

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4761591号
(P4761591)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 18/50	(2006.01) C08G 18/50 G
C08G 18/48	(2006.01) C08G 18/48 F
C08J 9/14	(2006.01) C08J 9/14 C F F
C08L 75/04	(2006.01) C08L 75/04
C08G 101/00	(2006.01) C08G 101/00

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-501410
(86) (22) 出願日	平成10年5月22日(1998.5.22)
(65) 公表番号	特表2002-502455(P2002-502455A)
(43) 公表日	平成14年1月22日(2002.1.22)
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/003039
(87) 国際公開番号	W01998/055528
(87) 国際公開日	平成10年12月10日(1998.12.10)
審査請求日	平成17年5月18日(2005.5.18)
審判番号	不服2008-26803(P2008-26803/J1)
審判請求日	平成20年10月20日(2008.10.20)
(31) 優先権主張番号	19723193.4
(32) 優先日	平成9年6月3日(1997.6.3)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	591063187 バイエル アクチエンゲゼルシャフト B a y e r A k t i e n g e s e l l s c h a f t ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番 地なし) D - 5 1 3 6 8 L e v e r k u s e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 阜二
(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低熱伝導率を有する独立気泡ポリウレタン硬質フォームの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオールおよびポリイソシアネート、並びに発泡剤および必要に応じ発泡助剤からのポリウレタン硬質フォームの製造方法において、ポリウレタン硬質フォームは

A. (1) 蔗糖もしくはソルビトールに基づく分子量300～800のポリエチレンオキシド及びプロピレンオキシドポリエーテル40～80重量%と、

(2) 芳香族モノ-、ジ-もしくはポリ-アミンに基づく分子量300～800のポリエチレンオキシド及びプロピレンオキシドポリエーテル3～40重量%と、

(3) 1,2-プロピレンオキシドに基づく分子量200～800のエチレンジアミン出発ポリプロピレンオキシドポリエーテル3～40重量%と、

(4) 分子量500～1500の線状ポリプロピレンオキシドポリエーテル3～40重量%と、

(5) 必要に応じさらに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分子量150～1250 g/molの化合物と、

(6) 触媒と、

(7) 水と、

(8) アルカン、シクロアルカン、フルオロクロル炭化水素、フルオロ炭化水素の群からの発泡剤と、

(9) 必要に応じ助剤および/または添加物質とを含有するポリオール成分を、

10

20

B. 20 ~ 48 重量%のNCO含有量を有する有機および/または改変有機ポリイソシアネートと

反応させることにより得ることを特徴とするポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【請求項 2】

成分(1)が、70重量%以上の1,2-プロピレンオキシドおよび30重量%以下のエチレンオキシドに基づく蔗糖出発ポリエーテルであることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【請求項 3】

成分(2)が、70重量%以上の1,2-プロピレンオキシドおよび30重量%以下のエチレンオキシドに基づくo-トルイレンジアミン出発ポリエーテルであることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。 10

【請求項 4】

成分(1)が、70重量%以上の1,2-プロピレンオキシドおよび30重量%以下のエチレンオキシドに基づくソルビトール出発ポリエーテルであることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【請求項 5】

成分(4)が、1,2-プロピレンオキシドに基づくプロピレングリコール出発ポリエーテルであることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【請求項 6】

水含有量がポリオール成分Aの100重量部当たり0.5~7.0重量部であることを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。 20

【請求項 7】

発泡剤(8)としてシクロペンタンおよび/またはシクロヘキサンを使用することを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【請求項 8】

発泡剤(8)として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/またはシクロヘキサンの混合物を使用することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【請求項 9】

発泡剤(8)としてシクロペンタンとn-ブタンおよび/またはイソブタンおよび/または2,2-ジメチルブタンとの混合物を使用することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。 30

【請求項 10】

発泡剤(8)としてn-ペンタンを使用することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【請求項 11】

発泡剤(8)として1,1,1-ジクロルフルオロエタン(R141b)または1,1,1,3,3-ペンタンフルオロプロパン(R245fa)を使用することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のポリウレタン硬質フォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

ポリウレタン硬質フォームは、その低熱伝導率に基づき船体構造および建築工業における冷却装置および冷凍装置、工業プラント、貯槽、配管系などの断熱に使用される。ポリウレタン硬質フォームの製造およびその使用に関する概説はクンストストップ・ハンドブック、第VII卷、(ポリウレタン)、第2版(1983)、ギュンター・エルテル博士(カール・ハンサー・フェアラーク、ミュンヘン)に見られる。

実質的に独立気泡のポリウレタン硬質フォームの熱伝導率は、使用する発泡剤もしくは気泡ガスの種類に強く依存する。これには低熱伝導率を有する完全ハロゲン化されたフルオロクロル炭化水素(FCKWまたはFCFC)、特にトリクロルフルオロメタン(R11)が特に適すると判明している。これら物質は化学的に不活性および無毒である。しかしながら完全ハロゲン化フルオロクロル炭化水素はその高い安定性のため成層圏に達して、塩

素含有の故にそこに存在するオゾンの分解を伴う [モリナ、ローランド、ネイチャー、第249巻(1974)、第810頁]。

フルオロクロル炭化水素の代替物として、たとえばR141b(ジクロルフルオロエタン)のようなヒドロフルオロアルカンを発泡剤として使用することが提案された(米国特許第5272183号)。

さらに、発泡剤として少なくとも1個の炭素-水素結合を有する部分フルオロ化炭化水素(ヒドロフルオロアルカン)を使用することも提案された[EP 344 537号、米国特許第4 931 482号]。この種の化合物は塩素原子を含有せず、従ってゼロのODP値(オゾン破壊係数)を有する(R11:ODP=1と比較)。この物質種類の典型的代表例はたとえば1,1,1,4,4-ヘキサフルオロブタン(R356)または1,1,1,3,3-ペントフルオロプロパン(245fa)である。

さらにEP 0 421 269号からは、シクロペンタン、あるいはシクロペンタンと他のアルカン(たとえばi-ブタン、n-ブタン、n-ペンタンもしくはイソペンタン)との混合物を発泡剤として使用することも知られている。

使用した発泡剤に応じ、匹敵しうる低熱伝導率のポリウレタン硬質フォームを得るにはポリオール処方を改変しなければならない。従って同様な熱伝導率の硬質フォームが異なる発泡剤系の使用にて得られると共に、これにはコスト上不利な配合変化または発泡配合における機械的パラメータの変化を必要としないポリオール処方物が所望される。

従って本発明の課題は、異なる発泡剤系の使用でも同様な低熱伝導率を有するポリウレタン硬質フォームが得られるような低熱伝導率を有する独立気泡ポリウレタン硬質フォームの製造方法を見出すことにある。

驚くことに今回、フルオロクロル炭化水素の上記全ての代替物質、特にシクロペンタン、シクロペンタン/i-ブタン混合物、シクロペンタン/i-ペンタン混合物、R141b、R245faにて発泡させると共に常に同様に低い熱伝導率と優れた性質プロフィルとを有するポリウレタン硬質フォームが得られ、特に冷却装置および冷凍装置の断熱に適するようなポリオール処方物が見出された。これは、たとえば法規制の理由から可能な発泡剤交換に際し特に機械的パラメータの格別の適合および貯蔵保持の変化を必要とせず、従って発泡剤の変更を迅速かつコスト上有利に実施しうるので、この種の処方物の加工業者にとって特に有利である。

本発明の主題はポリオールおよびポリイソシアネート並びに発泡剤および必要に応じ発泡助剤からの独立気泡ポリウレタン硬質フォームの製造方法であり、この方法はポリウレタン硬質フォームが

A. (1) 蔗糖もしくはソルビトールに基づく分子量300~800のポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドポリエーテル40~80重量%と、

(2) 芳香族モノ-、ジ-もしくはポリ-アミンに基づく分子量300~800のポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドポリエーテル3~40重量%と、

(3) 脂肪族モノ-、ジ-もしくはポリ-アミンに基づく分子量50~100重量%の1,2-プロピレンオキシドおよび0~50重量%のエチレンオキシドに基づく分子量200~800のエチレンジアミン出発ポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドポリエーテル3~40重量%と、

(4) 分子量500~1500の線状ポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドポリエーテル3~40重量%と、

(5) 必要に応じさらに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分子量150~12500g/molの化合物と、

(6) 触媒と、

(7) 水と、

(8) アルカン、シクロアルカン、フルオロクロル炭化水素(Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe)、フルオロ炭化水素(Hydrofluorkohlenwasserstoffe)の群からの発泡剤と、

、

(9) 必要に応じ助剤および/または添加物質と

10

20

30

40

50

を含有するポリオール成分を、

B. 20 ~ 48 重量%のNCO含有量を有する必要に応じ改変されるポリイソシアネートと

反応させることにより得ることを特徴とする。

本発明により使用されるポリオール処方物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分子量300~800g/molの化合物を含有する。これらは、出発化合物に対する酸化アルキレン(たとえば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化ドデシルもしくは酸化スチレン、好ましくは酸化プロピレンもしくは酸化エチレン)の重付加により得られる。出発化合物としては、たとえば蔗糖およびソルビトールのような多価アルコール、並びにこれらアルコールと水、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールもしくはジエチレングリコールとの混合物が使用される。これら本発明により使用すべきポリオールにより、実用的に通常必要とされるポリウレタン硬質フォームの機械的性質を得ることができる。

本発明により使用されるポリオール処方物はさらに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分子量300~800g/molの化合物をも含有し、これらは芳香族モノ-、ジ-もしくはポリ-アミン(たとえばアニリン、フェニレンジアミン、トルイレンジアミン(2,3-トルイレンジアミン、3,4-トルイレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、2,5-トルイレンジアミン、2,6-トルイレンジアミンまたは上記異性体の混合物)、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もしくはこれら異性体の混合物)に対する酸化アルキレン(たとえば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化ドデシルもしくは酸化スチレン、好ましくは酸化プロピレンもしくは酸化エチレン)の重付加により得られる。

本発明により使用されるポリオール処方物はさらに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分子量200~800g/molの化合物をも含有し、これらは芳香族モノ-、ジ-もしくはポリ-アミン(たとえばエチレンジアミン、エチレンジアミンのオリゴマー(たとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンもしくはペンタエチレンヘキサミン)、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、n-メチル-もしくはn-エチル-ジエタノールアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,3-もしくは1,4-ブチレンジアミン、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-もしくは1,6-ヘキサメチレンジアミン)に対する酸化アルキレン(たとえば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化ドデシルもしくは酸化スチレン、好ましくは酸化プロピレンもしくは酸化エチレン)の重付加により得られる。

本発明により使用されるポリオール処方物はさらに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分子量500~1500g/molの化合物をも含有する。これらはたとえば水、プロピレングリコール、エチレングリコールもしくはジエチレングリコールのような出発化合物に対する酸化アルキレン(たとえば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化ドデシルもしくは酸化スチレン、好ましくは酸化プロピレンもしくは酸化エチレン)の重付加により得られる。

本発明による方法においては、ポリウレタン化学にて慣用の触媒が使用される。この種の触媒の例は次の通りである:トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチレンジアミン、1-メチル-4-ジメチル-アミノエチルピペラジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N,N,N,N-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、ジメチルアミノプロピルホルムアミド、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルジアミノエチルエーテル、ジメチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-アザ-ビシクロ-(3,3,0)-オクタン、ビス-(ジメチルアミノプロピル)-尿素、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、2,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、ト

10

20

30

40

50

リエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、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、酢酸錫(II)、オクタン酸錫(II)、エチルヘキサン酸錫-(II)、ラウリン酸錫(II)、二酢酸ジブチル錫、ジラウリン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫、二酢酸ジオクチル錫、トリス-(N,N-ジメチルアミノプロピル)-s-ヘキサヒドロトリアジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、水酸化ナトリウムまたはこれらもしくは同様な触媒の混合物。

本発明による方法に使用されるポリオール処方物は、ポリオール成分Aの100重量部当たり0.5~7.0重量部、好ましくは1.0~3.0重量部の水を含有する。

本発明によれば、特に4~5個の炭素原子を有するアルカン(たとえばi-ペントン、n-ペントン、n-ブタン、イソブタン、2,2-ジメチルブタン)もしくはシクロアルカン(特にシクロペントンもしくはシクロヘキサン)またはフルオロクロル炭化水素、好ましくはR141b(ジクロルフルオロエタン)もしくはフルオロ炭化水素、好ましくはR245faの群からの発泡剤、並びに上記発泡剤の混合物が使用される。

イソシアネート成分としてはたとえばW.シーフケン、ジャステス・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有機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、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、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を示す]で示されるポリイソシアネート、たとえばDE-OS 28 32 253号、第10~11頁に記載されたようなポリイソシアネートである。

一般に技術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もの(「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2,6-トルイレンジイソシアネートまたは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改変ポリイソシアネート)が特に好適である。

上記イソシアネートと、少なくとも1個のヒドロキシル基を有する有機化合物(たとえば1~4個のヒドロキシル基を有する分子量60~1400のポリオール-もしくはポリエステル-成分)からのプレポリマーも使用することができる。

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並びに顔料もしくは染料、さらに老化および風化作用に対する安定化剤、可塑剤、並びに制菌および制細菌作用物質、さらに充填物質、たとえば硫酸バリウム、珪藻土、カーボンブラックもしくは沈降炭酸カルシウムをも使用することができる。

必要に応じ本発明により使用される表面活性添加物およびフォーム安定化剤、並びに気泡調整剤、反応遮延剤、安定化剤、難燃性物質、染料および充填物質、さらに制菌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、クンストストップ・ハンドブーフ、第VII巻、フィーウェーク・ウント・ホッホレン出版、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頁および第2版(1983)、G.エルテル編集(カール・ハンサー・フェアラーク、ミュンヘン)に記載されている。

フォーム作成に際し、本発明によれば発泡は密閉金型にて行われる。その際、反応混合物を金型に導入する。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(たとえばエポキシ樹脂)が挙げられる。金型内で発泡性反応混合物が発泡すると共に成

10

20

30

40

50

形体を形成する。その際、金型発泡は成形部品がその表面に気泡構造を有するよう行うことができる。しかしながら、これは成形部品が緻密スキンおよび気泡コアを有するよう実施することもできる。本発明によれば、前者の場合、金型中へ成形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して行われる。後者の場合の操作方式は、金型内部をフォームで埋めるのに必要な量よりも多量の発泡性反応混合物を金型中へ導入することである。従ってこの場合は「過剰充填」にて操作され、この種の方法はたとえば米国特許第3 178 490号および第3 182 104号から公知である。

好ましくは、本発明による方法は冷却装置および冷凍装置の中空室の発泡剤充填に使用される。勿論、フォームをロック発泡により或いはそれ自体公知の二重搬送法に従い作成することもできる。

本発明により得られる硬質フォームはたとえば建築物、並びに遠隔加温チューブおよびコンテナの断熱に使用することができる。

本発明の主題は、結合部材の中間層として並びに冷蔵庫ハウジングにおける中空室の発泡剤充填のための本発明により作成された硬質フォームの使用である。

以下、限定を意味するものでないが実施例により本発明を説明する。

実施例

使用原料：

ポリオールA： 蔗糖／グリセリンに基づく分子量550のポリプロピレンオキシド／エチレンオキシド・ポリエーテル

ポリオールB： 2,3-および3,4-トルイレンジアミンの混合物に基づく分子量560のポリプロピレンオキシド／エチレンオキシド・ポリエーテル

ポリオールC： エチレンジアミンに基づく分子量540のポリプロピレンオキシド・ポリエーテル

ポリオールD： プロピレングリコールに基づく分子量900のポリプロピレンオキシド・ポリエーテル

ポリエーテルA～Dから本発明による混合物を50:25:15:10(w:w:w:w)の比にて作成する。この混合物を下表に示した配合によりヘンネッケ社製の高圧装置HK270にて20でポリウレタン硬質フォームまで処理した。

触媒： ジメチルシクロヘキシルアミン(バイエルAG社、レバークッセン)

シリコーン安定化剤： ゴールドシュミットAG社(エッセン)製市販のシリコーン安定化剤

シクロペンタン： エアドエルヘミー社(ドルマーゲン)製

イソブタン： リンデAG社製

イソペンタン： エクソン社製

R141b： ソルベイ社製

R245fa： アライド・シグナル社製

イソシアネート： 「ポリマーMDI」デスマジュール(商標)44V20(バイエルAG社、レバークッセン)

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	
ポリオール混合物	100	100	100	100	100	
シリコーン安定化剤	2	2	2	2	2	
触媒						
c-ペンタン	14					10
c-ペンタン/i-ブタン (80:20)		14				
c-ペンタン/i-ペンタン (80:20)			14			
R 141 b				31		
R 245 f a					28	
イソシアネート	142	142	142	142	142	20
表面見掛け密度 (kg/m ³)	22.0	21.6	21.0	21.8	24	
コア見掛け密度 (kg/m ³)	32.6	31.5	31.0	31.4	32	
DIN 52616-77 に従う電熱値 (mW/m·K)	20.6	21.4	21.6	18.5	19.9	
DIN 52421-84 に従う耐圧性 (MPa)	0.15	0.15	0.15	0.13	0.16	30
DIN 53431-77 に従うフォーム 安定性、3h、-30°C; 寸法変化 (%)	0	0	0	0	0	

実施例1～5は、市販入手しうる発泡剤による本発明のポリオール処方物の発泡に際し優れた実用上必要な性質を有する硬質フォームが常に得られることを示し、これは当業者には低コア見掛け密度と認識される。

フロントページの続き

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 ハイネマン, トルシュテン

ドイツ連邦共和国デー-51065 ケルン、アンドレアス グリフィウスシュトラーセ 7

(72)発明者 ディートリッヒ, ヴエルナー

ドイツ連邦共和国デー-51519 オーデンタール、アム・テーレン・ジーフエン 8

(72)発明者 クレン, ヴォルター

ドイツ連邦共和国デー-51373 レーフエルクーゼン、アウグスト ケクレ シュトラーセ

12

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 吉澤 英一

審判官 大島 祥吾

(56)参考文献 特開平1-96209 (JP, A)

特開昭59-100124 (JP, A)

特開平4-103613 (JP, A)

特開平2-284912 (JP, A)

特開平7-206966 (JP, A)

特開平8-283369 (JP, A)

特開平8-269157 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G18/00, 71/00

C08L75/00