(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3926841号
(P3926841)
(45)発行日　平成19年6月6日(2007.6.6)　(24)登録日　平成19年3月9日(2007.3.9)

(51)Int.Cl.		F I	
C08G 65/26	(2006.01)	C08G	65/26
C08G 18/48	(2006.01)	C08G	18/48
C08J 9/14	(2006.01)	C08J	9/14

請求項の数 6　(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-522584
(86)(22)出願日	平成8年1月15日(1996.1.15)
(65)公表番号	特表平10-513488
(43)公表日	平成10年12月22日(1998.12.22)
(86)国際出願番号	PCT/EP1996/000140
(87)国際公開番号	WO1996/023017
(87)国際公開日	平成8年8月1日(1996.8.1)
審査請求日	平成15年1月15日(2003.1.15)
(31)優先権主張番号	195 02 578.4
(32)優先日	平成7年1月27日(1995.1.27)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者
バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト
ドイツ連邦共和国デー５１３６８　レーフエルクーゼン（番地なし）
(74)代理人
弁理士　青山　葆
(74)代理人
弁理士　柴田　康夫
(72)発明者　デイートリツヒ，カール－ヴエルナー
ドイツ連邦共和国デイー５１５１９　オーデンタール、アム・テーレン・ジーフエン　８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規なポリエーテルポリオール、これらポリエーテルポリオールを含有するポリオール配合物、および硬質ポリウレタンフォームを製造するためのその使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ｏ－トルイレンジアミンに対し酸化プロピレンのみを付加させて得られる３００～５００のＯＨ価を有する第三級アミノ基を持ったポリエーテルポリオール、並びにシクロペンタン、ｎ－ペンタン、ｉ－ペンタンおよびヒドロフルオロアルカンからなる群から選択される少なくとも１種の発泡剤を含んでなる、硬質ポリウレタンフォームのためのポリオール配合物。

【請求項２】

３５０～５００のＯＨ価を有する蔗糖ポリエーテルポリオールをさらに含有する請求項１に記載のポリオール配合物。

【請求項３】

３５０～５００のＯＨ価を有する蔗糖ポリエーテルポリオールとフタル酸エステルポリオールとの混合物をさらに含有する請求項１に記載のポリオール配合物。

【請求項４】

ｏ－トルイレンジアミンに対し酸化プロピレンのみを付加させて得られる３００～５００のＯＨ価を有する第三級アミノ基を持ったポリエーテルポリオールを４０～８０重量％含有する請求項１に記載のポリオール配合物。

【請求項５】

発泡剤であるヒドロフルオロアルカンとして１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタンおよび／または１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンを含む請求項１に記載

