

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6155201号  
(P6155201)

(45) 発行日 平成29年6月28日(2017.6.28)

(24) 登録日 平成29年6月9日(2017.6.9)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C08G 18/66</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 18/66	0 7 4
<b>C08G 18/48</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 18/48	0 0 4
<b>C08G 18/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 18/48	0 5 4
<b>C08G 101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 18/50	0 3 3
		C08G 101:00	

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2013-557058 (P2013-557058)  
 (86) (22) 出願日 平成24年3月5日(2012.3.5)  
 (65) 公表番号 特表2014-511425 (P2014-511425A)  
 (43) 公表日 平成26年5月15日(2014.5.15)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2012/053697  
 (87) 國際公開番号 WO2012/119970  
 (87) 國際公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)  
 審査請求日 平成27年2月25日(2015.2.25)  
 (31) 優先権主張番号 11157317.6  
 (32) 優先日 平成23年3月8日(2011.3.8)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ  
 ア  
 B A S F S E  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ  
 エン (番地なし)  
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e  
 n, G e r m a n y  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聰明  
 (72) 発明者 クンスト, アンドレアス  
 ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィヒスハ  
 ーフェン、ヴェルゼルシュトラーセ 24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン硬質発泡体の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種のポリイソシアネートと

(b) イソシアネート基と反応する少なくとも 2 個の水素原子を有する化合物、及び

(c) 少なくとも 1 種の発泡剤

との反応によるポリウレタン硬質発泡体の製造方法であって、

イソシアネート基と反応する少なくとも 2 個の水素原子を有する化合物 (b) として、

(b1) 塩基性触媒を用いて、ブチレンオキサイド、任意に少なくとも 1 種の更なるアルキレンオキサイドの、少なくとも 1 種の 4 ~ 8 官能価の OH 又は NH 官能性開始化合物への付加によって製造された、3 8 0 ~ 5 0 0 m g KOH / g のヒドロキシル価を有する少なくとも 1 種のポリエーテルアルコール、

(b2) 1, 2 - ペンテンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド及びそれらの混合物からなる群から選択されるアルキレンオキサイドの、トルエンジアミン (TDA)、メチレンジアニリン (MDA) 及びポリメリックメチレンジアニリン (p MDA) からなる群から選択される少なくとも 1 種の芳香族アミンへの付加によって製造された、3 6 0 ~ 4 5 0 m g KOH / g のヒドロキシル価を有する少なくとも 1 種のポリエーテルアルコール、

(b3) アルキレンオキサイドの、少なくとも 1 種の OH 又は NH 官能性開始化合物への付加によって製造された、1 4 0 ~ 2 8 0 m g KOH / g のヒドロキシル価を有する 1 種のポリエーテルアルコール、及び

10

20

ジプロピレングリコール  
の混合物が使用される製造方法。

【請求項 2】

前記 (b 1) におけるOH又はNH官能性開始化合物が、スクロース、ソルビトール、マンノース及びペントエリスリトールからなる群から選択される請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記 (b 3) におけるアルキレンオキサイドが、1,2-ペンテンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項1に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記 (b 3) におけるOH又はNH官能性開始化合物が、スクロース、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ペントエリスリトール、トリメチロールプロパン、水、ソルビトール、アニリン、TDA(トルエンジアミン)、MDA(メチレンジアニリン)、EDA(エチレンジアミン)及び上記化合物の組合せからなる群から選択される請求項1又は3に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記 (b) に基づく前記成分 (b 1) の含有率が、40~60質量%の範囲である請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

10

【請求項 6】

前記 (b) に基づく前記成分 (b 2) の含有率が、20~40質量%の範囲である請求項1~5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記 (b 1) における塩基性触媒が、アミノ-官能性触媒からなる群から選択される請求項1~6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記ポリイソシアネート (a) が、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートからなる群から選択される請求項1~7のいずれか1項に記載の製造方法。

30

【請求項 9】

前記発泡剤 (c) が、物理的発泡剤及び化学的発泡剤からなる群から選択される請求項1~8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 10】

