

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4601818号
(P4601818)

(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 I
CO8G 65/26 (2006.01) CO8G 65/26
CO8G 18/48 (2006.01) CO8G 18/48 F
 CO8G 101/00 (2006.01) CO8G 101:00

請求項の数 2 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2000-542380 (P2000-542380)	(73) 特許権者	596176574
(86) (22) 出願日	平成11年3月31日 (1999.3.31)		バイエル・アントウエルペン・コマンディ
(65) 公表番号	特表2002-510726 (P2002-510726A)		テーレ・フェンノートシャップ
(43) 公表日	平成14年4月9日 (2002.4.9)		Bayer Antwerpen Com
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/002230		m. V.
(87) 国際公開番号	W01999/051661		ベルギー国、ペー-2040・アントウエ
(87) 国際公開日	平成11年10月14日 (1999.10.14)		ルペン、シエルデラーン・420、ハーベ
審査請求日	平成18年3月31日 (2006.3.31)		ン・507
(31) 優先権主張番号	09/054,555	(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成10年4月3日 (1998.4.3)		弁理士 青山 稔
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複金属シアン化錯体触媒ポリオキシアルキレンポリオールから製造された成形およびスラブポリウレタンフォームならびにその製造に適したポリオール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタン成形またはスラブフォームの製造方法であって、以下の工程を含む方法により得ることができる複金属シアン化物錯体(DMC)触媒分散エチレンオキシド(EO)ポリオキシプロピレンポリオールを使用する、方法：

- a) 活性化DMC触媒/開始剤混合物を反応器に供給する工程、
- b) ポリオールが1.5重量%~10重量%未満のランダムオキシエチレン部分を含有し、DMC触媒オキシアルキル化の間のエチレンオキシドの濃度が全オキシアルキル化の少なくとも95%で0を超えるように、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを含有するアルキレンオキシド混合物によって該開始剤をポリオキシアルキル化する工程、
- c) 分散EOポリオキシプロピレンポリオールを回収する工程、

ここで該分散EOポリオキシプロピレンポリオールが、ポリオキシプロピレンキャップされ、該分散EOポリオキシプロピレンポリオールのプロピレンオキシドによるキャップがDMC触媒の存在下で行われる場合に、該ポリオキシプロピレンキャップが、該分散EOポリオキシプロピレンポリオールの5重量%以下を構成する。

【請求項2】

付加的な開始剤分子を連続的または漸増的に反応器に添加する連続方法である、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、向上した加工自由度を示す複金属シアン化錯体触媒ポリエーテルポリオールから製造されるポリウレタン成形およびスラブフォームに関する。本発明は、さらに、ポリウレタン成形およびスラブフォームを製造するための使用に適している加工自由度向上特性を有するポリオキシプロピレンポリエーテルポリオールを形成するためのアルキレンオキシド混合物の複金属シアン化物錯体(DMC)触媒重合によって調製されるポリオキシアルキレンポリオールに関する。

【0002】

(背景技術)

ポリウレタンポリマーは、ジ-またはポリイソシアネートを多官能イソシアネート反応性化合物、特にヒドロキシル官能ポリエーテルポリオールと反応させることによって調製される。技術分野で認識された多種のポリウレタンポリマー、例えばキャストエラストマー、ポリウレタンRIM、微孔質エラストマーおよびポリウレタン成形およびスラブフォームが存在する。これらのさまざまなポリウレタンは、配合および加工において特有の問題がある。

10

【0003】

ポリウレタンポリマーの2つの最も高い体積カテゴリーは、ポリウレタン成形フォームおよびスラブフォームである。成形フォームでは、反応性成分を密閉式金型に供給し、発泡し、スラブフォームでは、反応性成分を可動コンベヤーまたは場合により不連続式開放金型に供給し、自由に膨張させる。得られたフォームスラブは、しばしば6~8フィート(2~2.6m)の幅と高さであり、座席クッション、カーペット下敷および他の用途として使用のためにより薄い切片にスライスされうる。成形フォームは、輪郭付けフォーム部品、例えば自動車シートのためのクッションに使用されうる。

