

(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2005-105272

(P2005-105272A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 18/00
//(C08G 18/00
C08G 101:00)

F I

C O 8 G 18/00
 C O 8 G 18/00
 C O 8 G 101:00

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

審査請求 有 請求項の数 33 O L 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-280219 (P2004-280219)
 (22) 出願日 平成16年9月27日 (2004. 9. 27)
 (31) 優先権主張番号 10/672363
 (32) 優先日 平成15年9月26日 (2003. 9. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/700163
 (32) 優先日 平成15年11月3日 (2003. 11. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591035368
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ
 インコーポレイテッド
 AIR PRODUCTS AND CH
 EMICALS INCORPORATE
 D
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード
 7201

(74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームを製造するための発泡剤用エンハンサー

(57) 【要約】

【課題】 ポリウレタンフォームの作製において、ヒドロハロカーボン発泡剤の有効性を向上させるための化合物を組み込んだ組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、約500 g/mol未満の分子量及びRO- (CH₂CHR"O)_n-R'の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成る、ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、約 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、R が C1～C10 の脂肪族基、C5～C10 の脂環式基、C7～C10 の芳香脂肪族 (araliphatic) 基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C1～C10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C5～C10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C7～C10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

10

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C1～C5 のアルキル基であり；並びに

n が 1 以上の整数である；

ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの化合物が水酸基を含まない、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

R'' が水素又はメチルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

20

前記少なくとも 1 つの化合物が、ジプロピレングリコールジメチルエーテルを含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの化合物が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの化合物が、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

30

前記ヒドロハロカーボンが、分子中に少なくとも 1 つのフッ素原子を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記発泡剤が、HFC-123、HFC-141b、HFC-22、HFC-142b、HFC-134a、HFC-245fa、HFC-245ca、HFC-236ea、HFC-365mfc 又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記発泡剤が、HFC-141b、HFC-134a、HFC-245fa 又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 10】

前記発泡剤が、50～170 g/mol の分子量と、-60℃～50℃の沸点と、0.10 未満のオゾン破壊係数とを有する C1～C4 のヒドロフルオロカーボンを含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記発泡剤が、HFC-134a、HFC-236ea、HFC-365mfc、HFC-245fa 又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記発泡剤が HFC-245fa を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

50

触媒をさらに含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

界面活性剤をさらに含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

ポリオールと、ポリイソシアネートと、HFC-245fa と、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びジプロピレングリコールジメチルエーテルの一方又は両方とを含んで成る、ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 16】

ポリウレタンフォームの作製方法であって、1) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、2) 約 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーの存在下でポリオールとポリイソシアネートを組み合わせることを含んで成り；

式中、R が C1～C10 の脂肪族基、C5～C10 の脂環式基、C7～C10 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C1～C10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C5～C10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C7～C10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件下、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C1～C5 のアルキル基であり；並びに

n が 1 以上の整数である；

ポリウレタンフォームの作製方法。

【請求項 17】

前記ヒドロハロカーボンが、分子中に少なくとも 1 つのフッ素原子を含んで成る、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、約 500 g/mol 未満の分子量及び ROH の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか含まないという条件下、R が C1～C10 の脂肪族基、C5～C10 の脂環式基、C7～C10 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C1～C10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C5～C10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C7～C10 の芳香脂肪族基から成る群より選択された、ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 19】

前記ヒドロハロカーボンが、分子中に少なくとも 1 つのフッ素原子を含んで成る、請求項 18 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記少なくとも 1 つの化合物が、メタノール、エタノール、プロパノール異性体、ブタノール異性体、ペンタノール異性体、ヘキサノール異性体、ヘプタノール異性体、オクタノール異性体、ノナノール異性体、デカノール異性体、及びこれらの任意の混合物から成る群より選択された、請求項 18 に記載の組成物。

【請求項 21】

ポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物を含んで成るポリウレタン組成物であって、この反応が、1) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、2) 約 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーの存在下で行われ；

式中、R が C1～C10 の脂肪族基、C5～C10 の脂環式基、C7～C10 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C1～C10 の脂肪族基、窒素原子又は

酸素原子を含んで成る C 5 ～ C 10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C 1 ～ C 5 のアルキル基であり；並びに

n が 1 以上の整数である；

ポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物を含んで成るポリウレタン組成物。

【請求項 2 2】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、1) ポリオールとポリイソシアネートの両方ではなく一方と、2) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、3) 約 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、R が C 1 ～ C 10 の脂肪族基、C 5 ～ C 10 の脂環式基、C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 1 ～ C 10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 5 ～ C 10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C 1 ～ C 5 のアルキル基であり；並びに

n が 1 以上の整数である；

ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 2 3】

前記ヒドロハロカーボンが、分子中に少なくとも 1 つのフッ素原子を含んで成る、請求項 2 2 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、約 500 g/mol 未満の分子量並びに ROH 及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ のうち一方の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、R が C 1 ～ C 10 の脂肪族基、C 5 ～ C 10 の脂環式基、C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 1 ～ C 10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 5 ～ C 10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C 1 ～ C 5 のアルキル基であり；並びに

n が 1 以上の整数である；

ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 2 5】

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物であって、ヒドロフルオロカーボンを含んで成る発泡剤と、約 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、R が C 1 ～ C 10 の脂肪族基、C 5 ～ C 10 の脂環式基、C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 1 ～ C 10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 5 ～ C 10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C 1 ～ C 5 のアルキル基であり；並びに

