

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5452890号
(P5452890)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 18/16 (2006. 01)

C O 8 G 18/16

C O 8 G 101/00 (2006. 01)

C O 8 G 101:00

請求項の数 9 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-154668 (P2008-154668)
 (22) 出願日 平成20年6月12日 (2008. 6. 12)
 (65) 公開番号 特開2008-308689 (P2008-308689A)
 (43) 公開日 平成20年12月25日 (2008. 12. 25)
 審査請求日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)
 (31) 優先権主張番号 11/762, 360
 (32) 優先日 平成19年6月13日 (2007. 6. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 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
 7201 Hamilton Boule
 vard, Allentown, Pe
 nnsylvania 18195-15
 01, USA
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

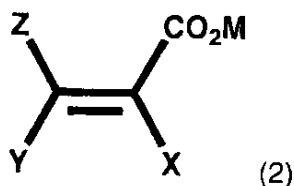
(54) 【発明の名称】 スプレーフォーム用途向けの三量化触媒としてのテトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイソシアヌレート / ポリウレタンスプレーフォームの製造法であって、
 スプレーミキシングヘッド内で、n - ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、及び
 それらの任意の組み合わせから成る群から選択される発泡剤の存在下で、ポリイソシアネ
 ートと、少なくとも1種のポリオール、及び次の式(2)：

【化1】



(式中、

X、Y及びZは、独立して、C1～C36アルキル、アルケニル、アリール又はアラル
 キル(それらは、置換されているか又は置換されていない)；-CO₂H；-CO₂M；又
 は水素原子であり、そして

Mはテトラアルキルアンモニウムイオンであるが、ただし

X、Y又はZが $-CO_2M$ の場合には、X、Y又はZにおける $-CO_2M$ のMはアルカリ金属であることができる)

の α 、 β -不飽和カルボキシレート塩を少なくとも1種含む三量化反応を触媒するための有効量の触媒組成物を含むポリオール組成物とを接触させることにより製造された組成物を、表面にスプレーすることを含む、

前記製造法。

【請求項2】

少なくとも1種のウレタン触媒をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

X、Y及びZが、独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、フェニル、トリル、ベンジル、 $-CO_2H$ 、又は $-CO_2M$ から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

Mが、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリプロピルメチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリブチルエチルアンモニウム、トリブチルプロピルアンモニウム又はテトラブチルアンモニウムである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記 α 、 β -不飽和カルボキシレート塩が、アクリル酸の塩、メタクリル酸の塩、フマル酸の塩、マレインの塩、又はそれらの任意の組み合わせである、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記 α 、 β -不飽和カルボキシレート塩が、テトラメチルアンモニウムアクリレート、テトラエチルアンモニウムアクリレート、テトラプロピルアンモニウムアクリレート、テトラブチルアンモニウムアクリレート、トリメチルエチルアンモニウムアクリレート、トリエチルメチルアンモニウムアクリレート、トリプロピルメチルアンモニウムアクリレート、トリメチルプロピルアンモニウムアクリレート、トリメチルブチルアンモニウムアクリレート、トリブチルメチルアンモニウムアクリレート、トリエチルブチルアンモニウムアクリレート、トリブチルエチルアンモニウムアクリレート、トリブチルプロピルアンモニウムアクリレート、トリプロピルブチルアンモニウムアクリレート、テトラメチルアンモニウムメタクリレート、テトラエチルアンモニウムメタクリレート、テトラプロピルアンモニウムメタクリレート、テトラブチルアンモニウムメタクリレート、トリメチルエチルアンモニウムメタクリレート、トリエチルメチルアンモニウムメタクリレート、トリプロピルメチルアンモニウムメタクリレート、トリメチルプロピルアンモニウムメタクリレート、トリメチルブチルアンモニウムメタクリレート、トリブチルメチルアンモニウムメタクリレート、トリエチルブチルアンモニウムアクリレート、トリブチルエチルアンモニウムメタクリレート、トリブチルプロピルアンモニウムメタクリレート、トリプロピルブチルアンモニウムメタクリレート、モノ(テトラメチルアンモニウム)フマレート、ビス(テトラメチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムテトラメチルアンモニウム、モノ(トリメチルエチルアンモニウム)フマレート、ビス(トリメチルエチルアンモニウム)フマレート、モノ(トリエチルメチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムトリエチルメチルアンモニウム、フマル酸カリウムトリメチルエチルアンモニウム、モノ(テトラエチルアンモニウム)フマレート、ビス(テトラエチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムテトラエチルアンモニウム、モノ(テトラプロピルアンモニウム)フマレート、ビス(テトラプロピルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムテトラプロピルアンモニウム、ビス(トリプロピルメチルアンモニウム)フマレート、モノ(トリプロピルエチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムトリプロピルメチルア

10

20

30

40

50

ンモニウム、ビス(トリプロピルエチルアンモニウム)フマレート、モノ(トリプロピルエチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムトリプロピルエチルアンモニウム、ビス(トリプロピルメチルアンモニウム)フマレート、モノ(トリプロピルメチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムトリプロピルメチルアンモニウム、モノ(テトラブチルアンモニウム)フマレート、ビス(テトラブチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムテトラブチルアンモニウム、ビス(トリブチルメチルアンモニウム)フマレート、モノ(トリブチルメチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムトリブチルメチルアンモニウム、ビス(トリブチルエチルアンモニウム)フマレート、モノ(トリブチルエチルアンモニウム)フマレート、フマル酸カリウムトリブチルエチルアンモニウム、モノ(テトラメチルアンモニウム)マレエート、ビス(テトラメチルアンモニウム)マレエート、マレイン酸カリウムテトラメチルアンモニウム、モノ(トリメチルエチルアンモニウム)マレエート、ビス(トリメチルエチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリエチルメチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムトリエチルメチルアンモニウム、フマル酸カリウムトリメチルエチル、モノ(テトラエチルアンモニウム)マレエート、ビス(テトラエチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムテトラエチルアンモニウム、モノ(テトラプロピルアンモニウム)マレエート、ビス(テトラプロピルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムテトラプロピルアンモニウム、ビス(トリプロピルメチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリプロピルメチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムトリプロピルメチルアンモニウム、ビス(トリプロピルエチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリプロピルエチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムトリプロピルエチルアンモニウム、ビス(トリプロピルメチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリプロピルメチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムトリプロピルメチルアンモニウム、モノ(テトラブチルアンモニウム)マレエート、ビス(テトラブチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムテトラブチルアンモニウム、ビス(トリブチルエチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリブチルメチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムトリブチルメチルアンモニウム、ビス(トリブチルエチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリブチルエチルアンモニウム)マレエート、フマル酸カリウムトリブチルエチルアンモニウム、又はそれらの任意の組み合わせである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 7】

30

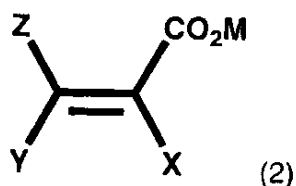
前記 α , β - 不飽和カルボキシレート塩が、テトラメチルアンモニウムアクリレート又はテトラメチルアンモニウムマレエートである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ポリイソシアヌレート/ポリウレタンスプレーフォームの調製法であって、スプレーミキシングヘッド内で、 n - ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、及びそれらの任意の組み合わせから成る群から選択される発泡剤の存在下で、少なくとも 1 種のポリイソシアネートと、少なくとも 1 種のポリオール、及び次の式 (2) :