20

【0004】

従来、スラブおよび成形フォーム用途に有用なポリオキシプロピレンポリエーテルポリオールは、それぞれポリオキシプロピレンジオール、トリオールおよびヘキサールを製造するのに適した水素含有開始剤、例えばプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトールなどによる塩基触媒オキシプロピル化によって製造されている。よく記載されているように、塩基触媒オキシプロピル化の間にプロピレンオキシドからアリルアルコールへの転位が生じる。一官能不飽和アリルアルコールが、オキシアルキル化可能なヒドロキシル基を有し、その連続した発生およびオキシプロピル化が、広い分子量分布を有する不飽和ポリオキシプロピレンモノオールをかなり多くの量で生成する。その結果、製造されたポリエーテルポリオールの実際の官能価は、「名目上」または「理論」官能価よりかなり低い。さらに、モノオールの生成は、得られる分子量に比較的低い実質的な限界を与える。例えば、塩基触媒4000Da(ダルトン)分子量(2000Da当量)ジオールは、0.05meq/gの測定不飽和度を有し、したがって、30モル%の不飽和ポリオキシプロピレンモノオール種を有し得る。得られた実際の官能価は、ポリオキシプロピレンジオールに対して予想される「名目上」官能価2ではなく、たった1.7でしかない。この問題は、分子量が増すほど高くなるので、約2200~2300Daより高い当量を有するポリオキシプロピレンポリオールを製造することは、従来の塩基触媒を用いては実際上不可能である。

30

40

【0005】

ポリオキシプロピレンポリオールのモノオール含量を低下させる多くの試みが長年にわたり行われてきた。欧州特許出願公開EP 0 677 543 A1に示されるように、より低い温度および圧力の使用がある改良を生む。しかしながら、モノオール含量は、10~15モル%の範囲にしか低下しないが、反応速度が低下し、反応時間が伸びるためにコストが著しく上昇する。別の触媒、例えばナフテン酸カルシウムを、場合により4級アミン共触媒と共に使用すると、約0.02~0.04meq/gの不飽和レベル(10~20モル%の不飽和モノオールに対する)を有するポリオールが得られる。

【0006】

50

複金属シアン化物(DMC)触媒、例えばヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体は、1960年代に、オキシプロピル化のための触媒であることが見出された。しかしながら、活性が中程度であり、ポリエーテル生成物からのかなりの量の触媒残渣の除去が困難であることに加えて、高いコストであることにより商業化を妨げられた。これらの触媒によって製造されるポリオキシプロピレンポリオールの不飽和度は、低い、約0.018 meq/gであることが分かっていた。触媒の活性および触媒の除去方法の改良により、1980年代にDMC触媒ポリオールは短期間で商業化されるに至った。しかしながら、良くて経済上はぎりぎりであり、より低いモノオール含量および不飽和のために期待される改良は具体化しなかった。

【0007】

近年、U.S.特許5,470,813、5,482,908および5,545,601によって示されるように、ARCO Chemical Companyの研究者は、予想外の活性を有するDMC触媒を生成し、不飽和度も、0.002~0.007 meq/gという前例のないレベルに低下させた。このようにして製造されたポリオキシプロピレンポリオールは、ある用途、特にキャストエラストマーおよび微孔質フォームにおいて、従来の「低」不飽和ポリオールとは量的に異なる手順で反応することが分かった。

【0008】

認識された利点にかかわらず、成形およびスラブフォーム配合での塩基触媒類縁物のかわりにそのようなポリオールを用いると、しばしば大きな失敗に至る。成形フォームにおいて、例えば成形後のフォームの必要な圧潰が、不可能でない場合にしても困難であるほどフォームの緻密さが増す。成形フォームおよびスラブフォームの両方で、フォームつぶれがしばしば生じ、そのようなフォームの製造は不可能になる。そのようなポリオールの高い実際の官能価は、塩基触媒ポリオールと同様の実際の官能性を達成するための、より低い官能性ポリオールの添加によって意図どおり低下されるときでさえ、これらの影響が生じる。

【0009】

DMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールは、ポリオール試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって示されるように予想外に狭い分子量分布を有する。分子量分布は、しばしば同類の塩基触媒ポリオールより、特により高い当量範囲においてかなり狭い。1.5未満の多分散性が一般に得られ、1.05~1.15の多分散性が一般的である。低いレベルの不飽和度および低い多分散性のために、DMC触媒ポリオールは、ポリウレタンフォーム用途において、塩基触媒ポリオールの「臨時的」(drop-in)代替物ではないことが分かっている。現代のDMC触媒によるオキシプロピル化は、かなり効率がよいので、スラブおよび成形ポリウレタンフォーム用途に従来のポリオールを直接置きかえることができるDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールを提供することは非常に望ましい。

【0010】

塩基触媒およびDMC触媒ポリオールのゲルパーミエーションクロマトグラムの比較は、ポリオールの性能に依存する結果としてこれまで認識されていなかった差を示している。例えば、図1の曲線Aで示されるように、塩基触媒ポリオールは、主分子量ピークより前に低分子量オリゴマーおよびポリオキシプロピレンモノオールの顕著な「リード」部分を示す。ピークの後に、より高い分子量種の重量%が急激に低下している。図1の曲線Bにおいて、DMC触媒ポリオールの同様のクロマトグラムは、低分子量の「リード」部分をほとんど有さず、より高い分子量種(「高分子量テール」と呼ばれる)を少量有する狭く中央に位置したピークを示す。高分子量テール部分の低い濃度、通常合計量の2~3重量%未満のために、多分散性は低いままである。両方の曲線は、例示のために理想化されている。