10

20

30

40

50

n が 1 以上の整数である；

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物。

【請求項 26】

発泡剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、発泡剤が 60～95 wt %、発泡剤用エンハンサーが 40～5 wt % である、請求項 25 に記載の組成物。

【請求項 27】

前記発泡剤が、H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 4 1 b、H C F C - 2 2、H C F C - 1 4 2 b、H F C - 1 3 4 a、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 4 5 c a、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 3 6 5 m f c 又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

10

【請求項 28】

前記発泡剤が、H C F C - 1 4 1 b、H F C - 1 3 4 a、H F C - 2 4 5 f a 又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 29】

前記発泡剤が、H F C - 1 3 4 a、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 3 6 5 m f c、H F C - 2 4 5 f a 又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 30】

前記発泡剤が H F C - 2 4 5 f a を含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 31】

前記発泡剤用エンハンサーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

20

【請求項 32】

前記発泡剤用エンハンサーが、ジプロピレングリコールジメチルエーテルを含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 33】

前記発泡剤用エンハンサーが、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 34】

触媒、シリコン系界面活性剤、難燃剤、連鎖延長剤のうち 1 つ若しくは複数、又はこれらの任意の混合物をさらに含んで成る、請求項 26 に記載の組成物。

30

【請求項 35】

発泡剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、発泡剤が 75～90 wt %、発泡剤用エンハンサーが 25～10 wt % であり、該発泡剤が、H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 4 1 b、H C F C - 2 2、H C F C - 1 4 2 b、H F C - 1 3 4 a、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 4 5 c a、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 3 6 5 m f c 又はこれらの任意の混合物を含んで成り、該発泡剤用エンハンサーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 25 に記載の組成物。

40

【請求項 36】

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物であって、シリコン系界面活性剤と、約 500 g / m o l 未満の分子量及び $\text{RO} - (\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n - \text{R}'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、R が C 1 ～ C 10 の脂肪族基、C 5 ～ C 10 の脂環式基、C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 1 ～ C 10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 5 ～ C 10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 7 ～ C 10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件下、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

50

R”が水素又はC 1～C 5のアルキル基であり；並びに
nが1以上の整数である；

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物。

【請求項37】

シリコーン系界面活性剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、シリコーン系界面活性剤が10～90wt%、発泡剤用エンハンサーが90～10wt%である、請求項36に記載の組成物。

【請求項38】

前記シリコーン系界面活性剤が、ポリエーテルポリシロキサン界面活性剤である、請求項37に記載の組成物。

【請求項39】

前記発泡剤用エンハンサーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項37に記載の組成物。

【請求項40】

前記発泡剤用エンハンサーが、ジプロピレングリコールジメチルエーテルを含んで成る、請求項37に記載の組成物。

【請求項41】

前記発泡剤用エンハンサーが、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを含んで成る、請求項37に記載の組成物。

【請求項42】

触媒、ヒドロハロカーボンである発泡剤、難燃剤、連鎖延長剤のうち1つ若しくは複数、又はこれらの任意の混合物をさらに含んで成る、請求項37に記載の組成物。

【請求項43】

界面活性剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、ポリエーテルポリシロキサン界面活性剤が25～75wt%、発泡剤用エンハンサーが75～25wt%であり、該発泡剤用エンハンサーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項36に記載の組成物。

【請求項44】

H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 4 1 b、H C F C - 2 2、H C F C - 1 4 2 b、H F C - 1 3 4 a、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 4 5 c a、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 3 6 5 m f c又はこれらの任意の混合物を含んで成る発泡剤をさらに含む、請求項43に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリウレタンフォームを作製するための組成物及び方法に関する。より詳しくは、本発明は、ポリウレタンフォームの作製において、ヒドロハロカーボン発泡剤の有効性を向上させるための化合物を組み込んだ組成物及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

硬質ポリウレタンフォームの製造は、特定の従来技術による発泡剤の使用に関する制限によって相当に影響を受ける。これらの発泡剤は環境の点で有害な場合がある。新規のより環境的に許容できる発泡剤が用いられるようになっているが（典型的にはヒドロハロカーボン）、これらは一般にこれまで普通に用いられていたものほど有効ではなく、それゆえ、硬質ポリウレタンフォームの作製プロセス及び／又はフォームそれ自体の特性の向上に関して継続したニーズがある。本発明は、硬質ポリウレタンフォームの作製において使用する発泡剤の有効性を向上させると考えられる化合物に関するニーズに取り組む。

【発明の開示】

【0003】

1つの態様においては、本発明は、ポリウレタンフォームを製造するための組成物である。この組成物は、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、約500g/mol未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族（araliphatic）基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件下、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びに

nが1以上の整数である。

10

【0004】

別の態様においては、本発明はポリウレタンフォームの作製方法である。この方法は、1) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、2) 約500g/mol未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーの存在下でポリオールとポリイソシアネートを組み合わせること

