0042】

第2の態様において、本発明の目的は、

A) 本発明の上記ポリエーテルポリオール組成物;

B) ポリイソシアネート成分;

C) 所望により、水、1種以上の触媒

を、場合により更なる助剤、充填剤及び/又は発泡剤を添加して、反応させる、粘弾性発泡体の製造方法により達成される。

【0043】

50

本発明によれば、用語「水」には、水放出錯体、付加物及び包接化合物も包含される。これに関連して、遊離水が好ましく、ポリエーテルポリオール成分Bに基づいて、0～10質量%の範囲、好ましくは0.5～3質量%の範囲の量で含まれ得る。

【0044】

場合により含まれる発泡剤として、ポリウレタン発泡体の発泡に通常使用される発泡剤が使用される。発泡剤の例は、アルカン（例えば、n-ペンタン、イソペンタン、イソペンタンとn-ペンタンの混合物、シクロペンタン、シクロヘキサン、ブタン異性体及び上記アルカンの混合物）、ハロゲン化合物（例えば、ジクロロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、ジフルオロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、テトラフルオロエタン（R134及びR134a）、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン（R356）、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（R245fa）、クロロジフルオロエタン、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン、2,2-ジクロロ-2-フルオロエタン、ヘプタフルオロプロパン並びに六フッ化硫黄）、及び二酸化炭素である。

【0045】

好ましくは、二酸化炭素、シクロペンタン、n-ペンタン及びイソペンタンが、単独で又は混合物として、場合により水と混合して、使用される。更に、適する発泡剤には、カルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸）、及び発泡工程でガスを放出する化学発泡剤（例えば、アゾ化合物）が包含される。好ましくは、そのような発泡剤は、水と組み合わせて使用される。

【0046】

場合により含まれる助剤及び添加剤として、パラフィン、パラフィン油、脂肪アルコール又はジメチルポリシロキサン、並びに顔料又は染料、耐老化安定剤及び耐候安定剤（例えば、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；2,4,4-トリメチルペンタンとのアニリンN-フェニル反応生成物；チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；トリス(ジブピレングリコール)ホスファイト；ジイシデシルフェニルホスファイト；2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール）、可塑剤（例えば、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジステアリル、フタル酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル、リン酸トリクレシル、リン酸トリフェニルなど）、静真菌活性及び静菌活性物質、充填剤（例えば、硫酸バリウム、珪藻土、カーボンブラック、沈降白亜、ガラス繊維、LC繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、アラミド又はカーボン繊維）が包含され得る。使用できる発泡体安定剤、難燃剤、表面活性剤及び充填剤の更なる例は、US 2002/ 0165290 A1、特に段落[0033]、[0034]及び[0058]～[0062]に記載されている。

【0047】

上記の助剤及び添加剤は、1種又はそれ以上の成分に混合することができ、あるいは、場合により使用される金型に導入することもできる。

【0048】

本発明の発泡体を製造するには、所望により、ポリオール成分Bとイソシアネート成分Aとの反応を促進する触媒を使用する。適当な触媒の例には、有機スズ化合物（有機カルボン酸のスズ(II)塩、例えば、酢酸スズ(II)、オクタン酸スズ(II)、エチルヘキサン酸スズ(II)及びラウリン酸スズ(II)など）、ジアルキルスズ(IV)塩（例えば、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート及びジオクチルスズジアセテート）が包含される。適当な触媒の更なる例には、アミジン（例えば、2,3-ジメチル-2,4,5,6-テトラヒドロピリミジン）及びアミン（例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン及び-エタンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-シクロヘキシルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルグアニジン、テトラメチルジアミノエチルエーテル、ビス

(ジメチルアミノプロピル)尿素、ジメチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-アザビスクロ[3.3.0]オクタン、並びに好ましくは1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル及びトリス(ジアルキルアミノアルキル)-s-ヘキサヒドロトリアジンが包含される。好ましくは、触媒成分は、少なくとも1種の脂肪族アミンを含む。