のポリオール配合物。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載のポリオール配合物と、有機ポリイソシアネートと、必要に応じイソシアネートに対し反応性の少なくとも２個の水素原子を有する他の化合物とを、必要に応じ水および自体公知の他の発泡剤、並びに通常の助剤および添加剤の存在下に反応させることを含んでなる硬質ポリウレタンフォームの製造方法。
【発明の詳細な説明】
易揮発性アルカンとヒドロ－フルオロ－アルカンとを発泡剤として用いながらＰＵＲ－硬質フォームを製造することは公知である。この場合は一般に、ポリオールの選択は大抵の市販のポリオールおよびポリオール混合物に対する上記発泡剤の低い溶解度により制限されるが、良好な溶解度を有する数種のポリオールも存在する。この場合、特にトリメチロールプロパン－およびエチレンジアミン－出発のポリエーテルが挙げられる。トリメチロールプロパンエーテルの場合、低い官能価は金型滞留時間（得られるフォームの硬化）に対し悪影響を及ぼす一方、エチレンジアミン出発ポリエーテルの高濃度においては高過ぎるフォーム成形の固有活性をもたらす。
今回、ｏ－トルイレンジアミン出発の酸化プロピレン－ポリエーテルは、一方では充分満足しうる硬化を示すと共に他方では充分低い固有活性を示して、たとえばアルカンおよびヒドロ－フルオロ－アルカンの溶解度につき必要とされるような充分な処方濃度で添加しうることが判明した。
さらに、ｏ－トルイレンジアミン出発ポリエーテルは比較的低い粘度を特徴とすることも示された。これらポリエーテルでの操作に際し、トルイレンジアミンを先ず最初に３モルの酸化プロピレンと反応させ、次いでアルカリ触媒および追加量の酸化プロピレンの添加後に所望のＯＨ価に調整すれば比較的低粘度のポリオールが得られることも示された。
本発明により使用すべき発泡剤に関する溶解度、粘度、固有活性、硬質フォームの流動特性に対する影響、もしくは短い金型滞留時間において調和するようなポリオールが得られる。
本発明の主題は、ｏ－トルイレンジアミンに対し酸化プロピレンのみを付加することにより得られる３００～５００、好ましくは３５０～４２０のＯＨ価を有するｔ－アミノ基を持ったポリエーテルポリオール、およびこの種のポリエーテルポリオールの製造方法であり、この方法はｏ－トルイレンジアミンを先ず最初に３モルの酸化プロピレンと反応させ、次いでアルカリ触媒の添加後に追加量の酸化プロピレンと３００～５００、好ましくは３５０～４２０のＯＨ価に達するまで反応させることを特徴とし、さらに４０～８０重量％の上記ｔ－アミノ基を有するポリエーテルポリオールを含有するポリウレタン硬質フォームのためのポリオール配合物も提供される。
３５０～５００のＯＨ価の蔗糖－ポリエーテルポリオールをさらに含有し或いは３５０～５００のＯＨ価を有する蔗糖ポリエーテルポリオールとフタル酸エステルポリオールとの混合物をさらに含有する上記ポリオール配合物、
発泡剤としてシクロペンタンを含有する上記ポリオール配合物、
発泡剤としてｎ－および／またはｉ－ペンタンを含有する上記ポリオール配合物および
発泡剤として１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタンおよび／または１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンを含有する上記ポリオール配合物が好適である。
本発明は、有機ポリイソシアネートおよび必要に応じイソシアネートに対し反応性の少なくとも２個の水素原子を有する他の化合物を必要に応じ水および自体公知の発泡剤、並びに通常の助剤および添加剤の存在下に反応させることにより硬質ポリウレタンフォームを製造するための上記ポリオール配合物の使用にも関するものである。
硬質ポリウレタンフォームを製造するには本発明によれば次のものが使用される：
１．　ｏ－トルイレンジアミンに対し専ら酸化プロピレンを付加させて得られる３００～５００、好ましくは３５０～４２０のＯＨ価を有する上記ｔ－アミノ基を持ったポリエーテルポリオール。その製造は、たとえばｏ－トルイレンジアミンを先ず最初に３モルの酸化プロピレンと反応させ、次いでアルカリ触媒の添加後に追加量の酸化プロピレンと３０

０～５００、好ましくは３５０～４２０のＯＨ価に達するまで反応させて行われる。該ポリオール配合物は、硬質ポリウレタンフォームの作成には一般に、その含有量が４０～８０重量％までのポリオール配合物として使用される。ポリオール配合物はしばしば３５０～５００のＯＨ価を有する蔗糖ポリエーテルポリオールおよび／またはフタル酸エステルポリオールをさらに含有する。

ポリオール配合物はさらにシクロペンタンおよび／またはｎ－および／またはｉ－ペンタンおよび／またはヒドフルオロアルカン、たとえば１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタンおよび／または１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンを発泡剤として含有する。部分的に（４０重量％まで）ポリオール配合物にはイソシアネートに対し反応性の少なくとも２個の水素原子を有すると共に６２～１０，０００の分子量を有する他の化合物、好ましくは自体公知のポリエーテルおよびポリエステル、並びに連鎖延長剤および架橋剤（たとえばＤＥ－ＯＳ　２　８３２　２５３号、第１１～２０頁）をも同時使用することができる。