請求項1~9のいずれか1項に記載の製造方法によって製造されるポリウレタン硬質発泡体の、冷却装置、熱水槽、地域暖房パイプ又は建築物及び建設業における断熱材としての使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、発泡剤の存在下で、ポリイソシアネートと、イソシアネート基と反応する少なくとも2個の水素原子を有する化合物との反応によるポリウレタン (PU) 硬質発泡体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イソシアネートに基づいた硬質発泡体の製造では、通常、発泡体の最適な架橋を確保するために、多官能で、比較的短鎖のポリオールが使用される。好ましく使用されるポリエーテルアルコールは、主に4~8個の官能基を有し、且つ300~600mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価、特に400~500mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価を有する。非常に多官能であり、300~600mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価の

50

ポリオールは、それらがプロピレンオキサイドに基づく場合、非常に高い粘度を有することが知られている。一方、そのようなポリオールがエチレンオキサイドに基づく場合、最大で4分の1まで小さい粘度である。また、そのようなポリオールは非常に極性が高く、そのため炭化水素の低い溶解性、及びポリイソシアネートとの低い相溶性を示すことが知られている。

【0003】

硬質発泡体の重要な要件は、機械的特性又は加工特性における制限要因を引き起こすことなく放出時間 (release time) を短縮することである。また、硬質発泡体の製造の開始物質は、発泡剤、特に発泡剤として炭化水素の使用時において、優れた溶解性を示すべきである。

10

【0004】

多官能ポリオールはポリウレタン系のいかなる早期硬化を引き起こしてはいけない。そうでなければ、特に冷却機において生じるような複雑な空間を完全に充填することはできないからである。使用される系の硬化挙動、これは、電化製品の製造におけるサイクル時間に著しい影響も有し、硬質発泡体分野における多くの応用、特に冷却機器の断熱に応用するために重要である。

【0005】

WO 98 / 27132 から、1, 2 - ブタジエンオキサイドに基づくポリオールは、対応するプロピレンオキサイドに基づくポリオールと比較して改善された炭化水素への溶解性を示すことが分かる。これらのポリエーテルアルコールは比較的少量の官能基数によって区別され、結果的にポリウレタン系の遅い硬化をもたらす。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】WO 98 / 27132

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

最先端技術の公知のPU硬質発泡体の製造方法は、多くの欠点を有し、前述の要求の全てをほとんど達成することはできない。

30

【0008】

従って、本発明の目的は、前記課題を解決し、改善されたポリウレタン硬質発泡体の製造方法を提供することにある。同時に、その系は、最先端技術による製造中に処理できるよう、最適な流れ、硬化時間、及びポリオール成分の低粘度を有するべきである。更に、建築部材における低いかさ密度を確立するため、その系において発泡剤の高い溶解性があり、且つその系は優れた放出特性を有するべきである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

驚いたことに、この課題は、380 ~ 500 mg KOH / g のヒドロキシル価を有するポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(i)及び360 ~ 450 mg KOH / g のヒドロキシル価を有するアミン-開始ポリエーテルアルコール(ii)、及び任意に140 ~ 280 mg KOH / g のヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオール(iii)(いわゆる「ソフトポリオール」)を使用することで解決することができた。

40

【0010】

従って、本発明の対象は、

- (a) 少なくとも1種のポリイソシアネートと
- (b) イソシアネート基と反応する少なくとも2個の水素原子を有する化合物、及び
- (c) 少なくとも1種の発泡剤

との反応によるポリウレタン硬質発泡体の製造方法であって、

イソシアネート基と反応する少なくとも2個の水素原子を有する化合物(b)として、

50

(b1) 塩基性触媒、好ましくはイミダゾールを用いて、ブチレンオキサイド、任意に少なくとも1種の更なるアルキレンオキサイドの、少なくとも1種の4~8官能価のOH又はNH官能性開始化合物(OH or NH functional starter compound)への付加によって製造できる、380~500mg KOH/gのヒドロキシル価を有する少なくとも1種のポリエーテルアルコール、

(b2) アルキレンオキサイドの、少なくとも1種の芳香族又は脂肪族アミンへの付加によって製造できる、360~450mg KOH/gのヒドロキシル価を有する少なくとも1種のポリエーテルアルコール、及び

(b3) 任意に、アルキレンオキサイドの、少なくとも1種のOH又はNH官能性開始化合物への付加によって製造できる、140~280mg KOH/gのヒドロキシル価を有する1種のポリエーテルアルコール  
の混合物が使用される製造方法である。