【0011】

(発明の開示)

驚くべきことに、オキシプロピル化の間に、本明細書に記載されるように、少量ではある

10

20

30

40

50

が有効量のエチレンオキシドまたは他の適したアルキレンオキシドを、オキシプロピル化の最も実質的な部分の間に共重合し、ランダムコポリマーポリオール、好ましくはランダムポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレンコポリマーポリオールを得るならば、塩基触媒類縁物の挙動に似たDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールが得られることが見出された。そのようなポリオールは、成形およびスラブフォーム用途での使用に適していることがわかり、塩基触媒類縁物に似た加工自由度を示す。

【0012】

広範な研究により、DMC触媒オキシプロピル化の間に避けがたく得られる高分子量種が、低い濃度にかからず、ウレタン成形およびスラブフォームの用途のDMC触媒ポリオールの正常でない挙動の大きな原因となることを見出された。これらの高分子量種は、溶解性、およびそれゆえにイソシアネート-ポリオール反応の間のポリウレタンポリマーの生長の段階的除去を変える界面活性剤様効果を発揮することが推測される。

10

【0013】

DMC触媒を使用するポリオキシプロピル化の間の高分子量成分の製造を妨げる完全に効果的な方法は見出されていなかった。本発明者は、従来のポリオールおよびDMCの触媒ポリオールの加工性の違いは、より低いおよびより高い分子量種に関してポリオールの相違にあると考えた。ポリウレタン重合の間に生じる硬質および軟質セグメントの複雑な段階除去が、ポリオール分子量によって影響されることは既知であることから、この段階除去は、加工性の差の起こり得る原因として認められた1つの形態である。DMC触媒オキシアルキル化の実質的に大部分の間、最小有効量の共重合可能なモノマー、好ましくはエチレンオキシドを含有する混合物からのポリオキシプロピレンポリオールの製造により、DMC触媒ホモポリマーポリオキシプロピレンポリオールと実質的に同じ分子量分布を保持しながら、塩基触媒ポリオキシプロピレン相当物と同じように成形およびスラブフォーム用途で有用なポリオールが提供されることが、驚くべきことに見出された。エチレンオキシドを組み込むと、ポリウレタン重合の間にポリオールの高分子量フラクションの相溶性を変え、硬質および軟質セグメントの段階的除去を変えることが仮定される。

20

【0014】

DMC触媒ポリオール系スラブフォーム配合でフォームのつぶれ(不安定化)が見られ、同時に成形フォームで緻密さ(過度の安定化)が見られることは最も驚くべきことである。発明者は、驚くべきことに、先に記載したランダム内側エチレンオキシドをDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオール中に組み込むことによって、成形フォーム中での過度な緻密さおよびスラブフォームでのフォームのつぶれを防ぐことを見出した。非常に異なる加工困難性を同じ解決策によって解消できることは、最も驚くべきことである。

30

【0015】

たとえフォームの緻密さおよびフォームのつぶれが、ここで記載されたDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールの製造によって避けられるとしても、高分子量テールの量が、かなり変えられるとは考えられず、従って、共重合生成物によって示される予想外の価値ある効果は、他の原因によるに違いない。生じた高分子量種も、コポリマーであり、これらのフラクション中のより親水性のオキシエチレン部分または立体化学的に異なる部分、例えばブチレンオキシドの存在は、ポリウレタン重合の間に生長するポリマー鎖の硬質および軟質セグメントを有するこれらの種の相溶性を変えると考えられている。この変化の機構は知られていない。この変化は、例えば高分子量フラクションの親水性/親油性バランス(HLB)の変化に由来し、ポリウレタン硬質および軟質セグメントと等量のポリエーテルを生成し、または結晶度または立体規則性を変え得るが、ともかく、効果が表面に関連しうると考えられるので、高分子量テールの「表面活性」の変化として示され得る。

40

【0016】

プロピレンオキシドと共重合されるエチレンオキシドまたは他の共重合可能なモノマーの最小量が、合計モノマー供給量に対して約1.5重量%でなければならないことを見出された。例えば、1重量%またはそれ未満の量のエチレンオキシドは、DMC触媒ホモポ