【化 2】

40



(式中、

X、Y 及び Z は、独立して、C 1 ~ C 3 6 アルキル、アルケニル、アリール又はアラル

50

キル（それらは、置換されているか又は置換されていない）； $-CO_2H$ ； $-CO_2M$ ；又は水素原子であり、そして

Mはテトラアルキルアンモニウムイオンであるが、ただし

X、Y又はZが $-CO_2M$ の場合には、X、Y又はZにおける $-CO_2M$ のMはアルカリ金属であることができる）

の α 、 β -不飽和カルボキシレート塩を少なくとも1種含む有効量の触媒組成物を含むポリオール組成物とを接触させるステップ、そして

表面上に接触生成物をスプレーするステップ、
を含む、前記調製法。

【請求項9】

前記ポリイソシアネート及び前記ポリオール組成物が、次の成分：

成分	重量部 (p p h p)		
ポリエステルポリオール	10	~	100
マンニヒポリオール	0	~	90
ポリエーテルポリオール	0	~	90
発泡剤	5	~	40
シリコーン界面活性剤	0.2	~	5
水	0	~	10
アミン触媒	0	~	20
金属触媒	0	~	20
三量化触媒	0.1	~	10
イソシアネートインデックス (NCOインデックス)	80	~	500

（ここで、前記三量化触媒は、式(2)の α 、 β -不飽和カルボキシレート塩である）
を含む、請求項1~8のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、ポリイソシアヌレート/ポリウレタン (PIR/PUR) スプレーフォーム配合物、及びPIR/PURスプレーフォームを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

典型的には、ポリイソシアヌレート/ポリウレタン (PIR/PUR) スプレーフォームは、触媒の存在下で、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより製造される。追加の添加剤が、存在することができる。

【0003】

コンクリート、木材及びスチール等の表面上にPIR/PURフォームをスプレーする際に、遭遇することが多い課題は、市販の触媒（すなわち、アルカリ金属カルボキシレート）を使用すると、フォーム組成物の表面付着が弱くなることである。市販のアルカリ金属カルボキシレートにより製造されたフォームの表面は、脆砕性及び弱い表面硬化により特徴付けられるのが一般的である。先行技術において見出されるアルカリ金属カルボキシレート塩はまた、フォームの増加の間に、高さ対時間をプロットすると、特有の三量化「段階」を示す増加プロファイルから明らかなように、いくつかの望まない加工特性を有する。アルカリ金属カルボキシレート塩により示されるこの挙動は、低可燃性スプレーフォーム製品を製造するために通常用いられる高いイソシアネートインデックスにおけるPIR/PUR配合物を加工する際によく知られている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

他の市販のカルボキシレート塩、例えば、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムカルボキシレートに基づくものは、それらの滑らかな増加プロファイル及び良好な表

10

20

30

40

50

面硬化により明らかなように、良好な加工特性を示している。残念なことに、これらの触媒は、フォームが製造される温度で、通常は不安定であり、揮発性のアミン副産物中に分解する。この分解過程は、最終製品に望まないアミン臭気を与えることに関与する。これは、スプレーフォームにおいて特に重大である。というのは、それらが、アミン蒸気が閉鎖的な空間に閉じ込められるために、揮発性のアミン濃度が高くなりうる屋内で通常適用され、不愉快な臭気及び未知のアミン排出物に消費者がさらされる原因となるからである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

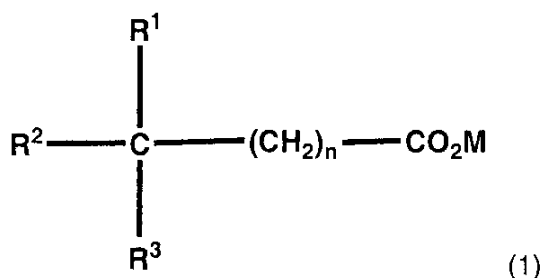
本発明は、スプレーミキシングヘッド内で、ポリイソシアネートと、少なくとも1種のポリオール、立体障害を有する(sterically hindered)カルボキシレート塩、 α , β -不飽和カルボキシレート塩、又はそれらの混合物であるテトラアルキル第4級アンモニウムカルボキシレート塩を少なくとも1種含む三量化反応を触媒するための有効量の触媒組成物、及び少なくとも1種の発泡剤(当該少なくとも1種の発泡剤は、クロロフルオロカーボン(CFC)ではない)を含むポリオール組成物とを接触させることにより製造した組成物を表面にスプレーすることを含む、スプレーフォームを製造するための方法を提供する。当該方法は、スプレーミキシングヘッドにおいて、ポリイソシアネートと、少なくとも1種のポリオールを含むポリオール成分、少なくとも1種のテトラアルキル第4級アンモニウムカルボン酸塩(立体障害を有するカルボキシレート塩、 α , β -不飽和カルボキシレート塩、又はそれらの混合物)を含む、三量化反応を触媒するために有効量の触媒組成物、及び少なくとも1種の発泡剤(クロロフルオロカーボン(CFC)ではないという条件で、少なくとも1種の発泡剤)とが、接触することにより製造される。CFCが、成層圏においてオゾンを激減することができることが見出されたため、この類の発泡剤は、本発明における用途には望ましくない。

【0006】

さらに、本発明はまた、下記のテトラアルキル第4級アンモニウムカルボン酸塩を少なくとも1種を含む、PIR/PURスプレーフォームを製造するための触媒組成物を開示する。

(a) 次の式(1)を有する立体障害を有するカルボキシレート塩

【化1】



(式中、

R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立して、C1～C18アルキル、アルケニル、アリール又はアラルキル(それらは、置換されているか又は置換されていない)から選択され；

n は、0～10の整数であり；そして

M は、第4級アンモニウムイオンである)又は

(b) 次の式(2)を有する α , β -不飽和カルボキシレート塩

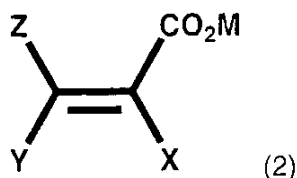
10

20

30

40

【化 2】



10

(式中、

X、Y及びZは、独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、フェニル、トリル、ベンジル、 $-CO_2H$ 又は $-CO_2M$ から選択され；そして

Mは、第4級アンモニウムイオンであり、そして

X、Y又はZが $-CO_2H$ 又は $-CO_2M$ である場合には、Mもまた、アルカリ金属であることができる)。

【0007】

上記カルボキシレート塩(a)及び(b)において、上記第4級アンモニウムイオンMは、テトラアルキルアンモニウムイオンであり、ここで上記アルキル基は、独立して、メチル、エチル、プロピル又はブチルである。

20

【0008】

驚くべきことに、スプレーPIR/PUR触媒として用いられる場合、本発明のテトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩は、2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムカルボキシレートのような市販の製品を用いて得られるものと同様である滑らかな増加プロファイルを提供することができる。言い換えれば、本発明のカルボキシレートは、より容易なスプレー工程を可能とする三量化「段階」が最小である滑らかな増加プロファイルを示す。本発明において用いられる触媒組成物はまた、高いイソシアネートインデックスにおける操作の場合に良好な挙動を示し、さらにアミン臭気を有しないフォームを製造するフォーム製造の温度の下、熱的に分解しない。さらに、上記触媒組成物により、表面脆砕性を最小とし、そして最終製品における表面付着を向上させるより速い表面硬化(スプレーフォームに関する重要な特性)が可能となる。