【0049】

また、アミノアルコールを触媒として使用してもよい。アミノアルコールの例には、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチル-及びN-エチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン及びジエタノールアミンが包含される。N-(ジメチルアミノエチル)-N-メチルエタノールアミンが好ましい。

10

【0050】

複数の触媒を組み合わせ使用することもできる。

【0051】

本発明の製造方法において、ポリイソシアネート成分の量は、好ましくは、イソシアネート特性値(指数)が70~120の範囲、より好ましくは85~105の範囲になるように選択されるが、これは、このような狭い範囲においてのみ、得られる発泡体の非常に優れた粘弾性が達成されるからである。

【0052】

「イソシアネート特性値」は、イソシアネート基の数をイソシアネート反応性基の数で割った商に100を掛けた値を意味する。発泡剤中に場合により存在するイソシアネート反応性基(カルボキシル基)は、イソシアネート特性値の計算には含めない。

20

【0053】

「単純な」ポリイソシアネート成分に加えて(すなわち、所望により混合して)、単純なポリイソシアネート成分と少なくとも1つのヒドロキシ基を有する有機化合物とのいわゆるプレ重合により得られる生成物も、本発明の製造方法において使用することができる。具体的には、1~4個のヒドロキシ基及び60~6500の分子量を有するポリオール又はポリエステルを挙げることができる。より好ましくは、本発明のポリエーテルポリオール組成物を用いたプレ重合により得られたプレポリマーを使用する。

【0054】

ポリイソシアネート成分Aとして、有機ジ-又はポリイソシアネートを、本発明の製造方法において使用する。そのようなジ-又はポリイソシアネートとして、Justus Liebigs Annalen der Chemie 1949, 562, 75~136頁に記載されているような脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族及び複素環式ポリイソシアネート、例えば、式：

30

【化1】



(式中、nは、2~4の整数、好ましくは2である。Qは、2~18個、好ましくは6~10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、4~15個、好ましくは5~10個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、又は8~15個、好ましくは8~13個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基を表す。)

40

で示されるポリイソシアネートを使用することができる。

【0055】

DE-OS 28 32 253 に記載されているポリイソシアネートが好ましい。通例、工業的に容易に入手できるポリイソシアネート、例えば、2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネート並びにこれら異性体の混合物(TDI)、アニリン-ホルムアルデヒド縮合とその後のホスゲン化により調製されるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(MDI)、並びにカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基又はビウレット基を有するポリイソシアネート(変性ポリイソシアネート)、特に2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート若しくは4,4'-及び/又は2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから誘導された変性ポリイソシアネートが、より好ま

50

しく使用される。

【 0 0 5 6 】

特に、全 T D I (2 , 4 - 及び 2 , 6 - 異性体の合計) 中の 2 , 4 - 異性体の割合が好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 の範囲、より好ましくは 6 0 ~ 8 5 の範囲である T D I を用いるのが有利であることが分かっている。

上記の T D I 及び割合が、粘弾性特性の観点から特に有利であることが分かっている。

【 0 0 5 7 】

本発明のポリウレタン発泡体は、粘弾性がポリウレタン成分の特別な構造に基づいている上記種類の発泡体に包含される。すなわち、それは、空圧粘弾性ではない。

【 0 0 5 8 】

第 3 の態様において、本発明の目的は、上記の方法により得られる粘弾性発泡体により達成される。どのような所望の形状を有する粘弾性発泡体製品も、例えば、反応射出成形によりイン・サイチューで、又はポリウレタン発泡体のスラブ材から切断又は打抜きにより、製造することができる。

【 0 0 5 9 】

第 4 の態様において、本発明の更なる目的は、本発明の粘弾性発泡体から製造された製品を、マットレス、枕、シートカバー、靴底、イアプラグ、保護服、保護機材又は遮音材として使用することにより達成される。