50

リオキシプロピレンポリオールと実質的に同じ性質を示す。本発明の価値ある効果を達成するために使用されるエチレンオキシド以外のモノマーは、DMC触媒の存在下でプロピレンオキシドと共重合できるまたはプロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物と共重合できるモノマーである。そのようなモノマーは、限定されないが、置換、例えばハロ置換、または非置換 $C_5 \sim C_{20}$ 、特に $C_4 \sim C_{12}$ オレフィンオキシド、例えば1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド(-オレフィンが好ましい)、オキセタン、メチルオキセタン、例えば3-メチルオキセタン、カプロラクトン、無水マレイン酸、無水フタル酸、ハロゲン化プロピレンおよびブチレンオキシドおよび -オレフィンオキシドである。スラブフォーム中での使用に適しているポリオールの製造におけるそのようなモノマーの有効量は、目標ポリオールの合成および超臨界フォームテストの性能の評価(以下に記載される)によって容易に確認される。一般に、使用される量は、使用されるエチレンオキシドの量とモル対モルに基づいて同等である。しかしながら、高分子量フラクションのポリオール構造をより大きく変える共重合可能なモノマーは、より少ない量で使用される。そのようなモノマーの混合物は、特にエチレンオキシドと共にして有用である。そのようなモノマーは、ここでは安定化変性用コモノマーとして記載される。エチレンオキシドを以下の記載で使用するが、これらの記載は、特記しないかぎり安定化変性用コモノマーにも当てはまる。

【0017】

うまく利用されるエチレンオキシドの最大量は、意図された最終用途に依存する。エチレンオキシドの量が上昇するにつれて、ポリオールは、ますます親水性になり、第1級ヒドロキシル含量が上昇する。ポリオールの最も外側部分に10重量%を超えるエチレンオキシドを含有する場合、得られるポリオールは、自由膨張フォーム機で十分なほど加工できない。エチレンオキシド(EO)キャップポリオールがその後調製される場合、または重合の最終段階で高いEO/PO比が使用される場合、例えばワンショット成形フォームおよび高い弾性スラブフォームの使用のために第1級ヒドロキシル含量を意図的に上昇させるために、より高いレベルの第1級ヒドロキシル含量が可能である。そのような場合、より多量の内側オキシエチレン部分、例えば合計供給量の15~20重量%までが使用される。しかしながら、低い第1級ヒドロキシル含量のポリオキシプロピレンホモポリマー模擬物が考えられる場合、合計オキシエチレン含量は、10重量%未満、好ましくは9重量%未満、さらに好ましくは8重量%、最も好ましくは約2重量%~約7重量%である。エチレンオキシド以外の共重合可能なモノマーは、エチレンオキシドと共に利用されてよく、ポリオールは、8~10%より実質的に大きいエチレン含量を有しうる。

【0018】

本発明のポリオールは、少なくとも約1.5重量%のオキシエチレンまたは他の安定化変性用コモノマー部分を有する実質的なポリオキシプロピレンポリオールであり、これらのポリオールは、全オキシプロピル化の5%以下が、プロピレンオキシドのみで行われるように製造される。これらのポリオールは、「分散EOポリオール」とよばれ、オキシエチレン部分として好ましいコモノマーは、DMC触媒オキシアルキル化によって調製されたポリオールの部分全体に「分散され」、またはランダムに分布される。本発明のポリオールは、キャップ作用触媒の存在下で、またはポリオキシプロピレンキャップの場合非DMC触媒の存在下で、アルキレンオキシドまたはアルキレンオキシドの混合物によってキャップされたキャップ分散EOポリオールも含む。分散EOポリオールおよびキャップ分散EOポリオールは、以下に記載のように、非DMC触媒を使用してオキシアルキル化することによって調製されたポリオキシプロピレンオリゴマーをDMC触媒の存在下でさらにオキシアルキル化することによって調製されたポリオールも含む。

【0019】

驚くべきことに、最も重要なことは、合計オキシエチレン含量ではない。むしろ、DMC触媒の存在下で行われるポリオキシアルキル化の最も実質的な部分が、エチレンオキシドの存在下で行われることが重要である。ポリオキシアルキル化反応器へのエチレンオキシドの供給はときどき中断されることがあり、エチレンオキシドは、そのような中断の間に

10

20

30

40

50

量が減少するものの、なお少量で存在する。ここでの用語「最も実質的な部分」は、DMC触媒反応の間にプロピレンオキシドを反応器に供給する全オキシアルキル化時間の5%以下の間、好ましくはこの時間の3%以下の間、特に1%以下の間、エチレンオキシドが存在しないこと、すなわちポリオキシアルキル化反応器中の濃度が0重量%であることを意味する。得られたポリオールは、ポリオキシアルキレン部分の少なくとも95%が、ランダムに分布したオキシエチレン部分を有し、オキシエチレンの最小合計含量は、約1.5重量%である。ホモポリオキシプロピレン「キャップ」は、コポリマーの5重量%未満、好ましくは3重量%未満、および最も好ましくは1重量%またはそれ未満である。