30

【0009】

定義

当業者が本発明の詳細な説明を理解するために、次の定義を提供する。

PIR - ポリイソシアヌレート

PUR - ポリウレタン

イソシアネートインデックス - 用いられるポリイソシアネートの実際の量を、反応混合物中の全ての活性水素と反応するために要求されるポリイソシアネートの化学量論的な量で割り、100を乗ずる。 $(Eq\ NCO / 活性水素のEq) \times 100$ としても知られている。

40

p p h p - ポリオール100重量部あたりの重量部

Air Products and Chemicals, Inc. (APCI)から市販される、DABCO(商標)K15触媒は、ジエチレングリコール中の2-エチルヘキサノエート(オクタン酸カリウムとして公知)の70%溶液である。

APCIから市販される、DABCO TMR(商標)触媒は、エチレングリコール中、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムオクトエートの75%溶液である。

APCIから市販される、Polycat(商標)触媒は、ウレタン触媒、すなわち、ペンタメチルジエチレントリアミンである。

【0010】

50

本明細書において、用語「接触生成物」は、組成物を記載するために用いられ、当該組成物は、任意の順序、様式、及び長さにおいて共に接触される。例えば、上記成分を、配合するか又は混合することにより接触させることができる。さらに任意成分の接触は、本明細書に記載される組成物又は配合物の任意の他の成分の存在下又は不存在下で起こりうる。追加の材料又は成分の混合が、当業者に公知の任意の方法によりなされうる。さらに、用語「接触生成物」は、引用される成分の混合物、ブレンド、溶液、スラリー、反応生成物等又はそれらの組み合わせを含む。「接触生成物」は、上記成分の1種又は2種以上の反応生成物を含むことができるが、お互いに反応するために、それぞれの成分を要求することはない。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0011】

ポリウレタンフォームは、フォームの生成を可能とする添加剤（触媒、界面活性剤等）の存在下で、イソシアネートを、ポリオールと接触させることにより典型的には製造される。軟質スラブフォームの場合には、上記イソシアネート及びポリオールプレミックスを、ミキシングヘッドのところで接触させ、そして当該接触した混合物を、フォーム塊が自由増加しそして硬化できる移動コンベア上に注ぐ。同様に、軟質成形用途では、上記イソシアネートを、ミキシングヘッド内で、上記ポリオールプレミックスと接触させ、そして当該接触混合物を、加熱されたモールドに注ぎ、上記モールドから取り出すことができるフォーム生成物のアフターキュアを与える。ラミネーションの場合には、同様のケースを記載することができ、そこでは、ポリオールプレミックスとイソシアネートとが接触し、そして当該ラミネート間のスペースの体積を満たすことができる。これらの全ての場合において、上記手順は、最終生成物を構成する全てのフォーム塊が、一緒に硬化することを特徴とする。

20

【0012】

しかし、スプレーフォームでは、重大な相違点が存在する。スプレーフォームは、ミキシングヘッドのところで、イソシアネートとポリオールプレミックスとの高圧混合により特徴付けられ、そしてスプレーノズルからの高速フォーム塊が、表面上に層をなす。この操作は、最終製品が所望の厚さに到達するまで、数回繰り返される。高品質の生成物を得るように、フォーム塊を、第二の層が表面上にスプレーされるまでに、非常に迅速に硬化させなければならない（典型的には2分未満、及びより典型的には1分未満）。硬化しない場合には、上記層の間の付着が弱く、そして最終生成物の物性を損なう場合がある。

30

【0013】

さらに、弱い表面硬化により、フォーム塊が、したたるか又はたれ、そしてスプレー範囲と異なる位置で凝固する場合がある。上記結果は、物性が乏しく、機械的に不安定で、そしてスプレーした表面に対する付着が十分でない生成物となる。多くの触媒が、フォームの大部分の塊に十分な硬化を提供できるが、表面のところの硬化は、それほど簡単ではない。というのは、当該表面は、フォーム内部分より非常に低温だからである。典型的な触媒は、フォーム全体の良い硬化を促進できるが、これは、必ずしも良好な表面硬化を意味するものではなく、それ故、典型的なフォーム操作（スラブ、フレックス・モールド、ラミネーション）に対してうまくいく触媒が、スプレーにおいて必ずしも良好な性能を意味しないということになる。

40

【0014】

本発明は、立体障害を有するカルボン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸、又はそれらの組み合わせのテトラアルキルアンモニウム塩の少なくとも1種を含む、触媒組成物の使用に向けられている。この触媒系は、ポリイソシアヌレート/ポリウレタン（PIR/PUR）スプレーフォームを製造するための、ポリイソシアネート三量化触媒として用いられる。

【0015】

また、本発明は、高圧スプレーミキシングヘッド内で、少なくとも1種のポリイソシアネートを、少なくとも1種のポリオール、少なくとも1種の発泡剤、及び立体障害を有す

50

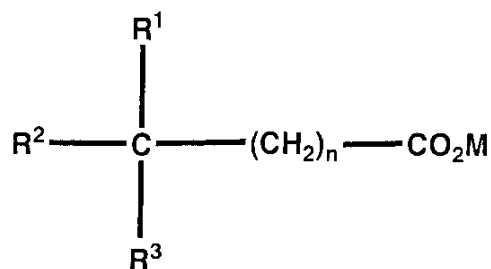
るカルボン酸若しくは α 、 β -不飽和カルボン酸又はその両方のテトラアルキルアンモニウム塩の少なくとも1種を含む有効量の触媒組成物を含むポリオール組成物と接触させる段階、そして表面上に接触生成物をスプレーする段階を含むPIR/PURスプレーフォームを調製するための方法を提供する。硬質PIR/PURスプレーフォームを、当業界で公知の任意のスプレー方法を用い、本発明の組成物を用いて製造することができる。

【0016】

立体障害を有するカルボキシレート塩

本発明において用いられる触媒組成物は、次の式(1)を有する立体障害を有するカルボキシレート塩を少なくとも1種含むことができる：

【化3】



(1)

(式中、

R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立して、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ アルキル、アルケニル、アリール又はアラルキル(それらは、置換されているか又は置換されていない)から選択され；

n は、 $0 \sim 10$ の整数であり；そして

M は、テトラアルキルアンモニウムイオンである)。

【0017】

他に規定がない限り、本明細書に記載されるアルキル基は、所与の構造の全ての構造異性体、直鎖又は分岐を含むことを意図する；例えば、全てのエナンチオマー及び全てのジアステレオマーが、この定義内に含まれる。一例として、他に規定がない限り、用語「プロピル」は、 n -プロピル及びイソプロピルを含むことを意味し、さらに用語「ブチル」は、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 sec -ブチル等を含むことを意味する。

【0018】

立体障害を有するカルボキシレート塩の中に存在することができる、アルキル基の非限定的な例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル又はデシル等が含まれるが、これらに限定されるものではない。本発明の範囲内のアルケニル基の例には、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル等が含まれるが、これらに限定されるものではない。アリール及びアラルキル(アラルキルは、アリール置換されたアルキル又はアリールアルキルとして定義される)基には、フェニル、アルキル置換されたフェニル、ナフチル、アルキル置換されたナフチル等が含まれる。例えば、本発明において有用なアリール及びアラルキル基の非限定的な例には、フェニル、トリル、ベンジル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル、プロピル-2-フェニルエチル等が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