#### 【0011】

本発明において、OH価(ヒドロキシル価)はDIN 53240により測定される。

#### 【0012】

更に、本発明の対象は、本発明の製造方法によって製造できるポリウレタン硬質発泡体、及び本発明の製造方法によって製造できるポリウレタン硬質発泡体の、例えば冷却装置、熱水槽、地域暖房パイプ又は建築物、及び例えばサンドイッヂエレメント等の建設業における断熱材としての使用方法でもある。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

ポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(b1)は通常一般に知られた方法で、多官能性開始分子を使用し、ブチレンオキサイドの開環重合によって製造される。可能な開始分子は、例えばスクロース、ソルビトール、マンノース又はペンタエリスリトール(官能価4~8(F4-8))である。一実施形態において、NH又はOH基含有共開始物質co-starter)(例えば、グリセリン、TPM、MEG、DEG、MPG、DPG、EDA又はTDA)を使用できる。

#### 【0014】

ブチレンオキサイド異性体、1,2-ブチレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサイド、又はイソブチレンオキサイドと同様に、他のアルキレンオキサイドもまた、いわゆるブロック手段(block procedure)又は混合手段(mixed procedure)に供給することもできる。ここで、可能なコモノマーとしては、一般に通常のアルキレンオキサイドである、プロピレンオキサイド(PO)、及びエチレンオキサイド(EO)、1,2-ペンテンオキサイド、ステレンオキサイド、エピクロロヒドリン、シクロヘキサンオキサイド及びC<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-アルキレンオキサイドのような高級アルキレンオキサイドである。しかしながら、アルキレンオキサイド混合物(例えば、PO/EO及びBO)の使用もまた可能である。

#### 【0015】

周知のように、開環重合は、触媒の存在下で行われる。これらは一般に、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属のアルコラート(例えば、NaOH、KOH、CsOH又はナトリウムメラレート、カリウムメチラート)のような塩基性触媒である。更に、アミノ含有官能基(例えばDMEA又はイミダゾール)を含有する触媒をアルコキシ化(alkoxylation)に使用できる。さらに、アルコキシ化触媒としてカルベン類の使用も可能である。

#### 【0016】

本発明のポリウレタン硬質発泡体の製造方法の一実施形態において、ポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(b1)の製造に使用できる触媒は、アミノ-官能性触媒(amino-functional catalysts)からなる群から選択される。一実施形態において、ポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(b1)の製造に使用できる触媒は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N'-ジメチルエタノールアミン、N,N'

10

20

30

40

50

-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルブチルアミン、N,N'-ジメチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N'-ジメチルベンジルアミン、ピリジン、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、1-ヒドロキシプロピルイミダゾール、2,4,5-トリメチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-イミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、グアニジン、アルキル化グアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,5-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンからなる群から選択される。 10

#### 【0017】

上記使用できるアミン触媒は、単独又は何れか相互に混合して使用することができる。本発明の好ましい実施形態において、(b1)の製造に使用できる触媒はジメチルエタノールアミンである。本発明の更に好ましい実施形態において、(b1)の製造に使用できる触媒は、イミダゾール類の群から選択され、特に好ましくはイミダゾールである。

#### 【0018】

本発明のポリウレタン硬質発泡体の製造方法の一実施形態において、アミン-開始ポリオール(b2)は、アルキレンオキサイドの、例えば隣接トルエンジアミン(vicinal tolurene diamine)、メチレンジアニリン(MDA)及び/又はポリメリックメチレンジアニリン(pMDA)のような芳香族アミンへの付加によって製造される。 20

#### 【0019】

本発明のポリウレタン硬質発泡体の製造方法の一実施形態において、アミン-開始ポリオール(b2)は、アルキレンオキサイドの、例えばエチレンジアミンのような脂肪族アミンへの付加によって製造される。

#### 【0020】

本発明のポリウレタン硬質発泡体の製造方法の一実施形態において、任意の140~280mg KOH/gヒドロキシル価を有するポリオール(b3)は、スクロース、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ペンタエルスリトール、トリメチロールプロパン、水、ソルビトール、アニリン、TDA、MDA、EDA又は上記化合物の組合せ、好ましくはグリセリン、エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びジプロピレングリコールのアルキレンオキサイド付加生成物からなる群から選択される。 30