【0020】

供給物のエチレンオキシド含量は、オキシアルキル化の間に0ないしより高い値の間で循環されうる。エチレンオキシド供給量が、短時間の間0であるにもかかわらず、反応器中のエチレンオキシド含量が0でないため、そのような短時間の間隔での0へ低下する循環は、たとえ繰り返されても、本発明の目的を損うことはない。本発明の請求の範囲を確認すると、そのことは、強調されるべき本発明の原則、すなわち、実質的にすべてのプロピレンオキシドによるオキシアルキル化時間の最小化であり、オキシアルキル化混合物が、すべての時間で少なくとも1重量%のエチレンオキシドを含有することが好ましい。

10

【0021】

上記のオキシアルキル化時間は、DMC触媒の存在下で行われるオキシアルキル化部分のみに反映し、好ましくはDMC触媒が活性化された場合には活性化時間（誘導時間）も含む。一般に、DMC触媒は、オキシアルキル化の速度が小さいかまたは0である場合初期誘導期間を示す。このことは、開始剤に触媒を添加した後に、アルキレンオキシドを添加して反応器を加圧し、圧力をモニターするバッチ式方法で最も明らかになる。誘導時間は、プロピレンオキシドの圧力が低下したときに終了したと考えられる。この圧力降下は、しばしばかなり迅速であり、次いで活性化触媒は高いオキシアルキル化速度を示す。好ましくはエチレンオキシドまたは他の変性用コポリマーが誘導時間にも存在する。誘導時間は、エチレンオキシドの存在が要求されるDMC触媒のオキシアルキル化の部分を測定する場合には考慮される必要はない。

20

【0022】

キャップポリオキシアルキレンポリオールを製造する必要があるときがある。塩基触媒ポリオールの場合、キャッピングは、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシド/エチレンオキシド混合物の供給を止め、エチレンオキシドのみの供給を続けることによって一般に行われる。この方法は、ポリオキシエチレンキャップを有するポリオールを生成し、ポリオール反応性を上昇させる高い第1級ヒドロキシル含量を与える。ある塩基触媒コポリマーポリオールでは、全プロピレンオキシドによる「仕上」は、高い第2級ヒドロキシル含量、すなわち3モル%未満の第1級ヒドロキシル含量を有するポリオールを製造するのに使用されうる。DMC触媒ポリオールでは、キャッピングが、より低いおよびより高い第1級ヒドロキシル含量を有するポリオールを製造するために行われるが、エチレンオキシドキャッピングは、一般にDMC触媒を使用しては行われぬ。DMC触媒は、ポリオキシプロピレンキャップを調製するのに使用されうるが、このキャップは、5重量%未満でなければならず、好ましくはDMC触媒を使用してキャップを調製した場合存在しない。5重量%を超えるDMC触媒ポリオキシプロピレンキャップが使用された場合、ポリオールは、成形およびスラブフォーム配合物に適しておらず、フォームのつぶれを引き起こす。DMC触媒ポリオールの第1級ヒドロキシル含量を、低下させることが望まれる場合、プロピレンオキシドによるキャッピングは、非DMC触媒、例えば水酸化カリウムのような従来の塩基触媒またはナフテン酸カルシウムのような触媒によって行われうる。

30

40

【0023】

しかしながら、一般に、第1級ヒドロキシル含量の上昇が望ましい。そのような場合、ポリオキシエチレンキャップが、キャッピングに効果的であるが、多量の実質的なホモポリマーポリオキシエチレンポリマーを生成しない触媒の存在下で、オキシエチル化することによって調製されうる。ここでは、非DMC触媒を、この目的のために使用されなければ

50

ならない。DMC触媒オキシエチル化は、これまで実際的ではなかった。それは、エチレンオキシド単独またはエチレンオキシドを70重量%を超えて含有するアルキレンオキシド混合物によるオキシアルキル化は、先に示したように、実質的なホモポリマーまたはほぼホモポリマーポリオキシエチレングリコールと考えられる規定外のポリマーをかなりの量で形成するからである。「キャップ作用触媒」は、かなりの量のポリオキシエチレングリコールおよび/または他のポリオキシエチレンポリマーを製造することなく、DMC触媒ポリオールを効率よくキャップする触媒を意味する。プロピレンオキシドに関して、「キャップ作用触媒」は、高分子テールの生成なしに、プロピレンオキシドでオキシアルキル化させるものである。塩基触媒、例えばNaOH、KOH、バリウムおよびストロンチウムの水酸化物および酸化物、ならびにアミン触媒が「キャップ作用」触媒として適している。高ポリオキシエチレンキャップを有するポリオールでさえ、ベースポリオールがランダム内側オキシエチレン部分を有さなければ、加工困難性を示すことは驚くべきことである。