硬質ポリウレタンフォームを製造するための出発成分はさらに次の通りである：

２．　たとえばW．シーフケン、ジャスタス・リービッヒス・アナーレン・デル・ヘミー、第５６２巻、第７５～１３６頁に記載されたような脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族および複素環式のポリイソシアネート、たとえば式

$Q(NCO)_n$

［式中、ｎは２～４、好ましくは２～３であり、

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残基、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残基、６～１５個、好ましくは６～１３個の炭素原子を有する芳香族炭化水素残基、または８～１５個、好ましくは８～１３個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素残基を示す］

を有するもの、たとえばＤＥ－ＯＳ　２　８３２　２５３号、第１０～１１頁に記載されたようなポリイソシアネート。

一般に工業上容易に入手しうるポリイソシアネート、たとえば２，４－および２，６－トルイレンジイソシアネート、並びにこれら異性体の任意の混合物（「ＴＤＩ」）、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート（たとえばアニリン－ホルムアルデヒド縮合に続くホスゲン化により作成される）（「粗製ＭＤＩ」）、およびカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基もしくはビウレット基を有するポリイソシアネート（「改変ポリイソシアネート」）、特に２，４－および／または２，６－トルイレンジイソシアネートもしくは４，４′－および／または２，４′－ジフェニルメタンジイソシアネートから誘導されるような改変ポリイソシアネートが特に好適である。

３．　発泡剤としてはｎ－および／またはｉ－ペンタンおよび／またはシクロペンタンおよび／またはヒドロフルオロアルカン、たとえば１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタンおよび／または１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンが使用される。

追加発泡剤としては、水および／またはた易揮発性の有機化合物を同時使用することができる。

４．　必要に応じ、それ自体公知の他の助剤および添加剤、たとえば触媒、乳化剤、防炎剤およびフォーム安定化剤も同時使用される。

乳化剤としては、アルコキシル化された脂肪酸および高級アルコールに基づくものが好適である。フォーム安定化剤としては、特にポリエーテルシロキサン、すなわち特殊な水溶性物質が挙げられる。これら化合物は一般に、酸化エチレンと酸化プロピレンとの共重合体がポリジメチルシロキサン残基と結合するように構成される。この種のフォーム安定化剤はたとえばＵＳ－ＰＳ　２　８３４　７４８号、２　９１７，４８０号および３　６２９　３０８号に記載されている。ポリウレタン化学から自体公知の触媒、たとえば第三アミンおよび／または金属有機化合物を同時使用することができる。