を含んで成り；
式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件下、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びに

nが1以上の整数である。

20

【0005】

さらに別の態様においては、本発明は、ポリウレタンフォームを製造するための組成物である。この組成物は、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、約500g/mol未満の分子量及び ROH の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか含まないという条件下、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択される。

30

【0006】

更なる態様においては、本発明は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物を含んで成るポリウレタン組成物である。この反応は、1) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、2) 約500g/mol未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーの存在下で行われ；

式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件下

40

50

、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；
R" が水素又はC 1～C 5のアルキル基であり；並びに
n が1以上の整数である。

【0007】

なお更なる態様においては、本発明は、ポリウレタンフォームを製造するための組成物である。この組成物は、1) ポリオールとポリイソシアネートの両方ではなく一方と、2) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、3) 約500 g/mol未満の分子量及び $RO-(CH_2CHR''O)_n-R'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、RがC 1～C 10の脂肪族基、C 5～C 10の脂環式基、C 7～C 10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC 1～C 10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC 5～C 10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC 7～C 10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；
R" が水素又はC 1～C 5のアルキル基であり；並びに
n が1以上の整数である。

【0008】

本発明の別の実施態様は、本明細書で別に記載されるように、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、発泡剤用エンハンサーとを組み合わせたものである。このような組み合わせは、ポリウレタンフォームの作製に有用な商業的に売れる製品として利点を有する場合がある。

【0009】

本発明のさらに別の実施態様は、本明細書で別に記載されるように、シリコーン系界面活性剤と発泡剤用エンハンサーとを組み合わせたものである。このような組み合わせは、ポリウレタンフォームの作製に有用な商業的に売れる製品として利点を有する場合がある。

【発明を実施するための最良の形態】**【0010】**

本発明は、硬質のポリウレタン及び／又はポリイソシアヌレートフォームの調製において、ヒドロハロカーボン発泡剤の効率を改善するための発泡剤用エンハンサーとして、低分子量のエーテル及びアルコールの使用を伴う。本明細書で用いられる場合には、「ポリウレタン」という語は、当技術分野で理解されている通り、ポリウレタン及び／又はポリイソシアヌレートを意味するものである。したがって、硬質ポリウレタンフォームは、硬質のポリウレタン及び／又はポリイソシアヌレートフォームであることができる。「ヒドロハロカーボン」という語は、カーボン、水素、及びフッ素と塩素のうち一方又はその両方から成る化合物を意味するよう本明細書で用いられ、他の元素を含まない。

【0011】

本発明によれば、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤の存在下において、ポリイソシアネートとポリオールの反応に有用なエンハンサーが提供される。典型的には、この反応は、ウレタン触媒の存在下で、典型的には界面活性剤の存在下で実施される。エンハンサーは、低分子量のアルコール又はエーテル、例えば、ジ（エチレングリコール）メチルエーテルを含んで成る。

【0012】

本発明によるプロセスは、ヒドロハロカーボン発泡剤、好ましくはC 1～C 4のヒドロフルオロカーボンを用いた硬質ポリウレタンフォームの一般的な調製が、発泡剤の効率を改善するよう本発明による発泡剤用エンハンサーを用いて実施されるということを除けば、硬質ポリウレタンフォームを作製するための従来の手段により容易に実施することができる。

【0013】

[ポリイソシアネート]

10

20

30

40

50

本発明に従って作製される硬質ポリウレタン製品は、例えば、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、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（TDI）及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を含む硬質ポリウレタンフォームの作製について当技術分野で周知である任意の好適な有機ポリイソシアネートを用いて調製することができる。「粗MDI」として商業的に公知の、ダウ・ケミカルによりPAPIとして販売されているジイソシアネートの混合物が特に好適であり、この混合物は、他の異性体及び類似のより高級なポリイソシアネートとともに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを約60%含有する。他の好適なイソシアネートは、2, 4-TDI及び2, 6-TDIそれぞれ単独か、又はそれらを商業的に入手可能な混合物として合わせたものである。さらに、ポリイソシアネートとポリエーテル又はポリエステルポリオールとの部分的に予備反応した混合物を含んで成るこれらポリイソシアネートの「プレポリマー」が好適である。典型的には、上記のポリイソシアネートは、80～400の範囲のイソシアネートインデックスを確立するようポリオールに関連した量において用いられる。

【0014】

[ポリオール]

好適なポリオールは、例えば、ポリアルキレンエーテル及びポリエステルポリオールを含め、硬質ポリウレタンフォームを作製するために当技術分野で典型的に用いられるものである。ポリアルキレンエーテルポリオールは、多価化合物、例えば、ジオール及び／又はトリオールに由来する末端水酸基を有するポリ（エチレンオキシド）及びポリ（プロピレンオキシド）のポリマー及びコポリマーを含む。このようなジオール及びトリオールは、非限定的な例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、スクロースなどの糖類、及び他の低分子量ポリオールを含む。さらに、エチレンジアミン、ジエレントリアミン、トリイレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、トリエタノールアミンなどのようなアミンと、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドとを反応させることにより調製できるアミンポリエーテルポリオールが有用である。