本発明の態様の1つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、トリル及びベンジルから選択される。別の態様では、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立して、メチル、エチル、プロピル及びブチルから選択される。

【 0 0 2 0 】

別の態様では、Mは、テトラアルキルアンモニウムイオンである。本発明における有用なテトラアルキルアンモニウムイオンには、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリプロピルメチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリブチルエチルアンモニウム、トリブチルプロピルアンモニウム及びテトラブチルアンモニウムが含まれる。本発明のさらなる態様では、Mは、テトラメチルアンモニウムイオンである。

【 0 0 2 1 】

上記式中の整数nは、本発明の態様の1つでは、0～10までの範囲となりうる。別の態様では、nは、0～5までの範囲となりうる。さらに別の態様では、nは、0に等しい。一例として、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、それぞれメチル基であり、Mが、テトラメチルアンモニウムイオンであり、そしてnが、ゼロに等しい場合、立体障害を有するカルボキシレート塩は、テトラメチルアンモニウムピバレートである。

【 0 0 2 2 】

本発明の別の態様では、立体障害を有するカルボキシレート塩は、少なくとも1つの4級炭素部分を含むテトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩である。すなわち、本明細書に記載されるカルボキシレート塩又はカルボン酸の構造及び物質内の1つの炭素原子は、最小として4級炭素である。本明細書において、4級炭素は、4つの他の炭素原子と結合している炭素として定義される。この4級炭素部分を、例えば、カルボキシレート塩及び下記の酸種によりさらに具体的に説明することができる。

【 0 0 2 3 】

さらなる態様では、上記立体障害を有するカルボキシレート塩は、カルボン酸の塩、例えば、立体障害を有するカルボン酸のテトラアルキルアンモニウム塩である。本発明の範囲内の好適なカルボン酸には、ピバル酸、ピバル酸、トリエチル酢酸、ネオヘキサノ酸、ネオヘプタン酸、ネオオクタン酸、ネオデカン酸、ネオウンデカン酸、ネオドデカン酸等、それらの混合物、又はそれらの任意の組み合わせが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 4 】

テトラアルキルアンモニウムイオンを有する立体障害を有するカルボキシレート塩は、本発明の範囲内で熱的に安定な触媒組成物である。熱安定性を有する上記テトラアルキル4級塩には、テトラメチルアンモニウムピバレート、テトラエチルアンモニウムピバレート、トリメチルエチルアンモニウムピバレート、トリエチルメチルアンモニウムピバレート、トリプロピルメチルアンモニウムピバレート、トリメチルプロピルアンモニウムピバレート、トリメチルブチルアンモニウムピバレート、テトラプロピルアンモニウムピバレート、トリブチルメチルアンモニウムピバレート、トリメチルブチルアンモニウムピバレート、テトラブチルアンモニウムピバレート、テトラメチルアンモニウムトリエチルアセテート、テトラエチルアンモニウムトリエチルアセテート、トリメチルエチルアンモニウムトリエチルアセテート、トリエチルメチルアンモニウムトリエチルアセテート、トリプロピルメチルアンモニウムトリエチルアセテート、トリメチルプロピルアンモニウムトリエチルアセテート、トリメチルブチルアンモニウムトリエチルアセテート、テトラプロピルアンモニウムトリエチルアセテート、トリブチルメチルアンモニウムトリエチルアセテート、トリメチルブチルアンモニウムトリエチルアセテート、テトラブチルアンモニウムトリエチルアセテート、テトラメチルアンモニウムネオヘプタノエート、テトラエチルアンモニウムネオヘプタノエート、トリメチルエチルアンモニウムネオヘプタノエート、トリエチルメチルアンモニウムネオヘプタノエート、トリプロピルメチルアンモニウムネオヘプタノエート、トリメチルプロピルアンモニウムネオヘプタノエート、トリメチルブチルアンモニウムネオヘプタノエート、テトラプロピルアンモニウムネオヘプタノエート、トリブチルメチルアンモニウムネオヘプタノエート、トリメチルブチルアンモニウムネオヘプタノエート、テトラブチルアンモニウムネオヘプタノエート、テトラメチルアンモニウム

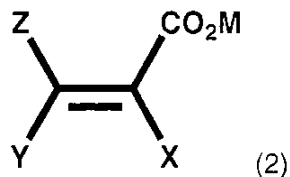
ウムネオオクタノエート、テトラエチルアンモニウムネオオクタノエート、トリメチルエチルアンモニウムネオオクタノエート、トリエチルメチルアンモニウムネオオクタノエート、トリプロピルメチルアンモニウムネオオクタノエート、トリメチルプロピルアンモニウムネオオクタノエート、トリメチルブチルアンモニウムネオオクタノエート、テトラプロピルアンモニウムネオオクタノエート、トリブチルメチルアンモニウムネオオクタノエート、トリメチルブチルアンモニウムネオオクタノエート、テトラブチルアンモニウムネオオクタノエート、テトラメチルアンモニウムネオデカノエート、テトラエチルアンモニウムネオデカノエート、トリメチルエチルアンモニウムネオデカノエート、トリエチルメチルアンモニウムネオデカノエート、トリプロピルメチルアンモニウムネオデカノエート、トリメチルプロピルアンモニウムネオデカノエート、トリメチルブチルアンモニウムネオデカノエート、テトラプロピルアンモニウムネオデカノエート、トリブチルメチルアンモニウムネオデカノエート、トリメチルブチルアンモニウムネオデカノエート、テトラブチルアンモニウムネオデカノエート等が含まれるが、これらに限定されるものではない。上記塩を、個々に又はそれらの任意の組み合わせで用いることができる。

【 0 0 2 5 】

α , β - 不飽和カルボキシレート塩

P I R / P U R フォームを製造するために特に有用な本発明の触媒組成物は、少なくとも 1 種のテトラアルキルアンモニウム α , β - 不飽和カルボキシレート塩を含むことができる。さらに、本発明の範囲内の触媒組成物は、次の式 (2) を有する α , β - 不飽和カルボキシレート塩を少なくとも 1 種含む：

【 化 4 】



(式中、

X、Y 及び Z は、独立して、C 1 ~ C 3 6 アルキル、アルケニル、アリアル又はアララルキル（それらは、置換されているか又は置換されていない）； - C O₂ H、- C O₂ M；又は水素原子から選択され；そして

M は、上述の立体障害を有するカルボン酸のテトラアルキルアンモニウム塩に関して詳しく説明したようなテトラアルキルアンモニウムイオンであり、そして参照することによりここに組み入れる）。

【 0 0 2 6 】

さらに、X、Y 又は Z が - C O₂ M である場合、M はまた、アルカリ金属イオン、例えば、カリウムイオンであることができ、例えば、マレイン酸カリウムトリメチルアンモニウム又はフマル酸カリウムトリエチルアンモニウムを提供する。

【 0 0 2 7 】

他に規定がない限り、本明細書に記載されるアルキル及びアルケニル基は、所与の構造の全ての構造異性体、直鎖の又は分岐のものを含むことを意図する；例えば、全てのエナンチオマー及び全てのジアステレオマーが、上述の立体障害を有するカルボン酸のテトラアルキルアンモニウム塩に関して詳しく説明したようにこの定義内に含まれ、そして参照することによりここに組み入れる。

【 0 0 2 8 】

本発明の態様の 1 つでは、X、Y 及び Z は、独立して、水素原子、メチル、エチル、ブ

ロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、フェニル、トリル、ベンジル、 $-CO_2H$ 又は $-CO_2M$ （ここで、Mは上述の通りである）から選択される。