防炎剤としては、たとえば燐酸トリクレシルが挙げられる。

さらに反応遅延剤、たとえば塩酸もしくは有機の酸ハロゲン化物のような酸性物質、さら

にパラフィンもしくは脂肪族アルコールまたはジメチルポリシロキサンのような当業界で自体公知の気泡調整剤、並びに顔料もしくは染料、さらに老化および風化の作用に対する安定化剤、軟化剤、並びに制黴および制細菌作用物質、さらにたとえば硫酸バリウム、珪藻土、煤または沈降炭素カルシウムのような充填物質も同時に使用することができる。
必要に応じ本発明により同時使用しうる表面活性添加物質およびフォーム安定化剤、並びに気泡調整剤、反応遅延剤、安定化剤、難燃性物質、軟化剤、着色料および充填剤、さらに制黴および制細菌作用物質の他の例、並びにこれら添加剤の使用および作用に関する詳細はクンストストッフ・ハンドブーフ、第ＶＩＩ巻、フィーウエーク・ウンド・ホッホトレン編、カール・ハンサー・フェアラーク、ミュンヘン（１９６６）、たとえば第１０３～１１３頁に記載されている。
発明の実施：
本発明によれば、各反応成分を自体公知の１段階法、プレポリマー法、または半プレポリマー法にしたがって反応させ、たとえばＵＳ－ＰＳ　２　７６４　５６５号に記載されたような機械的装置がしばしば使用される。本発明でも挙げうる処理装置の詳細はクンストストッフ・ハンドブーフ、第ＶＩＩ巻、フィーウエーク・ウンド・ホッホトレン編、カール・ハンサー・フェアラーク、ミュンヘン（１９６６）、たとえば第１２１～２０５頁に記載されている。
本発明によれば、一般に１００～３００、好ましくは１００～１３０の特性値範囲にて処理される。
フォーム作成の場合、本発明によれば発泡は密閉金型内で行うこともできる。その際、反応混合物を金型に入れる。金型材料としては金属（たとえばアルミニウム）またはプラスチック（たとえばエポキシド樹脂）が挙げられる。
金型内で発泡性反応混合物が発泡して成形体を形成する。ここで金型発泡は、成形体がその表面に気泡構造を有するように行うことができる。しかしながら、成形体が緻密なスキンと気泡状の核とを有するように実施することもできる。本発明によれば、この関係で金型内に、形成フォームが金型を丁度埋めるような量にて発泡性反応混合物を導入することができる。しかしながら、金型内部をフォームで埋めるのに必要であるよりも多量の発泡性反応混合物を金型内に導入するよう操作することもできる。この場合は「過剰充填」として操作され、この種の方法はたとえばＵＳ－ＰＳ３　１７８　４９０号および３　１８２　１０４号から公知である。
金型発泡の場合、それ自体公知の各種の「外部離型剤」（たとえばシリコーン油）が同時使用される。しかしながら、いわゆる「内部離型剤」も必要に応じ外部離型剤と混合して使用することもでき、たとえばＤＥ－ＯＳ　２　１２１　６７０号および２　３０７　５８９号から公知である。
好ましくは本発明によれば、冷却ユニットおよび冷凍ユニットが発泡される。
勿論、ブロック発泡または自体公知の二重輸送ベルト法によりフォームを作成することもできる。
さらに、本発明により得られる硬質フォームはたとえば遠隔加温チューブおよび容器の断熱など構造体にも使用しうる。
実施例
１．　ｏ－トルイレンジアミン（ＴＤＡ）／酸化プロピレン－ポリエーテルの作成
例Ａ
酸化アルキレンとの反応に適する１００Ｌの反応器に、ＴＤＡの作成に際し副生物として生ずる２，３－および３，４－ＴＤＡの混合物である１９．６ｋｇのｏ－ＴＤＡを装填し、１１０～１２５℃および２～３バールの窒素により徹底的に窒素フラッシュさせた後、２時間以内で２７．９ｋｇの酸化プロピレン（３モル／モルＴＤＡ）を投入した。２時間の後反応および６００ｇの４５％苛性カリ水溶液の添加の後、４２．５ｋｇの酸化プロピレンを投入した。１１０～１２５℃にて４時間にわたり後反応させた後、アルカリ性ポリエーテルを乳酸で中和した。９０ｇのイオノールを添加した後、減圧下で少量の易揮発性成分を除去した。かくして、次の分析データを有する９０ｋｇのポリエーテルが得られた