【0015】

本発明の実施においては、上記のような単一の高分子量ポリエーテルポリオールを使用することができる。さらに、このような高分子量ポリエーテルポリオールの混合物、例えば、異なる多官能性材料の混合物及び／又は異なる分子量若しくは異なる化学組成を有する化合物の混合物を使用することができる。有用なポリエステルポリオールは、ジカルボン酸と過剰なジオール、例えば、アジピン酸若しくは無水フタル酸とエチレングリコール若しくはブタンジオールを反応させること、又はカプロラクトンなどのラクトンとプロピレングリコールなどの過剰なジオールを反応させることにより生成されるものを含む。

【0016】

[発泡剤]

硬質フォームを作製するために本発明で使用するヒドロハロカーボン発泡剤は、非限定的な例として、HCF₃C（ヒドロクロロフルオロカーボン）化合物、HF₃C（ヒドロフルオロカーボン）化合物、及びそれらの混合物を含む。ヒドロクロロフルオロカーボン化合物は、分子中に水素、塩素及びフッ素のそれぞれから少なくとも1つの原子を含んで成る。ヒドロフルオロカーボン化合物は、分子中に水素及びフッ素のそれぞれから少なくとも1つの原子を含んで成り、塩素原子を含まない。このようなヒドロハロカーボン発泡剤は、典型的には5～45pphp（ポリオール100部当たりの部）、好ましくは10～25pphpで使用される。

【0017】

好適なHCF₃Cの非限定的な例は、HCF₃C-123、HCF₃C-141b、HCF₃C-22、HCF₃C-142b及びこれらの任意の混合物を含む。好適なHF₃C化合物の非

限定的な例は、HFC-134a、HFC-245fa、HFC-245ca、HFC-236ea、HFC-365mfc及びこれらの任意の混合物を含む。好ましい発泡剤は、HCFC-141b、HFC-134a、HFC-245fa、及びこれらのうち2つ以上の混合物を含む。50～170g/molの分子量と、-60～50℃の沸点と、好ましくは0.10未満のオゾン破壊係数(ODP)(the Assessment Chairs for the Parties to the Montreal Protocol, November, 1991によって作成されたSynthesis of the Reports of the Ozone Scientific Assessment Panel, Environmental Effect Assessment Panel Technology and Economic Assessment Panelにより記載されるODP)とを有する第3世代のC1～C4のHFC発泡剤がより好ましい。これらの基準を満たすHFCは、HFC-134a、HFC-236ea、HFC-365mfc及び最も好ましくはHFC-245faを含む。これらの混合物も同様に使用することができる。水は、0～4pphp(ポリオール100部当たりの部)で以て処方物中に含むことができる。本発明によるHFC発泡剤と組み合わせて任意選択で使用できる他の発泡剤は、HCFC、CFC(クロロフルオロカーボン)、ペンタンなどの炭化水素等を含む。本発明の1つの実施態様においては、発泡剤は、単独で又は1つ若しくは複数のCFCと組み合わせて、分子中に少なくとも1つのフッ素原子を含んで成る1つ又は複数のヒドロハロカーボンから本質的に成る。

【0018】

[発泡剤用エンハンサー]

本発明による発泡剤用エンハンサーは、約500g/mol未満の分子量と、構造I、即ち、



による分子式とを有する化合物を含み、式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件で、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル又はブチリルであり；R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びにnが1以上の整数である。典型的には、nは(1と7も含めて)1～7である。構造Iによる化合物の混合物も同様に使用することができる。

【0019】

R''に有用である好適なC1～C5アルキル基は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、2-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、2-メチルブチル及び3-メチルブチルを含む。好適な窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基は、窒素原子がアミン基の形態で取り込まれた基、及び酸素原子がエーテル基、水酸基又はカルボニル基として取り込まれた基を含む。好適な窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基は、窒素原子がアミン基の形態で又は複素環の員として取り込まれた基、及び酸素原子がエーテル基、水酸基、カルボニル基、又は複素環の員として取り込まれた基を含む。

【0020】

構造Iによる例示的な化合物は、2つの末端エーテル基を有する化合物、1つの末端エーテル基と1つの末端水酸基を有する化合物、及び1つの末端エーテル基と1つの末端水酸基を有する化合物のアセチル、プロピオニル又はブチリルエステルを含む。好ましいエンハンサーは、オキシエチレン基、-(CH₂CH₂O)-及び/又はオキシプロピレン基、-(CH₂CH(CH₃)O)-を含んで成る。

【0021】

2つの末端エーテル基を含有する構造Iによる発泡剤用エンハンサーは、1つの例示的

な実施態様では、ジプロピレングリコールジメチルエーテルを含む。

【0022】

1つの末端エーテル基と1つの末端水酸基を含有する構造Iによる発泡剤用エンハンサーは、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、及びトリプロピレングリコールモノブチルエーテルを含む。

【0023】

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、及びプロピレングリコールモノブチルエーテルが特に有用である。1つの好ましい発泡剤用エンハンサーは、ジエチレングリコールモノメチルエーテルである。