【0029】

アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の塩及び混合物の塩は、本発明の範囲内である。 α 、 β -不飽和カルボキシレート塩の実例には、テトラメチルアンモニウムアクリレート、テトラエチルアンモニウムアクリレート、テトラプロピルアンモニウムアクリレート、テトラブチルアンモニウムアクリレート、トリメチルエチルアンモニウムアクリレート、トリエチルメチルアンモニウムアクリレート、トリプロピルメチルアンモニウムアクリレート、トリメチルプロピルアンモニウムアクリレート、トリメチルブチルアンモニウムアクリレート、トリブチルメチルアンモニウムアクリレート、トリエチルブチルアンモニウムアクリレート、トリブチルエチルアンモニウムアクリレート、トリブチルプロピルアンモニウムアクリレート、トリプロピルブチルアンモニウムアクリレート、テトラメチルアンモニウムメタクリレート、テトラエチルアンモニウムメタクリレート、テトラプロピルアンモニウムメタクリレート、テトラブチルアンモニウムメタクリレート、トリメチルエチルアンモニウムメタクリレート、トリエチルメチルアンモニウムメタクリレート、トリプロピルメチルアンモニウムメタクリレート、トリメチルプロピルアンモニウムメタクリレート、トリメチルブチルアンモニウムメタクリレート、トリブチルメチルアンモニウムメタクリレート、トリエチルブチルアンモニウムアクリレート、トリブチルエチルアンモニウムメタクリレート、トリブチルプロピルアンモニウムメタクリレート、トリプロピルブチルアンモニウムメタクリレート、モノ（テトラメチルアンモニウム）フマレート、ビス（テトラメチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムテトラメチルアンモニウム、モノ（トリメチルエチルアンモニウム）フマレート、ビス（トリメチルエチルアンモニウム）フマレート、モノ（トリエチルメチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムトリエチルメチルアンモニウム、フマル酸カリウムトリメチルエチルアンモニウム、モノ（テトラエチルアンモニウム）フマレート、ビス（テトラエチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムテトラエチルアンモニウム、モノ（テトラプロピルアンモニウム）フマレート、ビス（テトラプロピルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムテトラプロピルアンモニウム、ビス（トリプロピルメチルアンモニウム）フマレート、モノ（トリプロピルメチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムトリプロピルメチルアンモニウム、ビス（トリプロピルエチルアンモニウム）フマレート、モノ（トリプロピルエチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムトリプロピルエチルアンモニウム、ビス（トリプロピルメチルアンモニウムフマレート）、モノ（トリプロピルメチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムトリプロピルメチルアンモニウム、モノ（テトラブチルアンモニウム）フマレート、ビス（テトラブチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムテトラブチルアンモニウム、ビス（トリブチルメチルアンモニウム）フマレート、モノ（トリブチルメチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムトリブチルメチルアンモニウム、ビス（トリブチルエチルアンモニウム）フマレート、モノ（トリブチルエチルアンモニウム）フマレート、フマル酸カリウムトリブチルエチルアンモニウム、モノ（テトラメチルアンモニウム）マレエート、ビス（テトラメチルアンモニウム）マレエート、マレイン酸カリウムテトラメチルアンモニウム、モノ（トリメチルエチルアンモニウム）マレエート、ビス（トリメチルエチルアンモニウム）マレエート、モノ（トリエチルメチルアンモニウム）マレエート、マレイン酸カリウムトリエチルメチルアンモニウム、マレイン酸カリウムトリメチルエチル、モノ（テトラエチルアンモニウム）マレエート、ビス（テトラエチルアンモニウム）マレエート、マレイン酸カリウムテトラエチルアンモニウム、モノ（テトラプロピルアンモニウム）マレエート、ビス（テトラプロピルアンモニウム）マレエート、マレイン酸カリウムテトラプロピルアンモニウム、ビス（トリプロピルメチルアンモニウム）マレエート、モノ（トリプロピルメチルアンモニウム）マレエート、マレイン酸カリウムトリプロピルメチルアンモニウム、ビス（トリプロピルエチルアンモニウム）マレエート、モノ（トリプロピルエチルアンモニウム）マレエート、マレイン酸カリウムトリプロピルエチルアンモニウム、ビス（トリブ

10

20

30

40

50

ロピルメチルアンモニウムマレエート)、モノ(トリプロピルメチルアンモニウム)マレエート、マレイン酸カリウムトリプロピルメチルアンモニウム、モノ(テトラブチルアンモニウム)マレエート、ビス(テトラブチルアンモニウム)マレエート、マレイン酸カリウムテトラブチルアンモニウム、ビス(トリブチルメチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリブチルメチルアンモニウム)マレエート、マレイン酸カリウムトリブチルメチルアンモニウム、ビス(トリブチルエチルアンモニウム)マレエート、モノ(トリブチルエチルアンモニウム)マレエート、マレイン酸カリウムトリブチルエチルアンモニウム等又はそれらの任意の組み合わせが含まれるが、これらに限定されるものではない。本発明の別の態様では、上記少なくとも1種の α 、 β -不飽和カルボキシレート塩は、テトラメチルアンモニウムアクリレート、テトラメチルアンモニウムマレエート又はそれらの組み合わせである。

10

【0030】

少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩を含む触媒組成物を、イソシアネートを製造するため、イソシアネートの三量化に用いることができる。一般的に、任意の量のテトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩を、本発明の組成物中で用いることができる。実際に用いられる場合には、PIR/PURフォーム向けの触媒系は、例えば、希釈剤、例えば、エチレングリコール中のカルボキシレート塩の溶液を含むのが典型的である。本発明の触媒組成物の重量による分量が論じられる場合には、当該分量は、他に規定がない限り、希釈剤の影響を除外する。一例として、エチレングリコール中でテトラメチルアンモニウムピバレート触媒の50%溶液10gが、所与の用途で用いられる場合、テトラメチルアンモニウムピバレート塩触媒の量は、5gに等しい。よって、例えば、ポリオールの量に関するその成分の任意の重量比の計算において、5gの触媒成分を用いることができる。

20

【0031】

本発明の態様の1つでは、テトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩を含む触媒組成物は最大約150の熱安定性を有し、揮発性のアミン化合物が揮発しないか、又は実質的に揮発しない。PIR/PURフォームの加工の際、発熱反応による典型的なフォーム温度は、約80～約150の範囲内であることができる。さらなる態様では、本発明の触媒系は、最大約175、約200、約220、約240又は約250の熱安定性を有する。

30

【0032】

上記触媒組成物のテトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩は、例えば、特定の有機酸をテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドと反応させることにより製造されうる。

【0033】

上記触媒系は、PIR/PURスプレーフォームを製造するために、少なくとも1種の α 、 β -不飽和カルボン酸のテトラアルキルアンモニウム塩、少なくとも1種の立体障害を有するカルボン酸のテトラアルキルアンモニウム塩、又はそれらの任意の組み合わせを含むことができる。

【0034】

さらに、本発明の触媒系又は新規な組成物はまた、少なくとも1種のウレタン触媒をさらに含むことができる。

40

【0035】

ポリイソシアネート

上記PIR/PURスプレーフォーム生成法において有用であるポリイソシアネートには、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、フェレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート異性体(MDI)、水和されたMDI及び1,5-ナフタレンジイソシアネートが含まれるが、これらに限定されるものではない。例えば、2,4-TDI、2,6-TDI及びそれらの混合物を、本発明において容易に用いることができる。他の好適なジイソシアネ