：
ＯＨ価（ＥＳＡ）　　４０３
ＯＨ価（ＰＳＡ）　　３６２
η　　３１３２０mPa.s／２５℃
例Ｂ
例Ａにおけると同様に、同量のＴＤＡおよび酸化プロピレンを使用した。しかしながら例Ａとは異なり、出発物質を４００ｇの４５％苛性カリ水溶液のみで触媒した。この物質を酢酸で中和した。仕上処理の後、次の分析データを有する９０ｋｇのポリエーテルが得られた：
ＯＨ価（ＥＳＡ）　　３８９
ＯＨ価（ＰＳＡ）　　３５６
η　　３６６９０mPa.s／２５℃
例Ｃ（比較）
１００Ｌの反応器に１９．６ｋｇのｏ－ＴＤＡを装填し、１１０～１２５℃および２～３バールの窒素で徹底的に窒素フラッシュした後、２．５時間にわたり３２．６ｋｇの酸化プロピレン（３．５モル／モルＴＤＡ）を投入した。２時間の後反応および４００ｇの４５％苛性カリ水溶液の添加の後、３７．８ｋｇの酸化プロピレンを投入した。１１０～１２５℃にて４時間にわたり後反応させた後、アルカリ性ポリエーテルを乳酸で中和した。９０ｇのイオノールを添加した後、減圧下で少量の易揮発性成分を除去した。かくして、次の分析データを有するポリエーテルが得られた：
ＯＨ価（ＥＳＡ）　　３９８
ＯＨ価（ＰＳＡ）　　３８０
η　　４８７５０mPa.s／２５℃
示したＯＨ価は無水酢酸（ＥＳＡ）法でもフタル酸（ＰＳＡ）法でも測定された。両方法における数値の差は第二ＮＨ基の含有量を示す。
ＩＩ．ＰＵＲ－硬質フォームの作成
（ＧＴ＝重量部）
例１
ポリオール成分：
６０重量部の、ｏ－トルイレンジアミンに対する１，２－酸化プロピレンの重付加により例Ａにしたがって作成されたＯＨ価（ＥＳＡ）４０３の本発明によるポリエーテル－ポリオールと、
３０重量部の、蔗糖とエチレングリコールとの混合物に対する１，２－酸化プロピレンの重付加により作成されたヒドロキシル価（ＥＳＡ）４５０のポリエーテル－ポリオールと、
１０重量部のヒドロキシル価（ＥＳＡ）３００のフタル酸－ジエチレングリコールエステルエーテルと、
２重量部の水と、
２重量部のシリコーンに基づくフォーム安定化剤（テゴスタブ（商標）Ｂ８４４３）と、
１．２重量部のＮ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンと
の混合物。
ポリオール成分は４０重量部のシクロペンタンもしくは＞４０重量部の１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタンを溶解した。
ポリオール成分は２５℃にて２５００mPa.sの粘度を有した。
主体ポリオールは３．４の計算官能価を有した。
イソシアネート成分：
ポリマーＭＤＩ（粗製ＭＤＩ）、ＮＣＯ含有量３１．５重量％。
ＰＵＲ－硬質フォームの作成：
１００重量部のポリオール成分と１３重量部のシクロペンタンとを実験室攪拌機（１０００Ｕ／ｍｉｎ）により２０℃にて混合した。１１３重量部のこの混合物を次いで１３０重

量部のイソシアネート成分と共に撹拌した。所定量の反応混合物を２２×２２×６ｃｍの寸法の金型に注ぎ入れ、緻密な硬質フォーム板まで発泡させた。多数のこれら成形体を作成し、種々異なる時間の後に離型させた（金型滞留時間測定、第１図参照）。成形体を冷却した後、その不可逆的膨脹を測定した。

例２（比較例）

ポリオール成分：

６０重量部の、蔗糖に対する１，２－酸化プロピレンの重付加により作成されたＯＨ価（ＥＳＡ）４００のポリエーテル－ポリオールと、

３０重量部の、蔗糖とエチレングリコールとの混合物に対する１，２－酸化プロピレンの重付加により作成されたヒドロキシル価（ＥＳＡ）４５０のポリエーテル－ポリオールと、

１０重量部のヒドロキシル価（ＥＳＡ）３００のフタル酸－ジエチレングリコールエステルエーテルと、

２重量部の水と、

２重量部のシリコーンに基づくフォーム安定化剤（テゴスタブ（商標）Ｂ８４４３）と、

２．６重量部のＮ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンと

の混合物。

ポリオール成分は１１重量部のシクロペンタンもしくは７重量部の１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタンを溶解した。