【0024】

1つの末端エーテル基と1つの末端エステル基を含有する構造Iによる発泡剤用エンハンサーは、1つの末端エーテル基と1つの末端水酸基を含有する化合物のアセチル、プロピオニル又はブチリルエステル、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む。

【0025】

本発明による好適な発泡剤用エンハンサーはまた、約500 g/mol未満の分子量と化学式ROH（Rは上で規定の通り）を有する化合物を含む。このカテゴリーにおいて好適である例示的な化合物は、メタノール、エタノール、並びにプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール及びデカノールの任意の異性体を含む。

【0026】

これらの何れかと構造Iで表されるエンハンサーの何れかとの混合物も同様に使用することができる。結果として得られるフォームの所望の特性に応じて、任意の量のエンハンサーを使用することができる。しかしながら、典型的には、発泡剤用エンハンサー又は発泡剤用エンハンサーの混合物は、組成物の少なくとも2 pphp、典型的には少なくとも4 pphp、さらにより典型的には少なくとも5 pphpを構成する。典型的には、それは多くとも12 pphp、より典型的には多くとも7 pphp、さらにより典型的には多くとも6 pphpを構成する。

【0027】

本発明の有用な商業的態様は、ヒドロハロカーボン発泡剤と、発泡剤用エンハンサーとを含んで成る組成物である。このような組成物は、60～95 wt%の発泡剤及び40～5 wt%の発泡剤用エンハンサー、好ましくは75～90 wt%の発泡剤及び25～10 wt%の発泡剤用エンハンサーを含んで成ることができる。

【0028】

〔触媒〕

触媒は、本発明によるポリウレタンフォームを形成する反応を促進させるのに使用することができる。触媒組成物は、第三級アミン、有機スズ化合物、及びカルボキシレートウレタン触媒などのウレタン技術で周知の任意の触媒であることができる（ゲル化及び／又は発泡）。有用な触媒の典型的な例は、トリエチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルヘキサレンジアミン、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、トリ（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロトリアジン、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ペンタメチルジエチレントリアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、メチルモルホリン、エチルモルホリン、四級アンモニウム塩などのアミン触媒、有機酸の塩、及びジラウリン酸ジブチルスズなどのスズ触媒等である。

【0029】

触媒組成物の触媒的に効果のある量が、ポリウレタンの処方において使用される。より

10

20

30

40

50

具体的には、触媒組成物の好適な量は、典型的にポリウレタンの処方においてポリオール 100部当たり約0.01～10重量部（0.01～10 p p h p）、好ましくは0.5～4 p p h pである。

【0030】

[界面活性剤]

界面活性剤は、本発明によるポリウレタンフォームの組成物及び方法において使用することができる。ポリウレタンの製造においてフォーム特性を制御するのに使用する好適な幾つかの界面活性剤が当技術分野で公知である。例示的な界面活性剤は、C h o j n a c k iらの米国特許第5,883,142号明細書に開示されているものを含めて、ポリエーテルポリシロキサンコポリマーなどのシリコン系界面活性剤を含む。このような界面活性剤は、典型的には0.5～7 p p h p、好ましくは2.5～4 p p h pで使用される。

10

【0031】

本発明の別の有用な商業的实施態様は、シリコン系界面活性剤と発泡剤用エンハンサーとを含んで成る組成物である。このような組成物は、10～90 w t %のシリコン系界面活性剤及び90～10 w t %の発泡剤用エンハンサー、好ましくは25～75 w t %のシリコン系界面活性剤及び75～25 w t %の発泡剤用エンハンサーを含んで成ることができる。

【0032】

[他の成分]

硬質ポリウレタンフォーム処方物において使用できる他の典型的な試剤は、難燃剤並びにエチレングリコール及びブタンジオールなどの連鎖延長剤を含む。

20

【実施例】

【0033】

本発明による発泡剤用エンハンサーと、第3世代の発泡剤、例えば、H F C - 2 4 5 f aとを含有する1.5～2.5 l b / f t ³（24～40 k g / m ³）の密度（例えば、アプライアンスフォーム）を有する典型的な範囲の従来技術の硬質フォーム処方物（表1）は、以下の重量部（p b w）の成分を含んで成ることができる。

【0034】

[表1]

30

表1 一般的な硬質フォーム処方物

成分	pbw
ポリオール	100
シリコン界面活性剤	1-3
発泡剤	20-40
水	0-3
触媒	1-3
ポリイソシアネート	NCOインデックス=80-400

40

【0035】

表1及び以降において使用される場合には、「N C Oインデックス」という語は、この語がポリウレタン技術で通例使用される通り、イソシアネートインデックスを意味する。処方物の表においてこの語を使用することにより、示されるN C Oインデックスの処方物を達成するよう適切な量のポリイソシアネートを使用すべきであることが示される。

【0036】

以下の例においては、（表2に示す）具体的な硬質ポリウレタンフォーム処方物を、フ

50

フォームを製造するための対照標準処方物として使用した。発泡剤用エンハンサーを表3に示す処方物に取り込み、表2及び表3の処方物を用いたフォーム製造の実験結果を表4において比較する。