50

ートの混合物には、クルードMDI又はPAPI（他の異性体及び類似のより高分子量のポリイソシアネートと共に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む）として当業界に公知のものが含まれるが、これらに限定されるものではない。本発明の別の態様では、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールとを部分的に事前反応させた混合物を含むポリイソシアネートのプレポリマーが好適である。さらに別の態様では、上記ポリイソシアネートは、MDIを含むか、又はMDI若しくはMDIの混合物から本質的に成る。

【0036】

この触媒系は、高いイソシアネートインデックスを通常要求される硬質及び難燃性用途向けのスプレーフォーム生成物の生成に有用である。上述したように、イソシアネートインデックスは、用いられるポリイソシアネートの実際の量を、反応混合物中の全ての活性水素と反応するのに要求されるポリイソシアネートの化学量論的な量で割り、100を乗じたものである。

本発明の目的のため、イソシアネートインデックスは、方程式：

$$\text{イソシアネートインデックス} = (\text{Eq NCO} / \text{活性水素のEq}) \times 100$$

（式中、Eq NCOは、ポリイソシアネート中のNCO官能基の数であり、そして活性水素のEqは、水素原子の当量数である）

で表される。

【0037】

約80～約800のイソシアネートインデックスを有する、製造されたフォーム生成物は、本発明の範囲内である。本発明の他の態様によると、上記イソシアネートインデックスは、約100～約700、約150～約650、約200～約600又は約250～約500の範囲にわたる。

【0038】

ポリオール

PIR/PURフォーム生成法において典型的に用いられるポリオールは、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む。上記ポリアルキレンエーテルポリオールは、ポリ（アルキレンオキシド）ポリマー、例えば、ポリ（エチレンオキシド）及びポリ（プロピレンオキシド）ポリマー、並びにジオール及びトリオールを含む、多水酸基化合物に由来する末端ヒドロキシル基を有するコポリマーを含む。これらには、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-ヘキサジオール、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、ペンタエリトリール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、シクロヘキサジオール及び糖、例えば、サッカロース並びに低分子量ポリオール様のものが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

ジカルボン酸を、過剰のジオールと反応させて生成させたものを含むポリエステルポリオールを用いることができる。非限定的な例には、エチレングリコール又はブタンジオールと反応するアジピン酸若しくはフタル酸又は無水フタル酸が含まれる。本発明において有用なポリオールを、過剰のジオールをラクトンと反応させることにより、例えば、カプロラクトンを、プロピレングリコールと反応させることにより生成させることができる。さらなる態様では、活性水素含有化合物、例えば、ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオール、及びそれらの組み合わせは、本発明において有用である。

【0040】

アミンポリエーテルポリオールを、本発明において用いることができる。これらは、アミン、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン又はトリエタノールアミンを、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドと反応させて調製することができる。

【0041】

マンニヒポリオールがまた、上記系の反応性を高めるために、上記スプレーフォーム

10

20

30

40

50

配合内で用いられる。マンニヒポリオールは、ヒドロキシル含有アミン、例えば、ジエタノールアミン、エタノールアミン等の存在下で、フェノールをホルムアルデヒドと縮合させることにより調製されるのが一般的である。

【0042】

本発明の別の態様では、単一の高分子量ポリエーテルポリオール又は高分子量ポリエーテルポリオールの混合物、例えば、種々の多官能価材料及び／又は種々の分子量若しくは種々の化学組成材料の混合物を用いることができる。

【0043】

上述のベースポリオールに加えて、又はそれらの代わりに、一般に「コポリマーポリオール」と称される材料を、本発明に従って用いるためのポリオール成分中に含むことができる。コポリマーポリオールは、上記フォームの変形に対する抵抗性を増すため、例えば、上記フォームの耐荷重特性を改良するため、ポリウレタンフォーム内で用いることができる。上記ポリウレタンフォームにおける耐荷重性の要求によっては、コポリマーポリオールは、総ポリオール含有量の0～約80重量%を含むことができる。コポリマーポリオールの例には、グラフトポリオール及びポリウレア変性ポリオール（両方とも当業界で公知であり、市販されている）が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0044】

発泡剤

スプレーPIR/PURフォームを製造するフォーム配合物及び方法に従って、単独で又は組み合わせて用いられうる好適な発泡剤には、水、メチレンクロライド、アセトン、ヒドロフルオロカーボン（HFC）、ヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）及び炭化水素が含まれるが、これらに限定されるものではない。HFCの例には、HFC-245fa、HFC-134a及びHFC-365が含まれるが、これらに限定されるものではない；HCFCの実例となる例には、HCFC-141b、HCFC-22及びHCFC123が含まれるが、これらに限定されるものではない。例示的な炭化水素には、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン等又はそれらの任意の組み合わせが含まれるが、これらに限定されるものではない。本発明の態様の1つでは、上記発泡剤又は発泡剤の混合物は、少なくとも1種の炭化水素を含む。別の態様では、上記発泡剤は、n-ペンタンを含む。さらに、本発明の別の態様では、上記発泡剤は、n-ペンタン又はn-ペンタンと1種若しくは2種以上の発泡剤との混合物から本質的に成る。

【0045】

クロロフルオロカーボン（CFC）が、成層圏中のオゾンを激減させることが見出されたため、この種の発泡剤は、本発明において用いるのに望ましくない。クロロフルオロカーボン（CFC）は、全ての水素原子が塩素及びフッ素原子に置換されたアルカンである。CFCの例には、トリクロロフルオロメタン及びジクロロジフルオロメタンが含まれる。従って、本発明に従う組成物は、非CFC発泡剤のみを含む。

【0046】

用いられる発泡剤の量は、ポリイソシアヌレート／ポリウレタンスプレーフォームを調製するための方法に基づいて変わる場合がある。上記発泡剤は、ポリオール100重量部あたり、約10～約80重量部（pphp）、約12～約60pphp、約14～約50pphp又は約16～約40pphpの量で存在する。

【0047】

発泡剤又はそれ以外として用いるために、上記配合物中に水が存在する場合には、水は、0～約15pphpの範囲にわたることができる。別の態様では、水は、0～約10pphp、0～約8pphp、0～約6pphp又は0～約4pphpの範囲にわたることができる。

【0048】

ウレタン触媒

ウレタン触媒は、ポリウレタンを生成するための反応を促進し、そしてPIR/PURフォームを製造するために上記触媒系のさらなる成分及び本発明の組成物として用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。本明細書に用いるために好適なウレタン触媒には、金属塩触媒、例えば、有機錫及びアミン化合物、例えば、トリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）、Ｎ－メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、トリエチルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、１，３，５－トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロトリアジン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、Ｎ－メチルジシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、Ｎ－メチル－Ｎ’－（２－ジメチルアミノ）エチルピペラジン、トリブチルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレントトラアミン、ヘプタメチルトetraエチレンペンタミン、ジメチルアミノシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、トリス（３－ジメチルアミノ）プロピルアミン、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデセン又はそれらの酸ブロックされた誘導体等、並びに任意のそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されるものではない。ペンタメチルジエチレントリアミンが、本発明に関連するフォーム用途向けのウレタン触媒として特に有用である。