#### 【0021】

また、アルキレンオキサイドの付加は、触媒を用いる通常一般の方法によって行われる。ポリオール(b2)及び(b3)の製造のため、原則としてポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(b1)の製造にも使用できる全ての触媒が使用できる。

#### 【0022】

ポリオール(b1)、(b2)及び(b3)の製造のための開環重合は、温度90~160の範囲、好ましくは100~130の範囲、圧力0~2.0MPa(0~20bar)の範囲、好ましくは0~1.0MPa(0~10bar)の範囲の通常の反応条件下で行われる。 40

#### 【0023】

ポリオール(b1)、(b2)及び(b3)の製造のためのアルキレンオキサイドの付加は、半バッチ法、又は完全連続又は半連続的に行っても良い。更なる実施形態において、生成物又は半生成物の所定の一部も、開始混合物に加えて、反応器に入れられる(He1法)。

#### 【0024】

アルキレンオキサイドの付加が完了した後、ポリオールは、一般に通常の方法によって処理され、未反応のアルキレンオキサイド及び揮発性成分が、通常、蒸留、蒸気又はガス 50

ストリッピング、及び／又は他の脱臭方法によって除去される。必要であれば、ろ過処理が行われても良い。

【0025】

ポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(b1)は380～500mgKOH/g、好ましくは300～500mgKOH/gの範囲のOH価によって区別される。

【0026】

アミン-開始ポリエーテルアルコール(b2)は360～450mgKOH/gの範囲のOH価によって区別される。

【0027】

ポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(b1)の官能価は開始混合物の官能価によって測定され、3.5～8個の範囲、好ましくは4～6個の範囲のOH基／分子の状態にある。

10

【0028】

ポリエーテルオール(b1)、(b2)及び(b3)の粘度は、このOH価の範囲において、通常100～50,000mPasであり、好ましくは200～30,000mPasの範囲である。

【0029】

ポリ(ブチレンオキサイド)ポリオール(b1)の粘度は、5000～30,000mPasの状態にある。

【0030】

20

本発明のポリウレタン硬質発泡体の製造方法の一実施形態において、少なくとも1種のポリイソシアネート(a)は、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI(pMDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、トリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-、及び／又はオクタ-メチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン1,5-ジイソシアネート、2-エチルブチレン1,4-ジイソシアネート、1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1,4-、及び／又は1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(HXDI)、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-メチル-2,4-、及び／又は-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-、2,4'-、及び／又は2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、好ましくはTDI、MDI、及び／又はpMDIが挙げられる、芳香族、脂肪族、及び／又は脂環式のジイソシアネートからなる群から選択される。

30

【0031】

本発明のポリウレタン硬質発泡体の製造方法の一実施形態において、少なくとも1種の発泡剤(c)は、物理的発泡剤及び化学的発泡剤からなる群から選択される。好ましくは、まさに1種の物理的及び化学的発泡剤が使用される。

【0032】

化学的発泡剤と組み合わせて、又は化学的発泡剤の代わりに、物理的発泡剤もまた使用しても良い。これらは使用される成分に対して不活性で、通常は室温で液状であり、ウレタン反応条件下で蒸発する化合物である。好ましくは、これらの化合物の沸点は50以下である。使用できる物理的発泡剤としては、室温で気体であり、加圧下で、使用される成分に導入されるか、又はそれらに溶解される化合物、例えば、二酸化炭素、低沸点アルカン及びフルオロアルカンも含んでいる。

40

【0033】

物理的発泡剤は、通常、少なくとも4個の炭素原子を有するアルカン及び／又はシクロアルカン、1～8個の炭素原子を有するジアルキルエーテル、エステル、ケトン、アセタール、フルオロアルカン、及びアルキル鎖に1～3個の炭素原子を有するテトラアルキルシランからなる群から選択され、特にテトラメチルシランが選択される。