【0037】

【表2】

表2 対照標準処方物

成分	pbw
ポリオール*	100.0
シリコーン界面活性剤	4.0
HFC-245fa	35.0
水	1.3
アミン触媒**	2.3
ポリイソシアネート***	NCOインデックス=105

10

* 約350～400のヒドロキシル価を有するスクロース誘導エチレンオキシド／プロピレンオキシドコポリマー

** エアプロダクツ・アンド・ケミカルズ社より入手可能なPolycat（登録商標）5及びPolycat（登録商標）41が重量比で2：1の混合物

20

*** ニュージャージー州、ウェスト・デプフォードのハンツマン・ポリウレタンズによりRubiate（登録商標）Mの名称で販売されているポリマーMDI

【0038】

【表3】

表3 例の処方物

成分	pbw
ポリオール	100.0
シリコーン界面活性剤	4.0
HFC-245fa	35.0
水	1.3
アミン触媒	2.3
発泡剤用エンハンサー	6.0
ポリイソシアネート	NCOインデックス=105

30

40

【0039】

【例1】

ポリマーMDIを除いて、表2及び表3の成分を組み合わせ、混合物が温度に対して平衡化するまで10℃で温置した。樹脂を紙コップに入れて計量し、イソシアネート（NCO）インデックスが105になるような量においてポリマーMDIをコップに添加した。この混合物を高速ミキサーで8秒間攪拌し、次いで、発泡素材を有するコップを、フォームフロー及び他の物理的性質を測定するために設計されたL型モールドに置いた。このL型モールドを49℃に加熱し、発泡剤用エンハンサーの初期スクリーニングに使用した。対照標準処方物（表2）を用いて参照フォームを調製し、発泡剤用エンハンサー（表3）を

50

含有するフォームと比較するためフォームフロー及びフォーム密度を測定した。

【0040】

フォームフローは、一定量のフォーム処方物（475 g）をモールドに導入した際のL型モールドの%充填を測定することにより決定し、より高い%充填が等しい質量の試料に関してより良好なフローを示す。フォームフロー及び密度の比較に加えて、各処方物からのフォームを評価してk-ファクターと圧縮強度を決定した。フォームの上部12インチを3つのセクションに切り分け、次いで-30℃で72時間保管し、体積変化を測定して一般に容認された産業標準に従って十分な寸法安定性を示す2%未満の変化であることを確認した。フォームの次のセクションを用いてコア試料をカットし、L a s e r c o m p F o x 200熱流量計においてk-ファクター又は熱流量を測定した。

10

【0041】

表4は、本発明による幾つかの発泡剤用エンハンサーに関するフォーム性能データの要約である。各エンハンサーに関して、L型モールドの対応する%充填及びk-ファクターを記録した。

【0042】

【表 4】

表 4 発泡剤用エンハンサーの性能

ID	化合物	%充填	K-ファクター (W/mK)
1	対照標準 (エンハンサーなし)	92.5	0.0206
2	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	99.2	0.0206
3	トリプロピレングリコールモノブチルエーテル	95.6	0.0206
4	プロピレングリコールモノブチルエーテル	97.7	0.0209
5	ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル	94.8	0.0212
6	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	98.0	0.0208
7	プロピレングリコールモノメチルエーテル	99.0	0.0212
8	エチレングリコールモノブチルエーテル	96.1	0.0221
9	ジプロピレングリコールジメチルエーテル	97.2	0.0222
10	ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	96.1	0.0215
11	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	96.7	0.0212
12	プロピレングリコールモノプロピルエーテル	97.7	0.0212
13	エチレングリコールフェニルエーテル	95.9	0.0215
14	トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル	95.7	0.0216

【0043】

対照標準（1）と比較して、発泡剤用エンハンサー 2～14 のすべてが、わずかにだけより悪い（より高い数値の）k-ファクターに対して遜色のない、改善されたフロー（%充填に関するより高い値）を示した。最も良いフロー及びk-ファクターを得た発泡剤用エンハンサーは（2）、即ち、ジ（エチレングリコール）メチルエーテルであった。

【0044】

[例 2]

発泡剤の低減に関するジ（エチレングリコール）メチルエーテルの有効性をさらに実証するため、より大規模な高圧機械で評価した。ポリマーMDIを除いて、表3の成分を5ガロンの加圧デイトンクにおいて組み合わせ、混合物が温度に対して平衡化するまで26.7℃で温置した。ポリマーMDIを別の5ガロンの加圧デイトンクに温置し、同様に26.7に温置した。両方のデイトンク中の成分を平衡化させた後、それらを高圧衝突混合ヘッドにより13,790KPa（2000psi）で互いに混合した。この反応素材を4

10

20

30

40

50

9℃に加熱した200×20×5cmのモールドに注いだ。

【0045】

十分な発泡混合物をモールドに添加し、最小充填を含めて複数の密度でパネルを得た。物理的性質の要件をパスする最低密度を決定するため、いくつかの過充填密度を作り出した。フォームパネルを6分後にモールドから取り出し、23℃で18～24時間熟成させた。パネルの底部から20.3×20.3×2.54cm(8×8×1インチ)の部分を切り取り、Lasercomp Fox 200熱流量計においてそれぞれのk-ファクターを評価した。寸法安定性が得られる密度を決定するため、4つの試料をパネル20.3×10.2×5.1cm(8×4×2インチ)の上部から切り取った。