【００４９】

本発明のポリイソシアヌレート／ポリウレタンスプレーフォームの調製において、上記ウレタン触媒は、上記配合物中に、０～約１０ｐｐｈｐ、０～約８ｐｐｈｐ、０～約６ｐｐｈｐ、０～約４ｐｐｈｐ、０～約２ｐｐｈｐ又は０～約１ｐｐｈｐ存在することができる。別の態様では、上記ウレタン触媒は、０～約０．８ｐｐｈｐ、０～約０．６ｐｐｈｐ、０～約０．４ｐｐｈｐ又は０～約０．２ｐｐｈｐ存在する。

【００５０】

その他の添加剤

フォーム製造の際又はフォーム生成物の最終用途に関する要求によっては、種々の添加剤をＰＩＲ／ＰＵＲフォーム配合物に用い、特性を調整することができる。これらには、セル安定化剤、難燃剤、連鎖延長剤、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、充填剤、顔料又はそれらの任意の組み合わせが含まれるが、これらに限定されるものではない。当業界に公知の他の混合物又は材料が、上記フォーム配合物に含まれ、そして本発明の範囲内であることが理解される。

【００５１】

セル安定化剤は、界面活性剤、例えば、オルガノポリシロキサンを含む。有用な難燃剤は、ハロゲン化有機リン化合物及び非ハロゲン化合物を含む。ハロゲン化難燃剤の例は、トリクロロプロピルホスフェート（ＴＣＰＰ）及びトリクロロエチルホスフェート（ＴＣＥＰ）である。例えば、トリエチルホスフェートエステル（ＴＥＰ）及びジメチルメチルホスホネート（ＤＭＭＰ）は、非ハロゲン化難燃剤である。連鎖延長剤、例えば、エチレングリコール及びブタンジオールをまた、本発明において用いることができる。エチレングリコールがまた、例えば、本発明のカルボキシレート塩触媒用の希釈剤又は溶媒として、上記配合物中に存在することができる。

【００５２】

ＰＩＲ／ＰＵＲフォーム配合物及び方法

本発明は、スプレーフォームＰＩＲ／ＰＵＲフォームを調製するための方法であって、スプレーミキシングヘッド／アプリケーションにおいて、少なくとも１種のポリイソシアネートを、少なくとも１種のポリオール、少なくとも１種の発泡剤、及び立体障害を有するカルボン酸若しくは α ， β －不飽和カルボン酸又はその両方のテトラアルキルアンモニウム塩を少なくとも１種含む有効量の触媒組成物を含むポリオール成分と接触させることを含む方法を提供する。上記組成物は、少なくとも１種のウレタン触媒をさらに含むことができる。同様に、上記組成物は、少なくとも１種のセル安定化剤、少なくとも１種の難燃剤、少なくとも１種の連鎖延長剤、少なくとも１種のエポキシ樹脂、少なくとも１種のアクリル樹脂、少なくとも１種の充填剤、少なくとも１種の顔料又はそれらの任意の組み合わせから選択される、少なくとも１つの添加剤をさらに含むことができる。次いで、上記

スプレーヘッド／アプリーケーターにより、好適な表面、例えば、木材、プラスチック、コンクリート又は金属上に上記フォーム組成物をスプレーする。

【 0 0 5 3 】

本発明の方法に従って、約 $20 \text{ Kg} / \text{m}^3$ ～ 約 $250 \text{ Kg} / \text{m}^3$ (約 $1.25 \text{ lb} / \text{ft}^3$ ～ 約 $15.5 \text{ lb} / \text{ft}^3$) 又は約 $24 \text{ Kg} / \text{m}^3$ ～ 約 $60 \text{ Kg} / \text{m}^3$ (約 $1.5 \text{ lb} / \text{ft}^3$ ～ 約 $3.75 \text{ lb} / \text{ft}^3$) の密度を有するスプレー P I R / P U R フォームを製造することができる。

【 0 0 5 4 】

別の態様では、本発明の方法は、イソシアネートインデックスが高い場合でも、フォームの製造操作に強く求められる、実質的に一貫したフォーム高さの増加対時間を提供する。P I R / P U R フォームを調製するための方法はまた、上記 P I R / P U R フォームが、高い表面付着を有するように、他の市販の触媒系と比較して同一又は速い表面硬化を提供することができ、統合されたスプレーフォーム成分を有する物品が製造向けに有用である。

10

【 0 0 5 5 】

さらに別の態様では、所望により、本発明の方法は、望ましくないアミン臭気を有しないか又は実質的に有しない P I R / P U R フォームを製造することができる。高いイソシアネートインデックス用いて配合したフォームであっても、少なくとも 1 種の特定のテトラアルキルカルボキシレート塩を選択することによって、本発明の方法は、P I R / P U R フォームが、製造の際に通常遭遇する温度において、熱安定性を提供することができる。さらなる態様では、P I R / P U R フォームを調製するための方法は、最大約 150、約 175、約 200、約 220、約 240 又は約 250 までの熱安定性を有する。さらなる態様では、本発明の方法は、揮発性のアミン及び／又はアミン臭気を、実質的に含まない P I R / P U R フォームを製造する。

20

【 0 0 5 6 】

テトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩を少なくとも 1 種含む触媒組成物は、触媒として有効な量において、上記フォーム配合物中に存在すべきである。本発明の P I R / P U R フォーム配合物において、上記触媒組成物は、触媒系希釈剤の重量寄与率を除外し、ポリオール化合物の 100 重量部あたり、約 0.05 ～ 約 10 重量部の量で存在する。別の態様では、上記触媒組成物は、ポリオール 100 重量部あたり、約 0.05 ～ 約 10 重量部 (p p h p) の量で存在する。別の態様では、上記触媒組成物は、約 0.2 ～ 約 9.5 p p h p、約 0.4 ～ 約 9 p p h p、約 0.6 ～ 約 8.5 p p h p 又は約 0.8 ～ 約 8 p p h p の量で存在する。

30

【 0 0 5 7 】

三量化触媒組成物がまたウレタン触媒を含む本発明に従う一般的な硬質スプレーフォーム配合物は、下記成分を、下記重量部 (p b w) で含む。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

硬質スプレーフォーム配合

成分	重量部 (pphp)
ポリエステルポリオール	10～100
マンニヒポリオール	0～90
ポリエーテルポリオール	0～90
発泡剤	5～40
シリコン界面活性剤	0.2～5
水	0～10
アミン触媒	0～20
金属触媒	0～20
三量化触媒	0.1～10
イソシアネートインデックス (NCOインデックス)	80～500

10

【0059】

約220～5000の重量平均分子量(Mw)及び約20～450のヒドロキシル基数(OH#)のポリエステルポリオールを用いて、硬質スプレーフォームが製造されるのが一般的である。

20

上述のように、上記発泡剤は、上記触媒組成物がテトラアルキルアンモニウムカルボキシレート塩を含む場合には、クロロフルオロカーボン(CFC)ではない。

【実施例】

【0060】

本発明に従う触媒を、32オンス(951mL)金属カップ内のポリイソシアネート(クルードMDI)、ポリオール、難燃剤(TCPP)、界面活性剤、ウレタン触媒(Polycat(商標)5触媒)及び発泡剤(n-ペンタン)を含むフォーム組成物(表1)中に添加してフォームを製造した。この組成物を、直径2インチ(5.1cm)の攪拌パドルを取り付けたオーバーヘッドスターラーを用いて、約6000RPMで、約10秒間混合した。次いで、十分なMDIイソシアネートを添加し、270のイソシアネートインデックスを得た。そして当該配合物を、同一のスターラーを用いて、約6000RPMで約6秒間、十分に混合した。上記32オンス(951mL)カップを、スタンド上の128オンス(3804mL)の紙カップの底に、穴を通して落とした。上記穴は、上記32オンス(951mL)のカップの縁を引っ掛けるために適切な大きさであった。当該フォーム容器の総体積は、約160オンス(4755mL)であった。フォーム生成反応の終わりのところで、フォームはこの体積に近づいた。時間に対するフォーム高さを記録した。ストリングゲルタイム及びタックフリータイムを、木製の棒(例えば、舌圧手又はポプシクル(商標)棒)及びクロノメーターを用いて手動で測定した。開始時間及び増加時間を、自動増加速度装置を用いて測定した。