10

【0024】

DMC触媒ポリオールをプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドによってキャップするために、DMC触媒を最初に除去、分解または不活性化しなければならない。これは、最も一般的には、アンモニア、有機アミン、または好ましくはアルカリ金属水酸化物を添加することによって行われる。アルカリ金属水酸化物、例えばKOHを過剰に添加すると、DMC触媒の触媒活性は消失され、過剰のKOHが、キャッピングのための従来の塩基触媒として作用する。用語「キャップポリオール」は、非DMC触媒または「キャップ作用」触媒の存在下でさらにオキシアルキル化されるDMC触媒ポリオールも含む。この用語は、その後DMC触媒の存在下で、すべてのプロピレンオキシドと反応するDMC触媒PO/EORランダムコポリマーを含まない。そのようなポリオールは、合計キャップが、5%以下、好ましくは1%以下の単独ポリオキシプロピル化しか含まない先に記載の限定を満たさなければならない。

20

【0025】

既に記載した分散EOポリオールが、スラブフォームおよびいくつかの成形フォームの配合物に適している一方、成形フォームの多くは、多量のエチレンオキシドでオキシアルキル化することによって調製されたキャップを除いて、より高いオキシエチレン含量、すなわち、12重量%～約35重量%、好ましくは15重量%～35重量%のランダム内側オキシエチレン含量を利用しうる。先に記載された内側ブロックを含有するキャップポリオール、70重量%を超えるエチレンオキシド、最も好ましくは80～90重量%のエチレンオキシドを含有する混合物により非DMC触媒の存在下で次いでキャップされたポリオキシエチレンが特に有用である。

30

【0026】

分散EOポリオールおよびキャップ分散EOポリオールの合成は、触媒を用いてU.S.特許5,470,813、5,482,908、5,545,601および5,689,012ならびに同時係続特許No.08/597,781に一般に記載される方法によって達成される。一般に、DMC触媒は、オキシアルキル化触媒のために、上記のU.S.特許および特許出願ならびにU.S.特許5,100,997、5,158,922および4,472,560に記載されるものを含んで、使用されうる。DMC触媒の活性化は、記載のように、プロピレンオキシドの添加によって、好ましくは少量のエチレンオキシドまたは他の安定化変性用の共重合可能なモノマーと共に行われる。

40

【0027】

従来のバッチ式工程において、DMC触媒は、所望の量の開始剤と共に反応器に導入され、開始剤は、一般に200～700Daの当量を有するオリゴマーである。使用される1種またはそれ以上の開始剤は、少なくとも1.5、好ましくは2～8のオキシアルキル化可能な水素原子の平均官能価を有し得る。顕著な量のモノマー出発物質、例えばプロピレングリコールおよびグリセリンは、触媒の活性化を遅らす傾向にあり、全く活性化を妨げるか、反応が進むにつれて触媒を不活性化しうる。オリゴマー出発物質は、塩基触媒オキシプロピル化によってまたはDMC触媒によって調製されうる。DMC触媒による場合、

50

誘導時間以外のすべては、約 1.5 重量%またはそれ以上のエチレンオキシドの存在下で行われる。触媒が活性化される誘導時間は、好ましくはさらにエチレンオキシドを含む。

【0028】

反応器を、例えば 110 に加熱して、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドと少量のエチレンオキシドを含有する混合物を添加して、反応器を、一般に約 10 psig に加圧する。圧力の迅速な低下は、誘導時間が終了し、触媒が活性であることを示す。次いで、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの混合供給物を、所望の分子量が得られるまで添加する。PO/EO比は、所望により、反応の間に变化されうる。

【0029】

従来の連続工程において、先に活性化した出発物質/触媒混合物を、連続反応器、例えば連続攪拌タンク反応器(CSTR)またはチューブ状反応器に連続的に供給する。バッチ式工程で記載されたのと同じ触媒/開始剤の条件を適用する。プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの共供給物を反応器に導入し、生成物を連続的に取り出す。

10

【0030】

出発物質の連続添加工程において、バッチ式操作または連続操作が行われ得る。バッチ式工程において、触媒およびDMC触媒は、従来のバッチ式工程のように活性化される。しかしながら、生成物のモル量に対して少ないモル量のオリゴマー開始剤が使用される。出発物質のモル不足量が、徐々に、例えばPO/EO供給物で、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリンなどのような低分子量出発物質として供給される。

【0031】

20

出発物質連続添加工程において、初期活性化が、従来のバッチ式工程として、または予備活性化出発物質を使用する従来の連続工程として行われる。しかしながら、触媒活性化の後に、モノマー出発物質の連続添加はPO/EO供給を伴う。生成物の取り出しも連続的である。好ましくは、反応器からの取り出しの流れは、付加的なDMC触媒を活性化するのに使用される。このようにして、最初のラインアウトの後に、分子全体にEO分散を有するランダムなPO/EOから完全になる生成物が得られ得る。