【0034】

本発明の一実施形態において、発泡剤(c)は炭化水素である。特に好ましくは、発泡

50

剤は、少なくとも4個の炭素原子を有するアルカン、及び/又はシクロアルカンからなる群から選択される。特にペンタン、好ましくはイソペンタン及びシクロペンタンが使用される。硬質発泡体の冷却装置における断熱材としての使用では、シクロペンタンが好ましい。炭化水素は水と混合して使用しても良い。

【0035】

本発明において、使用できる発泡剤(c)の例として、プロパン、n-ブタン、イソ-、及びシクロブタン、n-、イソ-、及びシクロペンタン、シクロヘキサン、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、ギ酸メチル、及びアセトンが挙げられ、また、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン、1,1,1,3,3-ペントフルオロブタン、1,1,1,3,3-ペントフルオロブロパン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン及び1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロブロパンのような、対流圏で分解され、そのためオゾン層に無害なフルオロアルカン、並びにC<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>及びC<sub>7</sub>F<sub>16</sub>のようなパーフルオロアルカンも挙げられる。上記物理的発泡剤は単独又はいずれか相互に組合せて使用することができる。

【0036】

更に、1,3,3,3-テトラフルオロブロベン等のヒドロフルオロオレフィン、又は1-クロロ-3,3,3-トリフルオロブロベン等のヒドロクロロフルオロオレフィンを発泡剤として使用することができる。このような発泡剤は例えばWO2009/048826に記載されている。

【0037】

好ましい実施形態において、二酸化炭素を放出してイソシアネート基と反応する水が化学的発泡剤として使用される。物理的発泡剤として例えばギ酸も使用することができる。

【0038】

必要であれば、本発明のポリウレタン硬質発泡体の製造は触媒、難燃剤及び通常の補助物質(助剤)及び/又は添加物の存在下で行うことができる。

【0039】

触媒として、特にイソシアネート基と、イソシアネート基と反応する基との反応を強く促進する化合物が使用される。そのような触媒は、例えば、脂肪族第二級アミン、イミダゾール、アミジン、及びアルカノールアミンのような強塩基性アミン、又は有機金属化合物、特に有機スズ化合物である。

【0040】

イソシアヌレート基もポリウレタン硬質発泡体に組み込む場合、特別な触媒が必要である。イソシアヌレート化触媒として、通常、金属カルボン酸塩、特に酢酸カリウム、及びその溶液が使用される。

【0041】

要件に応じて、触媒は単独で、又はいずれか相互に混合して使用することができる。

【0042】

本目的のため助剤、及び/又は添加剤としては、それ自体公知の物質であり、例えば、界面活性物質、泡安定剤、細孔調整剤、フィラー、顔料、染料、難燃剤、抗加水分解剤、帯電防止剤、及び静真菌性、及び静菌性活性を有する物質を使用しても良い。

【0043】

使用される開始化合物に関する更なる情報は、例えばKunststoffhandbuch、第7巻、「ポリウレタン」(Gunter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, ミュンヘン、第3版)(1993年)から入手できる。

【0044】

本発明は、以下の実施例において、更に詳細に説明される。しかしながら、実施例は、本発明の一面のみについて説明することを意図しており、本発明の範囲が一切制限されることはない。

【実施例】

10

20

30

40

50

## 【0045】

## [ 使用原料 ]

ポリオールA : スクロース、グリセリン及びプロピレンオキサイドから得られるポリエーテルアルコール (官能価 ; 5.1、ヒドロキシル価 ; 450、粘度 ; 18500 mPa · s (25))

ポリオールB : 隣接TDA (vicinal TDA)、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから得られるポリエーテルアルコール (エチレンオキサイド含有率 ; 15%、官能価 ; 3.8、ヒドロキシル価 ; 390、粘度 ; 13000 mPa · s (25))

ポリオールC : 隣接TDA、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから得られるポリエーテルアルコール (エチレンオキサイド含有率 ; 15%、官能価 3.9、ヒドロキシル価 ; 160、粘度 6500 mPa · s (25))