【 実施例 】

【 0 0 6 0 】

通常のスラブ材発泡機において、下記のポリエーテルポリオール組成物：

ポリオール (a) 4 2 重量部

ポリオール (b) 2 1 重量部

ポリオール (c) 1 5 重量部

ヒマシ油 (d) 2 0 重量部

ポリオール (e) 2 重量部

に、 1 . 3 6 重量部の水を加え、以下の助剤

TegostabTM BF2370 0 . 6 0 重量部

AddocatTM 108 触媒 0 . 1 5 5 重量部

AddocatTM 105 触媒 0 . 5 0 重量部

尿素 0 . 3 0 重量部

を加え、ポリイソシアネート成分として、 3 7 . 3 重量部の DesmodurTM T65 を用いて、下記の物理的性質を有する本発明のポリウレタン発泡体を製造した：

嵩密度 (DIN EN ISO 3386-1-98 に準拠) : 5 8 . 5 kgm⁻³

引張強さ (DIN EN ISO 1798 に準拠) : 5 9 kPa

破断時伸び (DIN EN ISO 1798 に準拠) : 2 1 8 %

圧縮硬さ 4 0 % (4 回目負荷) : 1 . 6 3 kPa

圧縮硬さ 4 0 % (3 7 、 1 回目負荷) : 2 . 2 6 kPa

湿式圧縮永久歪み (DIN EN ISO 1856-96 に準拠) :

2 2 時間 ; 4 0 ; 湿度 9 5 % : 6 . 9 %

反発弾性 : 4 %

【 0 0 6 1 】

ポリオール (a) は、 2 3 3 の O H 価及び 1 0 0 % の P O 含有量を有するポリエーテルポリオールであった。ポリオール (a) の製造には、出発分子としてグリセリンを使用した。

【 0 0 6 2 】

ポリオール (b) は、 5 6 の O H 価及び 1 0 0 % の P O 含有量を有するポリエーテルポリオールであった。ポリオール (b) の製造には、出発分子としてプロピレングリコールを使用した。

【 0 0 6 3 】

ポリオール（c）は、112のOH価及び100%のPO含有量を有するポリエーテルポリオールであった。ポリオール（c）の製造には、出発分子としてプロピレングリコールを使用した。

【0064】

ポリオール（e）は、512のOH価及び100%のPO含有量を有するポリエーテルポリオールであった。ポリオール（e）の製造には、出発分子としてプロピレングリコールを使用した。

【0065】

薬学的に精製されたヒマシ油（ドイツ薬局方）を、再生可能原料（d）として使用した。このヒマシ油は、Alberdingk Boley GmbH から購入した。

10

【0066】

ポリオール（a）、（b）、（c）及び（e）並びにDesmodurTM イソシアネートは、Bayer MaterialScience AG から入手し、TegostabTM 安定剤は、Evonik Goldschmide GmbH から入手し、AddocatTM 触媒は、Rhein Chemie Rheinau GmbHから入手した。

使用した尿素は、工業銘柄のものである。

フロントページの続き

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 ベルト・クレスチェヴスキ

ドイツ5 1 0 6 9 ケルン、フォーア・ゼルコレン 1 6 番

(72)発明者 セバスティアン・トリュウリール

ドイツ5 1 0 6 9 ケルン、ロタイヘンヴェーク 1 0 番

(72)発明者 マットハウス・ゴスナー

ドイツ5 1 0 6 1 ケルン、ゲルステンカンブ 1 2 番

(72)発明者 スヴェン・マイヤー - アーレンス

ドイツ5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、アルフレート - クビン - シュトラーセ 7 番

(72)発明者 アリーセ・モスパッハ - ローゼンベルガー

ドイツ5 1 5 1 9 オーデンタール、ロートドルンヴェーク 4 番

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 6 3 2 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 4 8

C 0 8 G 1 8 / 6 4

C 0 8 G 1 0 1 : 0 0