ポリオール成分は２５℃にて２２００mPa.sの粘度を有した。

主体ポリオールは３．８の計算官能価を有した。

発泡剤としてｉ－ペンタンもしくはｎ－ペンタンを用いる試験はポリオール成分中における充分な溶解性を示さなかった。

イソシアネート成分：

ポリマーＭＤＩ（粗製ＭＤＩ）、ＮＣＯ含有量３１．５重量％。

ＰＵＲ－硬質フォームの作成：

１００重量部のポリオール成分と１３重量部のシクロペンタンとを実験室撹拌機（１０００Ｕ／ｍｉｎ）により２０℃にて混合した。１１３重量部のこの混合物を次いで１３０重量部のイソシアネート成分と共に撹拌した。所定量の反応混合物を２２×２２×６ｃｍの寸法の金型に注ぎ入れ、緻密な硬質フォーム板まで発泡させた。多数のこれら成形体を作成し、種々異なる時間の後に離型させた（金型滞留時間測定、第１図参照）。成形体を冷却した後、その不可逆性膨脹を測定した。

例３（比較例）

ポリオール成分：

６０重量部の、トリメチロールプロパンに対する１，２－酸化プロピレンの重付加により作成されたＯＨ価（ＥＳＡ）４００のポリエーテル－ポリオールと、３０重量部の、蔗糖とエチレングリコールとの混合物に対する１，２－酸化プロピレンの重付加により作成されたヒドロキシル価（ＥＳＡ）４５０のポリエーテル－ポリオールと、

１０重量部のヒドロキシル価（ＥＳＡ）３００のフタル酸－ジエチレングリコールエステルエーテルと、

２重量部の水と、

２重量部のシリコーンに基づくフォーム安定化剤（テゴスタブ（商標）Ｂ８４４３）と、

２．６重量部のＮ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンと

の混合物。

ポリオール成分は２９重量部のシクロペンタンもしくは１８重量部の１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタンを溶解した。

ポリオール成分は２５℃にて５００mPa.sの粘度を有した。

主体ポリオールは２．８の計算官能価を有した。

発泡剤としてｉ－ペンタンもしくはｎ－ペンタンを用いる試験はポリオール成分中における充分な溶解性を示さなかった。

イソシアネート成分：
ポリマーＭＤＩ（粗製ＭＤＩ）、ＮＣＯ含有量３１．５重量％。
ＰＵＲ－硬質フォームの作成：
１００重量部のポリオール成分と１３重量部のシクロペンタンとを実験室攪拌機（１０００Ｕ／ｍｉｎ）により２０℃にて混合した。１１３重量部のこの混合物を次いで１３０重量部のイソシアネート成分と共に撹拌した。所定量の反応混合物を２２×２２×６ｃｍの寸法の金型に注ぎ入れ、緻密な硬質フォーム板まで発泡させた。多数のこれら成形体を作成し、種々異なる時間の後に離型させた（金型滞留時間測定、第１図参照）。成形体を冷却した後、その不可逆的膨脹を測定した。
例１～３に関する金型滞留時間測定の結果（第１図参照）は次の結果を示す：
本発明によるｏ－トルイレンジアミン－酸化プロピレン－ポリエーテルに基づく例１の配合物については極く僅かな膨脹値しか見られないのに対し、例２および３の配合物は明かに高い膨脹値を有する。

フロントページの続き

(72)発明者　デイートリツヒ，マンフレツト
ドイツ連邦共和国デイー５１３７３　レーフエルクーゼン、ドレスデナール・シユトラーセ　１６
(72)発明者　ランベルツ，ウイルヘルム
ブラジル国エスピー、０４６３９－０３０　サオ・パウロ、ジヤルデイム・コルデイロ、４６、ルア・バル
(72)発明者　クレン，ヴオルター
ドイツ連邦共和国デイー５１３７３　レーフエルクーゼン、アウグスト－ケクレ－シユトラーセ１２

審査官　佐々木　秀次

(56)参考文献　特公昭４８－０３２５９７（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０２－１９６８２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３９１２０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９４／００３５１５（WO，Ａ１）
特開平０３－０９１５２２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 65/26
C08G 18/48
C08J 9/14