【0046】

表5は、表3からの処方においてジ(エチレングリコール)メチルエーテルを6pbwで用いたフォーム性能のデータをまとめている。この例の目的は、HFC-245faの低減を最大にしながら、対照標準の密度とフォーム性能を調和させることである。表は、ジ(エチレングリコール)メチルエーテルの発泡剤用エンハンサーにより、フォームの熱的性質に対して相当な不利益なく、また圧縮強度に対して改善されて、より低いHFC-245fa濃度が可能となることをはっきりと示している。圧縮強度の値は、フォームを物理的に押しつぶして破損させるのに必要とされる力の大きさである。より高い力は、フォームの機械的性質が改善されたことに関連し、最終製品(例えば、冷蔵庫)の構造保全を与える。表5は、発泡剤用エンハンサーとしてジ(エチレングリコール)メチルエーテルを使用することでHFC-245faを19%低減することができ、等しい又はさらに改善された圧縮強度を維持しながら、同等なk-ファクターのフォームが得られることを示している。

【0047】

【表5】

表5 発泡剤使用量の低減

処方	エンハンサー (pphp)	HFC-245fa (pphp)	最小充填 (密度 Kg/m ³)	K-ファクター (W/mK)	圧縮強度(KPa) 鉛直/平行
1	なし	35.2	32.84	0.0195	138/159
2	6.0	28.5	32.68	0.0195	165/193
3	6.0	28.5	32.04	0.0198	159/200
4	6.0	28.5	33.00	0.0196	152/186

【0048】

上記の実験データは、ヒドロハロカーボン発泡剤、特にHFC-245faを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造において、本発明による発泡剤用エンハンサーを使用することで、より高い発泡剤含量を有しかつエンハンサーのない参照フォームに少なくとも等しい物理的性質を保持しながら、減少した発泡剤量で以ってフォームの製造が可能となることを示している。いくつかの場合、圧縮強度はエンハンサーを使用することで改善される。

【0049】

本発明は、具体的な実施態様を参照して本明細書で説明かつ記載されるが、本発明は、示された詳細に限定することを意図するものではない。それどころか、特許請求の範囲は、細部においてなされるが、それにも関わらず本発明の効果を達成することができる様々な改良を含むということが意図される。

【手続補正書】

【提出日】平成16年12月22日(2004.12.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、R が C1～C10 の脂肪族基、C5～C10 の脂環式基、C7～C10 の芳香脂肪族 (araliphatic) 基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C1～C10 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C5～C10 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C7～C10 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C1～C5 のアルキル基であり；並びに

n が 1 以上の整数である；

ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの化合物が水酸基を含まない、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

R'' が水素又はメチルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの化合物が、ジプロピレングリコールジメチルエーテルを含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの化合物が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの化合物が、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記発泡剤が、HFC-123、HFC-141b、HFC-22、HFC-142b、HFC-134a、HFC-245fa、HFC-245ca、HFC-236ea、HFC-365mfc 又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記発泡剤が、 $50 \sim 170 \text{ g/mol}$ の分子量と、 $-60^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の沸点と、 0.10 未満のオゾン破壊係数とを有する C1～C4 のヒドロフルオロカーボンを含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

触媒をさらに含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

界面活性剤をさらに含んで成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

ポリオールと、ポリイソシアネートと、HFC-245fa と、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びジプロピレングリコールジメチルエーテルの一方又は両方とを含

んで成る、ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 1 2】

ポリウレタンフォームの作製方法であって、1) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、2) 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーの存在下でポリオールとポリイソシアネートを組み合わせることを含んで成り；

式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件で、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びに

nが1以上の整数である；

ポリウレタンフォームの作製方法。

【請求項 1 3】

前記ヒドロハロカーボンが、分子中に少なくとも1つのフッ素原子を含んで成る、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、 500 g/mol 未満の分子量及び ROH の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか含まないという条件で、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択された、ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項 1 5】

前記少なくとも1つの化合物が、メタノール、エタノール、プロパノール異性体、ブタノール異性体、ペンタノール異性体、ヘキサノール異性体、ヘプタノール異性体、オクタノール異性体、ノナノール異性体、デカノール異性体、及びこれらの任意の混合物から成る群より選択された、請求項 1 4 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

ポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物を含んで成るポリウレタン組成物であって、この反応が、1) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、2) 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーの存在下で行われ；