ポリオールD : ジプロピレングリコール

## [ ポリオールE の製造 (本発明による) ]

5936 g の スクロース、1800 g のグリセリン及び 41 g の水を加圧オートクレーブ中に入れ、118 g の 48% KOH 水溶液で処理した。反応混合物は窒素で 3 回不活性化され、反応混合物は、15 mbar、130、約 90 分間の真空下で脱水される。次いで、17143 g の 1,2-ブチレンオキサイドを 2 kg/h の供給速度で供給する。モノマーの供給が完了し、反応器圧力が一定に達した後、未反応の 1,2-ブチレンオキサイド及びその他の揮発性化合物が真空下で蒸留され、生成物が排出される。その後、生成物を 2% Macrosorb (登録商標) (alumosilicate に基づく吸収剤) 及び 5% 水で処理し、130、2 時間攪拌する。添加した水を真空蒸留によって除去し、続けてろ過をした後、25000 g の所望のポリエーテルオールが、褐色粘性液体の形態で得られる。

## (分析)

OH 価 (ヒドロキシル価) = 461 mg KOH / g (DIN 53240)

粘度 = 23234 mPa · s (DIN 13421)

酸価 = 0.02 mg KOH / g (DIN 53402)

水分 (water value) = 0.024% (DIN 51777)

安定剤 : Tegostab (登録商標) B8491 (シリコーン安定剤 (Evonik 製))

触媒 1 : ジメチルシクロヘキシルアミン (BASFSE)

触媒 2 : ペンタメチルジエチレントリアミン (BASFSE)

触媒 3 : Lupagren (登録商標) N600 (s-トリアジン) (BASFSE)

イソシアネット : ポリメリックMDI (Lupranat (登録商標) M20、BASFSE)

## [ 機械発泡 ]

ポリオール成分は上記原料から製造された。高圧 Puromat (登録商標) PU30 / 80IQ (BASF Polyurethanes GmbH 社製) を用いて、250 g / sec の吐出速度で、ポリオール成分は必要量の上記イソシアネットと、イソシアネットインデックスが 116.7 (特に明記しない限り) に達するように混合された。反応混合物は、各々寸法 2000 mm × 2000 mm × 50 mm 及び 400 mm × 700 mm × 90 mm の温度制御された押出機ダイへ注入され、膨張させられた。過剰充填 (overfill) は 15% であった。

## 【0046】

【表1】

	例1	例2(本発明による)
ポリオール成分		
ポリオールA(質量部)	54	
ポリオールB(質量部)	22	22
ポリオールC(質量部)	15	15
ポリオールD(質量部)	2	2
ポリオールE(本発明による)(質量部)		54
水(質量部)	2.6	2.6
安定剤	2.7	2.7
触媒	1.7	1.7
シクロペンタン	13	13
イソシアネート成分		
イソシアネート(質量部)	133	133
設定時間[秒]	37	35
自由体積質量[g/l]	24.0	24.0
ポリオール成分粘度[mPas(25°C)]	6800	7400
最小充填密度[g/l]	31.8	32.4
流動係数(最小充填密度/自由かさ密度)	1.33	1.31
熱伝導率 [mW/m*K]	19.1	18.9
圧縮強度 [N/mm <sup>2</sup> ]	15.9	15.7
中心部かさ密度 [g/l]	33.2	32.6
24時間後残存膨張 [mm] (%)		
3分	4.8	3.6
4分	3.2	2.3
5分	2.2	1.5
7分	1.0	0.6
相安定性	均質	均質

## 【0047】

例1は比較例である。スクロース、グリセリン、及びブチレンオキサイドに基づくポリエーテルアルコールを有する例2(本発明による実施例)における系は、低い残存膨張(after-expansion)において示される著しく良好な放出特性を有する。従って、本発明の方法が、改良された特性を導くことが示された。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 フリッケ, マルク

ドイツ、49090 オスナブリュック、ブームシャー シュトラーセ 234

(72)発明者 シュッテ, マルクス

ドイツ、49080 オスナブリュック、キヴィットシュトラーセ 34 テー

(72)発明者 エリング, ベーレント

ドイツ、49448 レムフェルデ、ヴァンツブルガー ヴェーク 45

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特公昭49-028038 (JP, B1)

特開平09-143240 (JP, A)

特開平10-110022 (JP, A)

特開平08-059781 (JP, A)

特公昭51-016480 (JP, B1)

特開2001-098045 (JP, A)

特開2001-106780 (JP, A)

特表2001-509829 (JP, A)

特開平11-189645 (JP, A)

特表2001-505941 (JP, A)

米国特許出願公開第2013/0178550 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )