

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4603003号
(P4603003)

(45) 発行日 平成22年12月22日(2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/42

F

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/18

C08G 101/00 (2006.01)

C08G 101:00

請求項の数 10 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-63564 (P2007-63564)
 (22) 出願日 平成19年3月13日 (2007.3.13)
 (65) 公開番号 特開2007-246904 (P2007-246904A)
 (43) 公開日 平成19年9月27日 (2007.9.27)
 審査請求日 平成19年5月24日 (2007.5.24)
 (31) 優先権主張番号 11/374,742
 (32) 優先日 平成18年3月14日 (2006.3.14)
 (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 CHEMICALS INCORPORATED
 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 Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-1501, USA
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン発泡体の劣化を最小化するための、芳香族二酸エステルジオールおよびそれらの置換カルバメート

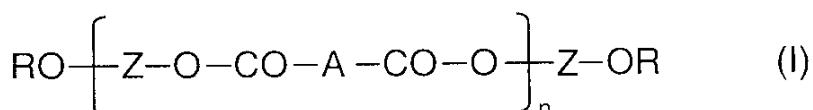
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

柔軟な成形されたポリウレタン発泡体の製造方法であって、当該方法は、(a) 20~100重量%のポリエーテルポリオールならびに0~80重量%のグラフトおよび/またはポリ尿素改質コポリマーからなるエステルを含まないポリオール成分、(b) 有機ポリイソシアネート、(c) イソシアネート反応性基を有する非遊離性の第3級アミンウレタン触媒、および(d) 式(I)に従う芳香族二酸エステルジオールを含む柔軟なポリウレタン発泡体の反応混合物を型内で混合させることを含み、

【化1】

10



ここで各RはHであり；各ZはCH(CH₃)CH₂、(CH₂)_m(ここでmは2~6の整数である)、ポリエチレングリコール部分、ポリプロピレングリコール部分、およびエチレングリコールプロピレングリコールコポリマー部分からなる二価の基の群から独

20

立して選択されており；各 A は二官能性の芳香族基であり；そして n は 1 ~ 100 の値を有する数であり；ここで該芳香族二酸エステルジオール中のエステル基の当量：該非遊離性触媒中の第 3 級アミン当量の割合は、0.1 : 1 ~ 5 : 1 の範囲にあり、そしてポリオール成分中のヒドロキシル当量に対する芳香族二酸エステルジオール中のヒドロキシル当量の割合は、0 を超えるが 1.5 未満である。

【請求項 2】

n が、1 ~ 5 の範囲にある、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

Z が、C₂H₄-O-C₂H₄ である、請求項 1 の方法。

【請求項 4】

n が 1 ~ 5 の範囲内にあり、そして Z が (C₂H₄)₄-O-(C₂H₄)₄ である請求項 1 の方法。

10

【請求項 5】

該型内の柔軟な発泡体反応混合物が、1種または2種以上の、発泡剤、架橋剤、追加のウレタン触媒、および界面活性剤を含む、請求項 1 の方法。

【請求項 6】

該エステルを含まない成分の少なくとも 50 重量 % が、1種または2種以上のポリエーテルポリオールから成る、請求項 1 の方法。

【請求項 7】

Z が、CH(C₂H₃)CH₂ である、請求項 1 の方法。

20

【請求項 8】

A が、C₆H₄ である、請求項 1 の方法。

【請求項 9】

Z が、CH(C₂H₃)CH₂ である、請求項 2 の方法。

【請求項 10】

A が、C₆H₄ である、請求項 2 の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリウレタン発泡体に関する。さらに特に、多湿経時状態下での、ポリウレタン発泡体の劣化を減少させるための添加物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン発泡体は広く知られており、自動車、家および他の産業で使用される。こうした発泡体は、触媒、典型的には、第 3 級アミンの存在下で、ポリイソシアネートとポリオールとの反応によって製造される。残念ながら、第 3 級アミン触媒は、通常、悪臭がひどくきつく、多くはそれらの低分子量によって高揮発性である。この問題を克服するために、ポリウレタンメーカーは、形成中および形成後に発泡体中に残留する“非遊離性 (non-fugitive)” 第 3 級アミン触媒の使用により、アミン放出のほぼゼロを達成しようとしている。この残留は、典型的には、低揮発性または反応組成物の他の成分との反応のいずれかによる。後者の変化物は、典型的には、第 1 級または第 2 級アミン、ヒドロキシル、または発泡体にそれらを結びつける他の反応性基等のイソシアネート反応性基の存在によって、発泡体内に残留する。低揮発性であろうと、ポリウレタンとの反応であろうと、非遊離性の第 3 級アミン触媒の使用は、ポリウレタンからのアミンの放出を大幅に減少させるが、多湿経時状態下ではポリウレタンの安定性を低下させる残念な効果を有する。例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) に基づく発泡体は、多湿経時の後では、典型的な仕様にほとんど合わないであろうし、トルエンジイソシアネート (TDI) に基づく発泡体は完全に仕様に合致しないかもしれない。一般的に発泡体中に残留するなんらかの第 3 級アミン触媒で出来た発泡体は、劣った湿度経時物性を示す傾向がある。こうした劣化は、例えば、自動車への適用では、使用に適さない発

40

50

泡体とするほど厳しい可能性がある。したがって、非遊離性の第3級アミン触媒で製造されたポリウレタン発泡体における性能劣化を克服することが望ましいであろう。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

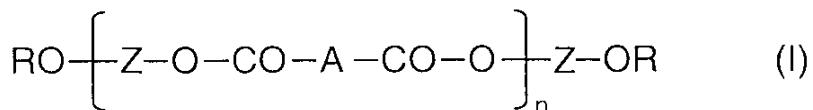
【0003】

一つの形態では、本発明は、非遊離性の第3級アミンウレタン触媒、および式(I)に従う芳香族二酸エステルジオール、またはそれらの置換カルバメートから本質的になる組成物を与える。

【0004】

【化1】

10



【0005】

式(I)では、各Rは、独立して、Hまたは置換カルバモイルであり；各Zは、 $\text{CH}_(\text{CH}_3)_\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m$ （ここでmは2～6の整数である）、ポリエチレングリコール部分、ポリプロピレングリコール部分、およびエチレングリコールプロピレングリコールコポリマー部分からなる二価の基の群から、独立して選択されており；各Aは、二官能性の芳香族基であり；そしてnは1～100の値を有する数である。当該組成物は、また任意選択的に1種または2種以上の発泡剤、架橋剤、追加のウレタン触媒、および界面活性剤を含み、そして任意選択的に、1種または2種以上のエステルを含まないポリオールからなるポリオール成分を含む。該芳香族二酸エステルジオール、またはそれらの置換カルバメート中のエステル基の当量：該非遊離性触媒中の第3級アミン当量の割合が、0.1：1～50：1である。

20

【0006】

30

別の形態では、本発明は、非遊離性の第3級アミンウレタン触媒、上に定義されたように、式(I)に従う芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメート；および1種または2種以上のエステルを含まないポリオールからなるポリオール成分を含む組成物を与える。ここで、ポリオール成分中のヒドロキシル当量に対する芳香族二酸エステルジオール、またはそれらの置換カルバメート中のヒドロキシル当量の割合は、0を超えるが1.5未満である。

【0007】

40

また別の形態では、本発明は、ポリウレタン発泡体の製造方法を与える。本方法はエステルを含まないポリオール成分、有機イソシアネート、非遊離性の第3級アミンウレタン触媒、および上記の様に式(I)に従う芳香族二酸エステルジオール、またはそれらの置換カルバメートを混合させることを含む。該芳香族二酸エステルジオール、またはそれらの置換カルバメート中のエステル基の当量：該非遊離性触媒中の第3級アミン当量の割合は、0.1：1～50：1の範囲内である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、ポリウレタン発泡体製造のための新規な組成物に関する。組成物は少なくとも1種の芳香族二酸エステルジオール、またはそれらの置換カルバメートを含む。出願人は、芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートの包含が、多湿経時状態下での非遊離性の第3級アミンウレタン触媒を使用して製造されたポリウレタン発泡体の劣化の減少または除去に役立つことを見出した。下に式(I)として示されるジオール

50

またはカルバメートは、従来の非遊離性の第3級アミン触媒組成物と併に、その他の部分は従来と同じ従来の条件下で、使用されることが出来、ポリウレタン発泡体、すなわち、こうした触媒の使用から生じる第3級アミン官能基を含む発泡体を作る。この発泡体は、芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートの存在下で、少なくとも1種のイソシアネート化合物、少なくとも1種の非エステルポリオール化合物、および少なくとも1種の非遊離性の第3級アミン触媒組成物を混合することによって作られる。発泡剤が通常含まれるが、必要ではない。

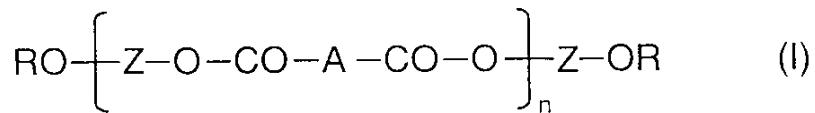
【0009】

本願で用いるように、“芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメート”の語は、下の式(I)に従う化合物または化合物の混合物を意味する。

10

【0010】

【化2】



20

【0011】

上式中で、各Rは、独立して、Hまたは置換カルバモイルであり；各Zは、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m$ （ここで m は2～6の整数である）、ポリエチレンギリコール部分、ポリプロピレンギリコール部分、およびエチレンギリコールプロピレンギリコールコポリマー部分からなる二価の基の群から独立して選択される；各Aは、二官能性の芳香族基であり；そしてnは、1～100の値を有する数である。

【0012】

Zが C_3H_6 である場合は、プロピレンオキサイドまたはプロピレンギリコールから適切に誘導される。好適なZ基のほかの例は、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジプロピレンギリコール、およびトリプロピレンギリコールから誘導されたものを含む。例示的なA基は、ナフタレンジカルボン酸のいずれか異性体から誘導される等の C_{10}H_6 、およびフタル酸またはその位置異性体のいずれかから誘導された等の C_6H_4 、すなわち、1,2-ベンゼンジカルボン酸、1,3-ベンゼンジカルボン酸、および1,4-ベンゼンジカルボン酸部分、並びにこれらの混合物を含む。しかし、他の芳香族二酸を、これらの代わりに用いることが出来、または追加的に用いることが出来る。また、本願で用いるように、“芳香族二酸”的語は、芳香核に少なくとも2つのカルボキシル基を有するこれらの酸を含み、したがってその語は、また例えば、ベンゼントリカルボン酸の位置異性体等の3つまたは4つ以上カルボキシル基を含む化合物も含むと理解されるであろう。同様に、“芳香族二酸エステルジオール”的語は少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物を含む。したがって、例えば、ベンゼントリカルボン酸から誘導された化学式 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ に従う化合物は、本発明に従う“芳香族二酸エステルジオール”である。RがHである式(I)に従う化合物は、ポリマー技術の当業者に公知のポリエステル合成の標準方法によって作られてもよい。

30

【0013】

式(I)中のR部分としての使用に適する置換カルバモイル基は、RがHである式(I)の対応する化合物と、ポリウレタン技術で使用されるイソシアネートとの反応から、生じるものと含む。こうした化合物の例は、後で記載するような当技術分野で公知等のポリウレタンプレポリマーを含む。Rが置換カルバモイルである式(I)に従う化合物の量を、本発明に従う使用のために計算する場合、それが誘導される類似のジオール（すなわち

40

50

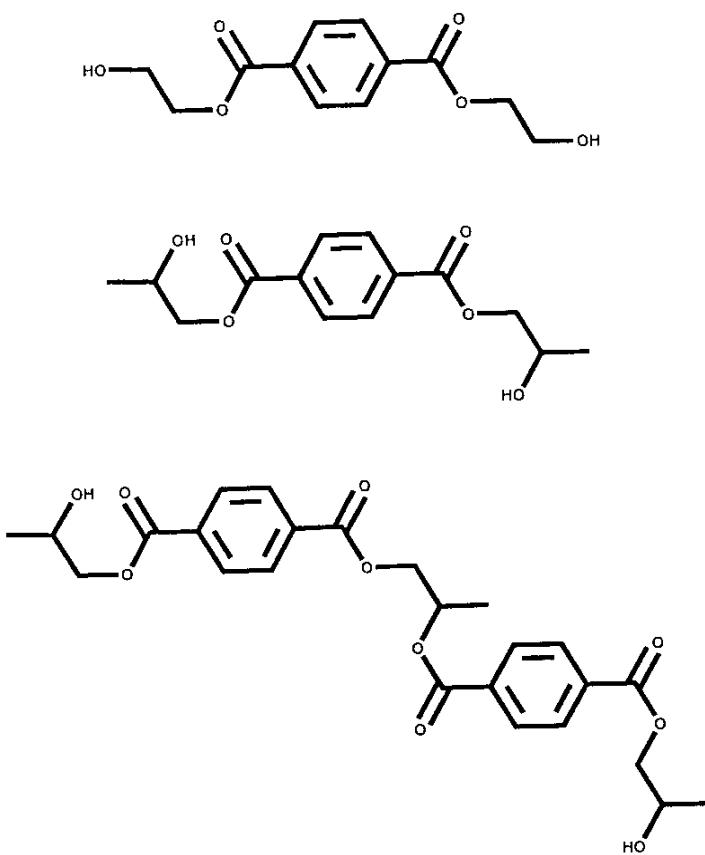
R は H である) の量だけを、計算に考慮すべきであることに、留意すべきである。したがって、式(Ⅰ)の化合物のカルバメート中のヒドロキシル当量数は、R 基が H であるかの様に計算される。すなわち、プレポリマーの形成において、ヒドロキシル基が置換カルバメートに変換され、したがって、ヒドロキシルが、もう存在しないにもかかわらず、計算目的のためにはまだヒドロキシル基の当量を含めて、ヒドロキシル基として依然として計算される。

【0014】

発明者らは、ポリウレタン劣化への優れた耐性は、式(Ⅰ)に従う化合物を取り込むことによって得られることを見出した。n が単一の離散した値を有する個々の化合物を使用することができ、または混合物を使用することが出来る。混合物が、コストおよび有用性の目的のために一般的に使用されるであろう、そしてこれらの場合は、n は混合物の平均値を表す。例示的な化合物は n が 1 ~ 5、より典型的には 1 ~ 3 の平均値を有する式(Ⅰ)に従うものを含む。特に適した化合物は以下の化合物、およびそれらの位置異性体を含む。

【0015】

【化3】



【0016】

芳香族二酸エステルジオール、またはそれらの置換カルバメートの量は、0.1 : 1 ~ 5.0 : 1 の範囲のエステル基の当量：第3級アミン触媒中の第3級アミンの当量の割合を与えるのに充分であるべきである。より典型的には、割合は、0.1 : 1 ~ 1.0 : 1、およびもっとも典型的には 0.1 : 1 ~ 5 : 1 の範囲内であろう。通常、充分な芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートが、少なくとも 1 モル当量のエステルを与るために含まれる。

10

20

30

40

50

【0017】

明確にするためには、いくつかの芳香族二酸エステルジオールが、いくつかのポリウレタン調合物のための主たる成分として知られているが、この場合それらは、イソシアネート化合物との反応によって発泡体を形成するための好適な量で使用されており、本発明に従う目的のために使用されていないことに、留意しなければならない。むしろ、ポリエーテルおよび他のエステルを含まないポリオールが、発泡体を作るための主たる反応物として使用され、芳香族二酸エステルジオール（またはそれらの置換カルバメート）は、非遊離性の第3級アミンウレタン触媒の量に関して、ある特定且つ限定された量で使用される。ポリオール成分中の自由なヒドロキシル当量に対する芳香族二酸エステルジオール中の自由なヒドロキシル当量の割合（またはプレポリマーの場合には、対応するジオール中の自由なヒドロキシル当量）は、典型的には、1.5未満である。さらに典型的には、この割合は、1.0未満であり、最も典型的には0.5未満である。芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートは、典型的には、10pphp未満で、さらに典型的には5pphp未満で存在するであろう。以下に記載するように、本発明の目的のためのpphp（100ポリオール当たりの部）の基準は、エステルを含まないポリオール成分である。

【0018】

発泡体の調製

当該技術分野で公知の種々のタイプのいずれかの発泡体も、本発明の方法を使用し、本発明に従って1種または2種以上の芳香族二酸エステルジオール（および／又はそれらの置換カルバメート）が加えられた典型的なポリウレタン調合物を使用して作られるであろう。例えば、本明細書に記載された優れた経時特徴を有する軟質ポリウレタン発泡体は、典型的には、下の表1内に示す量の成分を含む。表1に示す成分は、後で下に詳細が記載される。

【0019】

【表1】

表1 ポリウレタン成分

| 成分 | 重量部 |
|--------------------------------|------------------------|
| ベースポリオール | 20-100 |
| ポリマーポリオール | 0-80 |
| シリコーン界面活性剤 | 1-2.5 |
| 発泡剤 | 2-4.5 |
| 架橋剤 | 0.5-2 |
| 触媒 | 0.25-10 |
| 芳香族エステルジオールまたは それらの置換カルバメート | 0.1-30 |
| ポリイソシアネート | NCOインデックス=70~115を与えるため |

【0020】

本発明に従って、ポリウレタンの調合物で使用されるポリイソシアネートの量は、限られていないが、典型的には、技術的に当業者に公知の範囲内であろう。例示的範囲が上の表に与えられており、“NCOインデックス”（イソシアネートインデックス）として示される。当技術分野で公知のように、NCOインデックスは、イソシアネートの当量数を活性水素の全当量数によって割って、100を掛けた数と定義される。NCOインデックスは、以下の式によって表される。

【0021】

$$\text{NCOインデックス} = [\text{NCO} / (\text{OH} + \text{NH})] \times 100$$

【0022】

10

20

30

40

50

軟質発泡体は、約4000～5000重量平均分子量のおよび約28～35のヒドロキシル数のベースポリオールと一緒に、発泡体組成中の全ポリオール含有量の一部としてコポリマー・ポリオールを典型的に使用する。ベースポリオールおよびコポリマー・ポリオールは、本明細書で詳細に記載する。

【0023】

本発明のある態様では、触媒および芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートは、任意選択的に例えばポリエーテルポリオールを含む1種または2種以上のエステルを含まないポリオールと、そして任意選択的にポリウレタン発泡体で共通に使用される1種または2種以上の発泡剤および／又は他の添加物とパッケージに混合される。これらの他の追加的な成分の例は以下に記載されており、本発明の基本的性質に影響しない。こうした混合物は、次に再び任意選択的に、当技術分野で公知の他の添加物の存在下で、ポリウレタン発泡体を形成するために、有機イソシアネートと化合できる。10

【0024】

ある場合では、他の成分と、芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートとを含む混合物が、ポリウレタン形成反応中の触媒の通常の働きに材料的に影響を与え、または形成されたポリウレタン発泡体中の芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートの活性に材料的に影響を与えるのに充分な量およびタイプの他の成分を含まないことが望ましい。このように、ある態様では、芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートが、発泡体の形成前に混合するであろう他の材料と、実質的な程度まで反応することは望ましくない。例えばアルカリ金属、アルカリ性土類金属、または第四級水酸化アンモニウムを含むアルカリ性材料は、発泡体の形成の前および／又は後に芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートと反応するかもしれないため、本発明のいくつかの態様中の望ましくないであろう成分の例である。さらに一般的に、発泡体の形成前の芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートと、他の成分との反応は、必ずしも全てではないが、いくつかの態様においては、望ましくない可能性がある。通常、本質的に全ての芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートは、発泡体調製が始まる時点で、そのままであり且つ未反応であることが望ましい。ほとんどの場合では、少なくとも大部分そして好ましくは少なくとも90%の化合物は、その時点で（中和されていないか、またはさもなければ別の化合物へ転化されていない）未反応であるべきである。言い換えれば、そのいずれの反応生成物に対する未反応の芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートのモル比は、発泡体を形成するために有機イソシアネートが加えられた時点で、少なくとも1、そして好ましくは少なくとも9であるのがよい。2030

【0025】

軟質発泡体の製造に加えて、本発明は、また一般的に自動車の産業での多くの適用（例えば計器板および内装品）のために利用される等の半軟質発泡体を調製するために使用することが出来る。半軟質発泡体のための2つの主なポリオール成分は、ベースポリオールおよびコポリマー・ポリオールであり、ベースポリオールは、典型的に、全ポリオール充填量の70～100重量%を構成する。半軟質発泡体を作_るためのベースポリオールの分子量は、トリオールでは約4500～約6000であり、ジオールでは約2000～約4000の範囲にある。典型的には、ベースポリオールは、1種または2種以上のエチレンオキサイドでキャップされたポリエーテルポリオールを含むであろう。主たるヒドロキシル基は、一般的にこうしたポリオールの全ヒドロキシル基含有量の75%超を構成し、キャップしている範囲は、典型的には、約10～20重量%であり；すなわち、エチレンオキサイド単位は、全ポリオール重量の10～20%を構成する。コポリマー・ポリオール（下で詳細に記載する）は、使用する場合は、典型的には、ベースポリオールの100部当たり0～20部の割合で使用される。40

【0026】

ベースポリオールおよびコポリマー・ポリオールは、硬度を持たせ、そして離型を容易にするために、低分子量架橋剤と典型的に、混合され、架橋剤のレベルは仕上がり部分の硬50

度要件に従って変わる。セルオープナー (cell openers) もまた、硬化サイクルの間の内部発泡体圧力を減少させるため、したがって圧力除去ボイドおよび“パーティングライン”を減少させるために、半軟質発泡体に典型的に、使用される。ポリウレタン発泡体およびビニルスキン間の接着を改善するために、ビニルスキンの品質によって接着促進剤を追加してもよい。最後に、充分な水 (反応性発泡剤) が約3～約6ポンドの自由な上昇密度を与えるために、典型的に、加えられる。

【0027】

特に例示的なタイプのポリウレタン発泡体を、上記およびここで検討してきたが、いかなるタイプのポリウレタン発泡体も本発明に従って調製することが出来るということを理解すべきである。

10

【0028】

触媒

本発明の組成物中の触媒は、非遊離性の第3級アミンを含む。本願で用いるように、“非遊離性第3級アミン”的語は、第1級アミン、第2級アミン、ヒドロキシル基、アミドもしくはウレア等のイソシアネート反応性基を含む第3級アミン、または(典型的には、120より上の)高沸点を有する第3級アミンをいう。いずれの場合でも、結果としていくらかあるいは全ての触媒が発泡体内に残留する。本願で用いるように、“発泡体に残留する”第3級アミン触媒への言及は、それが発泡体中のいかなる他の成分またはその出発材料と反応しているか否かによらず、いかなる形でも残留する触媒を含む。

【0029】

20

非遊離性の第3級アミン触媒は、ゲル化触媒および発泡触媒の両方を含む。例示的なゲル化触媒は以下を含む：N、N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)N-イソプロパノールアミン；N、N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルエタノールアミン(DABC O(商標)T、エープロダクツアンドケミカルズ社、アレンタウン、PA)；N、N、N'-トリメチルアミノプロピルエタノールアミン(POLYCAT(商標)17、エープロダクツアンドケミカルズ社)、N、N-ジメチルエタノールアミン(DABCO(商標)DMEA)；N、N-ジメチル-N'、N'-2-ヒドロキシル(プロピル)-1、3-プロピレンジアミン；ジメチルアミノプロピルアミン(DMAPA)；(N、N-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、メチルヒドロキシルエチルピペラジン、ビス(N、N-ジメチル-3-アミノプロピル)アミン(POLYCAT(商標)15)、N、N-ジメチルアミノプロピルウレア(DABCO(商標)NE1060、DABCO(商標)NE1070)、N、N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)ウレア(DABCO(商標)NE1060、DABCO(商標)NE1070)、ビス(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、N-(3-アミノプロピル)イミダゾール、N-(2-ヒドロキシルプロピル)イミダゾール、およびN-(2-ヒドロキシルエチル)イミダゾール。

30

【0030】

例示的な非遊離性の発泡触媒は、2-[N-(ジメチルアミノエトキシエチル)-N-メチルアミノ]エタノール(DABC O(商標)NE200)、ジメチルアミノエトキシエタノール、N、N、N'-トリメチル-N'-3-アミノプロピルビス(アミノエチル)エーテルおよびN、N、N'-トリメチル-N'-アミノプロピルビス(アミノエチル)エーテルを含む。

40

【0031】

触媒はまた、非遊離性の第3級アミンに加えて、高揮発性であって、イソシアネート反応性でないものを含んでもよい。好適な揮発性ゲル化触媒は、例えば、DABC O 33-LV(商標)触媒として商業的に供給されるジアザビシクロオクタン(トリエチレンジアミン)を含むであろう。好適な揮発性発泡触媒は、以下を含む：例えば、商業的にDABC O(商標)BL-11触媒としてエープロダクツアンドケミカルズ社によって商業的に供給されるビスジメチルアミノエチルエーテル；ペンタメチルジエチレントリアミン(POLYCAT(商標)15、エープロダクツアンドケミカルズ社)と同様に関連組成物；高パーセメチレート化ポリアミン；2-[N-(ジメチルアミノエトキシエチル)-N

50

-メチルアミノ]エタノールおよび関連構造；アルコキシレート化ポリアミン；イミダゾールボロン組成物；またはアミノプロピルビス(アミノエチル)エーテル組成物。触媒組成物はまた、所望のポリウレタン発泡体が軟質スラブ材の場合は、例えば他の成分、有機スズ化合物等の例えれば遷移金属触媒を含んでもよい。

【0032】

典型的には、本発明に従う発泡体を作るための非遊離性第3級アミン触媒の充填量は、0.1～20pphp、さらに典型的には0.1～10pphp、およびもっとも典型的には0.1～5pphpの範囲内にある。しかし、いかなる効果的な量が使用されてもよい。“pphp”の語はポリオール(本発明の目的のために、エステルを含まないポリオール成分を基本とする)100部当たりの部をいう。

10

【0033】

好適な有機イソシアネート化合物は、以下に限定されないが、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、フェニレンジイソシアネート(PDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を含む。本発明の一形態では、2,4-TDI、2,6-TDI、またはそれらのいかなる混合物もポリウレタン発泡体を製造するために使用される。他の好適なイソシアネート化合物は、“クルード(crude)MDI”として商業的に知られているジイソシアネート混合物である。1つの例はPAPIの名称でダウケミカル社によって販売されており、他の異性体および類似の高次ポリイソシアネートと併に約60%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む。

20

【0034】

また、ポリイソシアネートおよびポリエーテルまたはポリエステルポリオールの部分的に前もって反応されている混合物を含むこれらのイソシアネート化合物の“プレポリマー”が好適であり、ポリエステルポリオール上の1種または2種以上のヒドロキシルを、置換カルバメート基に変換する。ポリエーテルおよびポリエステルポリオールから誘導される好適なプレポリマーは周知であり、ポリエステルポリオールから作られたプレポリマーは、本発明の調合物で使用されるかもしれないし、使用されないかもしれない。プレポリマーを作るために使用されるポリエステルポリオールは、式(I)に従う芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートを含んでもよい。こうしたポリオールから作られたプレポリマーが、ポリウレタンの形成で使用されるという点で、調合物中に存在する芳香族二酸エステルジオールの量を計算する場合に、芳香族二酸エステルジオール成分の置換カルバメートによって与えられたエステル含有量を、考慮に入れるべきである。カルバメートは、“エステル”的語のいくらか広い定義内に入るかもしれないが、カルバメート基は、本発明の目的のために、エステルとはみなされないことを強調する。

30

【0035】

ポリオール成分

ポリウレタンは、ポリオール(典型的には、ポリオールの混合物である)中のヒドロキシル基と、有機イソシアネートとの反応によって製造される。本発明の目的のためには、“ポリオール成分”的語は、エステルを含まないポリオールのみを含み、トレース量以外のエステルは存在しないという意味である。したがって、例えば、ポリエステルポリオールは、本発明に従う“ポリオール成分”的一部ではない。

40

【0036】

反応混合物のポリオール成分は、少なくとも主たる、または“ベース”的のポリオールを含む。本発明での使用に適するベースポリオールは、非限定例として、ポリエーテルポリオールを含む。ポリエーテルポリオールは、ポリ(エチレンオキサイド)およびポリ(プロピレンオキサイド)ポリマーおよびジオールおよびトリオールを含む多価化合物から誘導された、末端ヒドロキシル基を有するコポリマー等のポリ(アルキレンオキサイド)ポリマーを含む。エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとの反応のためのジオールおよびトリオールの例は、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-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコ

50

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、および類似の低分子量ポリオールを含む。当技術分野で公知の他のベースポリオールの例は、ポリヒドロキシル末端アセターリ樹脂、ヒドロキシル末端アミンおよびヒドロキシル末端ポリアミンを含む。他の好適なイソシアネート反応性材料の例は、米国特許番号第4,394,491号に見出せる。好適なポリオールはまた、例えば国際公開第03/016373号パンフレット、国際公開第01/58976号パンフレット；国際公開第2004/060956号パンフレット；国際公開第03/016372A1号パンフレット；および国際公開第03/055930号パンフレットに記載されたゲル化、およびポリウレタンの発泡反応を触媒することができる第3級アミン基を含むものも含む。他の有用なポリオールは、ポリアルキレンカーボネートベースのポリオール、およびポリリン酸ベースのポリオールを含んでもよい。

【0037】

本発明の一形態では、単一の高分子量ポリエーテルポリオールを、ベースポリオールとして使用してもよい。あるいは、高分子量ポリエーテルポリオールの混合物、例えば、2官能性および3官能性材料の混合物、および／又は異なる分子量もしくは異なる化学的組成材料が使用されてもよい。こうした2官能性および3官能性材料は、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、グリセロールベースのポリエーテルトリオール、トリメチロールプロパンベースのポリエーテルトリオール、および他の類似の化合物または混合物を含むが、これらに限られない、ただし、それらがエステルを含まないことを条件とする。本発明のいくつかの態様では、エステルを含まないポリオール成分の少なくとも50重量%は、1種または2種以上のポリエーテルポリオールからなる。

【0038】

上記のベースポリオールに加えて、またはそれらに代えて、“コポリマーポリオール”と通常呼ばれる材料を、本発明にしたがって使用されるポリオール成分内に含んでもよい。コポリマーポリオールは、発泡体の変形への抵抗力を増すため、例えば発泡体の耐荷重性を改善するために、ポリウレタン発泡体中で使用されてもよい。ポリウレタン発泡体のための耐荷重要件によって、コポリマーポリオールは全ポリオール含有量の0～約80重量%を構成する。コポリマーポリオールの例は、グラフトポリオールおよびポリ尿素改質ポリオールを含むがこれらに限られない。それらの両方が、当技術分野で公知であり商業的に入手可能である。

【0039】

グラフトポリオールは、出発ポリオール中のビニルモノマー、典型的にはスチレンおよびアクリロニトリル、のコポリマー化によって調製される。出発ポリオールは、典型的には、グリセロール開始トリオールであり、典型的には、エチレンオキサイド（約80～85%第1級ヒドロキシル基）で末端をキャップされる。コポリマーのいくつかは、開始ポリオールとグラフト化する。グラフトポリオールは、またスチレンおよびアクリロニトリルおよび非改質出発ポリオールのホモポリマーを含む。スチレン／アクリロニトリル固形物は、典型的には、グラフトポリオール中のスチレン／アクリロニトリル固形物の含有量は、5重量%～45重量%の範囲であるが、いかなる種類の当技術分野で公知のグラフトポリオールが使用されてもよい。

【0040】

ポリウレア改質ポリオールは、ポリ尿素ディスパージョンを含む生産物の存在下で、ジアミンとイソシアネートとの反応で形成される。また使用に好適なポリ尿素改質ポリオールの変種は、ポリオール中のイソシアネートおよびアルカノールアミンの、その場反応によって形成されるポリイソシアネートポリ付加（PIPA）ポリオールである。

【0041】

発泡剤

重合時にポリウレタンマトリックス中にボイドを生成する発泡剤を含ませることによって、ポリウレタン発泡体の生成を補助してもよい。当該技術分野で公知のあらゆる発泡剤が使用されてもよい。好適な発泡剤は、発熱重合反応の間に蒸発する低沸点を有する化合

10

20

30

40

50

物を含む。こうした発泡剤は一般的に不活性であり、したがって重合反応の間に分解または反応しない。不活性発泡剤の例は、二酸化炭素、クロロフルオロ炭素、水素化されたフルオロ炭素、水素化されたクロロフルオロ炭素、アセトン、およびシクロヘキサン、イソペニタン、n-ペニタン、およびそれらの混合物等の低沸点炭化水素を含むが、これらに限られない。他の好適な発泡剤は、イソシアネート化合物と反応してガスを発生する化合物、例えば水を含む。

他の追加成分

【0042】

種々の他の成分が、本発明に従って、発泡体を作るための発泡体調合物内に含まれてもよい。任意選択成分の例は、セル安定剤、架橋剤、鎖延長剤、顔料、フィラー、難燃剤、補助ウレタンゲル化触媒、補助ウレタン発泡触媒、遷移金属触媒、およびそれらのいずれかの組み合わせを含むが、これらに限られない。10

【0043】

セル安定剤は、例えば、シリコーン界面活性剤またはアニオン性界面活性剤を含んでもよい。好適なシリコーン界面活性剤の例は、ポリアルキルシロキサン、ポリオキシアルキレンポリオール改質されたジメチルポリシロキサン、アルキレングリコール改質ジメチルポリシロキサン、またはそれらいずれかの組み合わせを含むが、これらに限られない。好適なアニオン性界面活性剤は、脂肪酸の塩、硫酸エステルの塩、リン酸エステルの塩、スルホン酸の塩、およびそれらいずれかの組み合わせを含むが、これらに限られない。

【0044】

好適な架橋剤は、イソシアネート基と反応する、ヒドロキシル基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、および他の活性水素含有基から選択される少なくとも2つの部分を含む低分子量化合物を含むが、これらに限られない。架橋剤は、例えば、多価アルコール（特にグリセロールおよびトリメチロールプロパン等の三価アルコール）、ポリアミン、およびそれらの組み合わせを含む。ポリアミン架橋剤の非限定の例は、ジエチルトルエンジアミン、クロロジアミノベンゼン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、1、6-ヘキサンジアミン、およびそれらの組み合わせを含む。典型的なジアミン架橋剤は、12以下、さらに一般的には7以下の炭素原子を含む。20

【0045】

鎖延長剤の例は、グリコール、アミン、ジオール等のヒドロキシルまたはアミノ官能基を有する化合物、および水を含むがこれらに限られない。鎖延長剤の特定の非限定例は、以下を含む：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、ジブロピレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサンジオール、1、10-デカンジオール、1、12-ドデカンジオール、エトキシレート化ヒドロキノン、1、4-シクロヘキサンジオール、N-メチルエタノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン、4-アミノシクロヘキサノール、1、2-ジアミノエタン、2、4-トルエンジアミン、またはそれらいずれかの混合物。30

顔料は、製造の間のポリウレタン発泡体をカラーコード化するため使用されてもよい、例えば生産物の等級を識別するため、または黄色化を隠すために使用されてもよい。顔料は、ポリウレタンの技術分野で公知のあらゆる好適な有機または無機顔料を含んでもよい。例えば、有機顔料または着色剤は、アゾ/ジアゾ染料、フタロシアニン、ジオキサジン、およびカーボンブラックを含むがこれらに限られない。無機顔料の例は、チタニウムジオキサイド、酸化鉄、または酸化クロムを含むがこれらに限られない。40

【0046】

フィラーは、密度およびポリウレタン発泡体の耐荷重性を増すために使用されてもよい。好適なフィラーは、硫酸バリウムまたは炭酸カルシウムを含むが、これらに限られない。50

【0047】

難燃剤は、ポリウレタン発泡体の可燃性を減少させるために使用される。例えば、好適な難燃剤は、塩化リン酸エステル、塩化パラフィン、またはメラミンパウダーを含むがこれらに限定されない。

【0048】

本発明を実施することによって、ポリウレタンメーカーに1または2以上の利点を実現可能とすることが出来る。それらは以下を含む：a)アミンの低放出または非放出を得ながら、柔軟に成形される発泡体のための比較的安価で、且つ入手容易な原料(TDI)の使用；b)既に使用されるものと同じ操作条件の使用能力；c)本発明のプロセスは従来の非遊離性の触媒を使用するため、多くの場合(他の芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートの追加以外の)大きな処方変更の回避；d)当該産業界に周知の原料の使用；およびe)多湿経時前後の周囲条件で測定される優れた物性。

10

【実施例】

【0049】

以下は、実施例で使用された材料の表である。

【表2】

| 略称 | 化合物 | 調達先 |
|------------------|---|-------------------|
| DABCO 33-LV(商標) | ジアザビシクロオクタン | エアープロダクツアンドケミカルズ社 |
| DABCO(商標) BL-11 | ビスマチルアミノエチルエーテル | エアープロダクツアンドケミカルズ社 |
| DABCO(商標) NE200 | N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビスマチルアミノエチルエーテル およびシメチルアミノプロピル尿素の混合物 | エアープロダクツアンドケミカルズ社 |
| DABCO(商標) NE1070 | モノおよびビスマチルアミノプロピル尿素の混合物 | エアープロダクツアンドケミカルズ社 |

20

【0050】

30

比較実施例1および2

遊離性対非遊離性触媒を使用した先行技術の処方

32オンス(951ml)紙コップ中の約302gの前混合物(表2の様に調製された)に第3級アミン触媒を加えることによって発泡体パッドを調製した。処方物を、2インチ(5.1cm)直径の攪拌パドルを付けたオーバーヘッド攪拌機で、約6,000RPM約10秒間混合した。

【0051】

【表3】

表2 前混合物

| 成分 | 重量部 |
|-----------------------------------|---------------------|
| SPECFLEX (商標) NC 630 ¹ | 50 |
| SPECFLEX (商標) NC 700 ² | 50 |
| 水 | 3.0 |
| DABCO (商標) DC6070 ³ | 0.60 |
| 触媒 1(ゲル化) | 変化させた |
| 触媒 2(発泡) | 変化させた |
| ジエタノールアミン(架橋剤) | 0.70 |
| トルエンジイソシアネート | NCOインデックス=100を与えるため |

10

1) 高分子量、機能性、および約5500のベースポリオール分子量を有する第1級ヒドロキシル含有の高官能性キャップ化ポリエーテルポリオール、MIMIDLANDのダウケミカル社から入手可能。

2) コポリマー化スチレンおよびアクリロニトリル、ベースポリオール分子量約4800を含むグラフト化ポリエーテルポリオール、MIMIDLANDのダウケミカル社から入手可能。

20

3) シリコーン界面活性剤、エアープロダクツアンドケミカルズ社から入手可能。

【0052】

トルエンジイソシアネートを次に加え、調合物をさらに同じ攪拌機を使用して約6,000RPMで約6秒間充分に混合し、その後で70℃の熱成形型に注入して4分後に離型した。発泡体パッドを、型から剥がし、手でつぶして計量し、75%のパッド厚みに機械圧縮した。圧縮された発泡体を、切断してテストする前に、一定の温度および高湿状態で48時間貯蔵した。ポリウレタン発泡体の物性を、多湿経時後の周囲条件下で測定した。表3は、遊離性の触媒(比較実施例1)および非遊離性の触媒(比較実施例2)の得られた結果を示す。これらの例では、当量活性ベースでの触媒を比較するために、同じ発泡体の上昇率プロファイルを達成するのに必要な異なる触媒充填量が使用された。

30

【0053】

実施例3および4

発泡体パッドを、比較実施例2と同じ手順および同じ非遊離性の触媒が使用して作ったが、これらの例では芳香族二酸エステルジオールを、ポリオール前混合物に加えた。実施例3のために、標準および商業的に入手可能なポリエステルポリオール(P.E.P、N.C.Wシントンのインビスタ社(Invista)から商標名TERATE(商標)2540で販売される)を加え、実施例4では、同じP.E.Pを加えたが、より高い充填量レベル(2.0PPHP)であった。TERATE(商標)2540ポリオールは式(I)に従うテレフタル酸およびジエチレングリコールから誘導された芳香族二酸エステルジオールを含む。

40

【0054】

【表4】

表3

| | 比較実施例1 | 比較実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |
|---------------------|-------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 触媒成分 | 33-LV/BL-11 | NE1070/NE200 | NE1070/ NE200/PEP ¹ | NE1070/ NE200/PEP ¹ |
| 触媒充填量 (PPHP) | 0.30/0.10 | 0.19/0.68 | 0.19/0.68/1.0 | 0.19/0.68/2.0 |
| 張力(kPa) | 175 | 175 | 169 | 180 |
| 50%圧縮永久歪み | 6.37 | 7.04 | 7.30 | 5.06 |
| 伸張(%) | 104 | 97 | 95 | 96 |
| 多湿経時後の張力 (kPa) | 161 | 78 | 99 | 176 |
| 多湿経時後の 圧縮永久歪み(%) | 8.12 | 10.88 | 8.31 | 8.86 |
| 多湿経時後の伸張 | 122 | 58 | 88 | 127 |
| 多湿経時後の 負荷損 | -21.64 | -46.38 | -30.88 | -25.23 |

¹PEPは2.0PHPの充填レベルで使用された

10

20

【0055】

上記データに示されるように、周囲条件下で測定された物性は、両方の先行技術の触媒パッケージ（比較実施例1および2）では類似する。さらに遊離性の触媒（33-LV/BL-11）を使用した検討では、合理的により湿度経時性能の発泡体を製造した。しかし、芳香族二酸エステルジオールを用いない非遊離性の触媒（NE1070/NE200）で作った発泡体は、測定された張力、伸長、負荷損および圧縮永久歪み値によって示される様に厳しい発泡体劣化を受けた。

【0056】

芳香族二酸エステルジオールの追加は、改善された結果となった。比較実施例2と実施例3を比較すると、非遊離性の触媒ベースの発泡体中のポリエーテルポリオール前混合物への1.0PHPのポリエステルポリオールの追加が、湿度経時物性における注目すべき改善を示す。例えば、湿度経時引っ張り強度は、78kPaから99kPaに増加した。類似の改善が湿度経時後の伸長で観察された。湿度経時負荷損および湿度経時圧縮永久歪みにおける改善も観察された。

30

【0057】

実施例4に見られるように、PEP充填量を倍にすると湿度経時物性においてさらに改善する結果となった。例えば、湿度経時引っ張り強度は、176kPaになり、そして湿度経時伸長は、127%に改善された。わずか25.23%の損失を示す湿度経時負荷損における更なる改善も測定された。

40

【0058】

比較実施例5～9非遊離性触媒と組み合わせた他のエステル

本発明の芳香族二酸エステルジオール（および/又はそれらの置換カルバメート）の代わりに、種々の量の他のエステルを使用して、発泡体パッドを上記の様に調製した。発泡体パッドテストの結果が下の表4に示される。

【0059】

【表5】

表4

| | 比較実施例5 NE1070/ NE200/DMP ¹ | 比較実施例6 NE1070/ NE200/DPP ² | 比較実施例7 NE1070/ NE200/DMT ³ | 比較実施例8 NE1070/ NE200/GV ⁴ | 比較実施例9 NE1070/ NE200/GV |
|----------------------|---|---|---|--|-------------------------------|
| 触媒充填量 (PPHP) | 0.19/0.68/0.36 | 0.19/0.68/0.47 | 0.19/0.68/0.36 | 0.19/0.68/0.40 | 0.19/0.68/0.80 |
| 張力 (kPa) | 154 | 162 | 144 | 172 | 177 |
| 50% 圧縮永久歪み | 10.9 | 11.0 | 11.5 | 5.9 | 5.2 |
| 伸張 (%) | 91 | 95 | 87 | 112 | 111 |
| 多湿経時後の 張力 (kPa) | 44 | 34 | 47 | 43 | 48 |
| 多湿経時後の 圧縮永久歪み (%) | 11.8 | 12 | 12.9 | 11.5 | 12 |
| 多湿経時後の 伸張 (%) | 70 | 69 | 74 | 50 | 60 |
| 多湿経時後の 負荷損 (%) | -40 | -40 | -45 | -50 | -50 |

¹DMP=シメチルフタレート²DPP=ジプロピルフタレート³DMT=ジメチルテレフタレート⁴GV=γ-バレロラクトン

【0060】

表4に示す（芳香族二酸エステルジオールまたはそれらの置換カルバメートのない）比較実施例2との比較は、一般的に、比較可能またはさらに悪い湿度経時性質を示し、したがって表4で使用されたエステルは、ほとんど有益な効果がない。これは、改善芳香族二酸エステルジオールが使用される上に記載された改善と厳しく対照的であり、このようにいかなるタイプの単なるエステルの存在も本発明の有益性を与えるのに充分でなかった。

【0061】

本発明は、示された具体的な実施例を参照してここに説明したが、特許請求の範囲を、示された詳細に限定しようとするものではない。むしろ、これらの詳細において当業者によって、請求項の主題の精神および目的の範囲にある種々の変更がなされることが期待され、むしろこのように請求の範囲の主題と解釈されることが意図される。

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 100147212
弁理士 小林 直樹
(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 ステファン ハーマン ベンデル
ドイツ連邦共和国, 23758 オルデンブルク, ビスマール シュトラーセ 19
(72)発明者 レニー ジョー ケラー
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 17961, オーウィグスバーグ ウィロウ ドライブ 11
35

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平08-156158 (JP, A)
特開平07-188441 (JP, A)
特開昭56-104921 (JP, A)
特開昭56-047416 (JP, A)
特開平07-278249 (JP, A)
特開平08-143638 (JP, A)
特開平07-258375 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)