式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件で、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びに

nが1以上の整数である；

ポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物を含んで成るポリウレタン組成物。

【請求項 1 7】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、1) ポリオールとポリイソシ

アネートの両方ではなく一方と、2) ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、3) 500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件で、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びに

nが1以上の整数である；

ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項18】

前記ヒドロハロカーボンが、分子中に少なくとも1つのフッ素原子を含んで成る、請求項1、14又は17に記載の組成物。

【請求項19】

ポリウレタンフォームを製造するための組成物であって、ポリオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロハロカーボンを含んで成る発泡剤と、500 g/mol 未満の分子量並びに ROH 及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ のうち一方の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件で、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びに

nが1以上の整数である；

ポリウレタンフォームを製造するための組成物。

【請求項20】

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物であって、ヒドロフルオロカーボンを含んで成る発泡剤と、500 g/mol 未満の分子量及び $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_n-\text{R}'$ の分子式を有する少なくとも1つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、RがC1～C10の脂肪族基、C5～C10の脂環式基、C7～C10の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC1～C10の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成るC5～C10の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成るC7～C10の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも1つの化合物が1分子当たり1つの水酸基しか有さないという条件で、R'が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R''が水素又はC1～C5のアルキル基であり；並びに

nが1以上の整数である；

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物。

【請求項21】

発泡剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、発泡剤が60～95wt%、発泡剤用エンハンサーが40～5wt%である、請求項20に記載の組成物。

【請求項22】

前記発泡剤が、HCFCl-123、HCFCl-141b、HCFCl-22、HCFCl-142b、HFC-134a、HFC-245fa、HFC-245ca、HFC-236ea、HFC-365mfc又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項21に記載の組成物。

載の組成物。

【請求項 2 3】

触媒、シリコン系界面活性剤、難燃剤、連鎖延長剤のうち 1 つ若しくは複数、又はこれらの任意の混合物をさらに含んで成る、請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

発泡剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、発泡剤が 7 5 ～ 9 0 w t %、発泡剤用エンハンサーが 2 5 ～ 1 0 w t % であり、該発泡剤が、H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 4 1 b、H C F C - 2 2、H C F C - 1 4 2 b、H F C - 1 3 4 a、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 4 5 c a、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 3 6 5 m f c 又はこれらの任意の混合物を含んで成り、該発泡剤用エンハンサーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 2 0 に記載の組成物。

【請求項 2 5】

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物であって、シリコン系界面活性剤と、5 0 0 g / m o l 未満の分子量及び $R O - (C H_2 C H R'' O)_n - R'$ の分子式を有する少なくとも 1 つの化合物を含んで成る発泡剤用エンハンサーとを含んで成り；

式中、R が C 1 ～ C 1 0 の脂肪族基、C 5 ～ C 1 0 の脂環式基、C 7 ～ C 1 0 の芳香脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 1 ～ C 1 0 の脂肪族基、窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 5 ～ C 1 0 の脂環式基、及び窒素原子又は酸素原子を含んで成る C 7 ～ C 1 0 の芳香脂肪族基から成る群より選択され；

該少なくとも 1 つの化合物が 1 分子当たり 1 つの水酸基しか有さないという条件で、R' が、R、水素、アセチル、プロピオニル及びブチリルから成る群より選択され；

R'' が水素又は C 1 ～ C 5 のアルキル基であり；並びに

n が 1 以上の整数である；

ポリウレタンフォームの製造に有用な組成物。

【請求項 2 6】

シリコン系界面活性剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、シリコン系界面活性剤が 1 0 ～ 9 0 w t %、発泡剤用エンハンサーが 9 0 ～ 1 0 w t % である、請求項 2 5 に記載の組成物。

【請求項 2 7】

前記シリコン系界面活性剤が、ポリエーテルーポリシロキサン界面活性剤である、請求項 2 6 に記載の組成物。

【請求項 2 8】

前記発泡剤用エンハンサーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 2 1 又は 2 6 に記載の組成物。

【請求項 2 9】

前記発泡剤用エンハンサーが、ジプロピレングリコールジメチルエーテルを含んで成る、請求項 2 1 又は 2 6 に記載の組成物。

【請求項 3 0】

前記発泡剤用エンハンサーが、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを含んで成る、請求項 2 1 又は 2 6 に記載の組成物。

【請求項 3 1】

触媒、ヒドロハロカーボンである発泡剤、難燃剤、連鎖延長剤のうち 1 つ若しくは複数、又はこれらの任意の混合物をさらに含んで成る、請求項 2 6 に記載の組成物。

【請求項 3 2】

界面活性剤及び発泡剤用エンハンサーに基づいて、ポリエーテルーポリシロキサン界面活性剤が 2 5 ～ 7 5 w t %、発泡剤用エンハンサーが 7 5 ～ 2 5 w t % であり、該発泡剤用エンハンサーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモ

ノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、又はこれらの任意の混合物を含んで成る、請求項 2 5 に記載の組成物。

【請求項 3 3】

H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 4 1 b、H C F C - 2 2、H C F C - 1 4 2 b、H F C - 1 3 4 a、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 4 5 c a、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 3 6 5 m f c 又はこれらの任意の混合物を含んで成る発泡剤をさらに含む、請求項 3 2 に記載の組成物。

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ジョン ウィリアム ミラー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 1 0 3, アレンタウン, リバーベンド ロード 2 4 9 0

Fターム(参考) 4J034 DA01 DB03 DB07 DG10 HA01 HA07 HC12 HC64 HC67 HC71

KD12 NA02 NA05 NA07 QC01

【外国語明細書】
2005105272000001.pdf