【0032】

分散EOポリオールを調製するために有用な出発物質分子は、工程の性質に依存する。バッチ式ではオリゴマー出発物質が好ましい。オリゴマー出発物質は、塩基触媒によって調製され、好ましくは200 Da ~ 700 Daの当量を有するホモポリマーおよびヘテロコ

30

【0033】

分散EOポリオールを調製するために有用な出発物質分子は、工程の性質に依存する。バッチ式ではオリゴマー出発物質が好ましい。オリゴマー出発物質は、塩基触媒によって調製され、好ましくは200 Da ~ 700 Daの当量を有するホモポリマーおよびヘテロコポリマーPO/EOポリオール、または誘導時間以外の最も実質的な部分のオキシアルキル化の間に共供給されたプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを使用して調製されるDMC触媒PO/EOコポリマーポリオールである。Da(ダルトン)単位の分子量および当量は、特記しないかぎり、数平均分子量および当量である。

【0033】

出発物質の連続添加工程において、バッチ式または連続式の両方で、出発物質は、先に記載したものと同じであってよく、より低分子量のオリゴマー、モノマー開始剤分子、例えば非限定的に、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトールまたはそのようなモノマー開始剤の混合物であってよく、モノマーおよびオリゴマー開始剤の混合物を、場合によりそれ自体の工程からの再循環流(この再循環流は、目標重量のポリオール、好ましくはポリマーの目標重量に対してオリゴマーであるポリオールを含む)共に含んでよい。バッチ式方法とちがって、出発物質の連続添加工程において、開始剤供給物は、ホモポリマーポリオキシプロピレンオリゴマーポリオールであるDMC触媒オリゴマー出発物質を、少量、すなわち合計開始剤分子の20重量%未満、好ましくは10重量%未満含有する。さらに、分散EOポリオール製造に関する詳細は、実際の実施例で挙げる。

40

【0034】

本発明のポリオールは、成形およびスラブフォームにおける使用に適した官能価、分子量およびヒドロキシル価を有する。名目上の官能価範囲は、通常2~8である。一般に、ポリオールブレンドの平均官能価は、約2.5~4.0である。ポリオール当量は、ポリ

50

オールの不飽和度が 0.02 meq/g 未満である場合一般に約 $1000 \text{ Da} \sim$ 約 5000 Da 未満である。不飽和度は、好ましくは 0.015 meq/g またはそれ以下、さらに好ましくは約 $0.002 \sim 0.008 \text{ meq/g}$ である。ヒドロキシル価は、約 $10 \sim 60$ であってよく、 $24 \sim 56$ のヒドロキシル価がさらに好ましい。ブレンドは、当然のことながら、より低いおよびより高い両方の官能価、当量およびヒドロキシ価を有しうる。ブレンドは、非分散EOポリオール、例えばDMC触媒ホモポリマーポリオキシプロピレンポリオールまたは5重量%を超えるすべての内側オキシプロピレンブロックまたは5重量%を超えるDMC触媒ポリオキシプロピレンキャップを有するDMC触媒ポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレンコポリマーポリオールを、20重量%を超えて含有しない。

【0035】

スラブフォーム配合のための分散EOポリオールおよびキャップ分散EOポリオールの性能は、これらのポリオールを「超臨界フォームテスト (Supercritical Foam Test) (SCFT)」(ポリオール挙動の差を拡大するように特に企画されたテスト) で試験することによって確かめられる。このテストに合格するポリオールが、フォームのつぶれなしに、商業的な用途で性能を発揮することが分かっている。対照的に、ポリオールを、通常の配合物で試験すると、ベンチテストは、ポリオールの差をしばしば示すことができず、一方で、商業的な製造において差は、たやすく現れる。

【0036】

SCFTにおいて、あるポリオールから調製されたフォームは、フォーム表面が発泡後凸状である場合「沈降した」(settled)として報告され、発泡後凹状である場合潰れたとして報告される。つぶれの量は、フォームを横切る横断面積のパーセント変化を計算することによって相対量で報告される。フォームの配合は、以下のとおりである：ポリオール100部、水6.5部、塩化メチレン15部、Niax(登録商標)A1アミンタイプ触媒0.10部、T-9錫触媒0.34部、L-550シリコン界面活性剤0.5部。フォームをインデックス110で2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートの80/20混合物と反応させる。フォームを、通常どおり、標準1立方フィートのケーキボックス、または標準1ガロンアイスクリーム容器に注いだ。この配合で、従来どおり調製された塩基触媒ポリオールは、フォームをおよそ $15 \pm 3\%$ 沈降させ、合計ポリオール重量の5重量%より多いホモポリオキシプロピレンブロックを有するDMC触媒から調製されたポリオールでは、フォームは約 $35 \sim 70\%$ で潰れる。ホモポリオキシプロピレンブロックを有さない本発明のポリオールは、KOH触媒ポリオールと実質的に同様に挙動する。