30

【0061】

40

【表 2】

表 1 - フォーム配合

成分	pphp*
ポリエステルポリオール (OH#=260)	100
難燃剤 (TCPP)	5.03
界面活性剤 (Dabco DC5598)	1.82
Polycat 5	0.16
触媒	変化させる
n-ペンタン	18.2
クルードMDI	270 インデックス

*100部のポリオール当たりの部数 (wt)

10

【0062】

表 2 に示されるように、種々の型及び量の触媒が、本発明の PIR/PUR フォームを製造するために用いられた。これらの例において、各触媒の量は同一ではないが、それぞれの触媒量を、同様のストリングゲルタイムを提供するように選択した。PIR/PUR フォーム特性は、同等のストリングゲルタイムにおいて比較するのが一般的である。これらの例において、他に規定がない限り、カルボキシレート塩触媒に関して列挙された pphp 値は、添加された希釈剤の量を除外する。表 1 は、これらの例において用いられたフォーム配合及びそれらのそれぞれの pphp を列挙する。

20

【0063】

次のテトラメチルアンモニウムカルボキシレート塩触媒のそれぞれは、相当する量のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 25 wt % メタノール溶液をエチレングリコールと混合し、そして当量のカルボン酸を用いてこの溶液を中和することにより、エチレングリコール中の 50 wt % 溶液として調製された。メタノール及び中和の水を、減圧蒸留により除去した。

【0064】

比較用の標準三量化触媒は、表 2 に示されるように、DABCO K15 触媒及び DABCO TMR 触媒であった。

30

【0065】

【表 3】

表 2

触媒 (pphp)	開始時間 (s)	ストリングゲルタイム (s)	HSG時間 (s)	増加時間 (s)	タックフリータイム (s)
Dabco K15 (1.47)	14	54	91	72	108
Dabco TMR (2.17)	16	49	91	65	77
TMAピバレート (1.25)	20	50	83	70	67
TMA 2-EHA (1.25)	20	52	96	72	85
TMAアクリレート (2.15)	20	48	89	74	59
TMAマレエート (1.5)	16	45	87	75	62

40

TMA 2-EHA-テトラエチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエート
HSG時間-ストリングゲルタイムに関する高さ

【0066】

テトラメチルアンモニウムピバレートは、TMR 標準よりさらに滑らかであり、ほとん

50

ど完全に三量化「段階」がない非常に滑らかな増加プロファイルを示した。従って、テトラメチルアンモニウムピバレートは、D A B C O K 1 5 触媒及びD A B C O T M R 触媒の両方よりも非常に良好な過程を有し、優れたフォーム品質の生成物を提供した。さらに、テトラメチルアンモニウムピバレートを用いて製造したフォームに対するタックフリータイムは、T M R 及びK 1 5 のタックフリータイムよりも短く、スプレーフォームに関する重要な特性であるより良好な表面硬化及びその結果としての良好な付着を示す。

【 0 0 6 7 】

テトラメチルアンモニウム - 2 - エチルヘキサノエートは、上記三量化反応に相当するかのうせいがある古典的な三量化「段階」を示した。従って、テトラメチルアンモニウム - 2 - エチルヘキサノエートは、D A B C O T M R と同程度の加工特徴を示した。しかし、テトラメチルアンモニウム - 2 - エチルヘキサノエート (T F T = 8 5) を用いて製造したフォームに関するタックフリータイム (T F T) は、D a b c o K 1 5 (T F T = 1 0 5) より良好だったが、D a b c o T M R (T F T = 7 7) より大きく劣っていた。これは、D a b c o T M R が、テトラメチルアンモニウム - 2 - エチルヘキサノエートよりも良好な表面硬化、従って、テトラメチルアンモニウム - 2 - エチルヘキサノエートよりも良好な付着を生じさせたことの指標である。

10

【 0 0 6 8 】

テトラメチルアンモニウムアクリレートは、三量化反応に相当する古典的な三量化「段階」を示さず、D A B C O K 1 5 又はD A B C O T M R より良好な加工特徴を示した。さらに、テトラメチルアンモニウムアクリレート (T F T = 5 9) を用いて製造したフォームに関するT F T は、D a b c o K 1 5 (T F T = 1 0 5) 及びD a b c o T M R (T F T = 7 7) よりも良好であった。これは、標準を超えた、テトラメチルアンモニウムアクリレートによる優れた性能の明確な指標である。非常に驚くべきことに、テトラメチルアンモニウムアクリレートは、初期の遅れを示したもののフォームが硬化し、それでも標準よりも非常に速かった。

20

【 0 0 6 9 】

テトラメチルアンモニウムマレエートは、三量化反応に相当する古典的な三量化「段階」を示さず、D A B C O K 1 5 又はD A B C O T M R よりも良好な加工特徴を示した。さらに、テトラメチルアンモニウムマレエート (T F T = 6 2) を用いて製造したフォームに関するT F T は、D a b c o K 1 5 (T F T = 1 0 5) 及びD a b c o T M R (T F T = 7 7) よりも非常に良好であった。これは、標準を超えた、テトラメチルアンモニウムマレエートによる優れた性能の明確な指標である。テトラメチルアンモニウムマレエートは、テトラメチルアンモニウムアクリレートが示したような長い初期の遅れは示さなかった。テトラメチルアンモニウムマレエートの場合における表面硬化は、両方の標準触媒の場合より非常に早く起こった。

30

【 0 0 7 0 】

要約すると、表 2 は、種々のテトラメチルアンモニウム塩の性能及び相当する標準D A B C O K 1 5 及びD A B C O T M R 触媒とのそれらの比較を具体的に説明する。当該データは、最高のタックフリータイムは、立体障害を有する酸 (例えば、ピバル酸) 又は α , β - 不飽和酸 (例えば、アクリル酸及びマレイン酸) のいずれかのテトラメチルアンモニウムカルボキシレート塩を用いて得られることを示している。これらの種類の酸は、より短いタックフリータイムにより示されるように、一般的な酸 (例えば、2 - エチルヘキサノ酸) のテトラアルキルアンモニウム塩よりも性能が優れることができる。上記より短いタックフリータイムは、表面へのより良好な付着に関するより良好な表面硬化の指標である。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100139022

弁理士 小野田 浩之

(72)発明者 ジュアン ジーザス バーデニウク

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18915, コルマー アーバー サークル 43

(72)発明者 トールステン パニツチュ

ドイツ連邦共和国, 24558 ヘンステット - ウルツブルク シュレスピヒ - ホルシュタイン
ホゲンモール 8

(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 18103, アレントウン リバーベンド ロード 2490

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 米国特許第03980594 (US, A)

特開2000-007752 (JP, A)

米国特許第05691440 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87

CA/REGISTRY (STN)