【0037】

本発明を一般的に記載したが、特定の具体的な実施例を参照してさらなる理解が得られる。実施例は、特記しないかぎり、単に例示の目的だけであって、限定を意図するものではない。

【0038】

実施例1～5および比較例C1～C3

これらの実施例は、塩基触媒、DMC触媒ホモポリオキシプロピレンポリオールおよび分散EOポリオール間の重要かつ驚くべき差を示す。塩基触媒ポリオールは、KOHを使用して従来どおり触媒されたヒドロキシル価56のグリセリン開始ホモポリマーポリオキシプロピレンポリオール (ARCOL(登録商標)5603) であった。比較的低い当量の結果、約8.2モル%のモノオール含量および2.83の実際の官能価になった。DMC触媒ポリオールは、ポリオール加工の比較をできるかぎり正確にするために、塩基触媒対照品の実際の官能価に近い実際の官能価を得るために、グリセリンおよびプロピレングリコールを含有する開始剤から調製した。出発物質のバッチ式および連続添加方法を、DMC触媒ポリオールの製造に用い、連続式添加は、表1に「連続」として示されている。ポリオールを、先に記載のSCFTで使用し、沈降率について対照品と比較した。SCFTは、周囲条件に影響を受けやすく、対照品フォームは同じ日に操作された。データを表1にまとめて示す。

【0039】

【表 1】

実施例 ¹	C1	C2	C3	C4	C5	1	2	3	4	5
ポリオールタイプ	KOH 触媒	DMC ハッチ	DMC 連続	DMC ハッチ	DMC ハッチ	DMC ハッチ	DMC 連続	DMC ハッチ	DMC ハッチ	DMC 連続
分散EO%	0	0	0	0.5	1.0	1.75	2.4	5.0	6.0	6.4
ヒドロキシル価	57.5	56.6	56.5	56 ⁴	56 ⁴	56.5	56.3	56 ⁴	56 ⁴	56 ⁴
不飽和度 (meq/g)	0.029	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
官能価	2.83	2.78	2.87	NA	NA	2.76	2.88	NA	NA	NA
SCFT(沈降%) ²	15±3%	32%	36%	43%	40%	19%	12%	20%	14%	15%

¹ 前に「C」を付けている実施例、例えば「C1」は、比較例である。

² KOH 触媒対照品は、15±3%の沈降を繰り返し示す。

³ NA=数値なし。

⁴ 名目上OH

【0040】

上記の実施例および比較例は、分散EOを含有するポリオキシアルキレンポリオールの重要性ならびにつぶれなしにフォーム製造に適しているポリオールを製造するのに要求され

10

20

30

40

50

る最小量の臨界性を示している。比較例 C 1 では、SCFT において、KOH 触媒ポリオールは、13%の沈降でうまく機能した。15~20%を超えない沈降を示すポリオールは本格規模での生産に問題なく進むことがわかった。35%を超える沈降を示すフォームは、ほとんど必ずつぶれを生じる。25%を超える SCFT 沈降を有するフォームは、低密度フォームには適さないが、高密度用途に適していることがある。

【0041】

比較例 C 2 および C 3 は、比較例 1 のポリオールと同様に、すなわちすべてプロピレンオキシドから調製されたバッチ式および連続 DMC 触媒ポリオールであった。これらのフォームが、対照 KOH 触媒ポリオールより 3 倍以上高い、かなりの沈降率 32% および 36% を示した。比較例 C 4 および C 5 の DMC 触媒バッチ式ポリオールにおいて、非常に少量である、0.5 重量%と 1.0 重量%のエチレンオキシドは、プロピレンオキシドと共供給され、ランダムコポリマーを生成した。しかしながら、これらのポリオールから調製されたフォームは、すべてプロピレンオキシドの場合(比較例 C 2 および C 3 の DMC 触媒ポリオール)よりかなり大きい沈降率それぞれ 43% および 40% を示した。

10

【0042】

実施例 1 において、しかしながら、共重合されたエチレンオキシド 1.75 重量%を含有する DMC 触媒バッチ式ポリオールは、KOH 触媒対照品と視覚的に同じ沈降度を有するフォームを得た。同様に優れた性能が、実施例 2~5 の DMC 触媒ポリオールで 2.4~6.4 重量%で達成された。

20

【0043】

比較例 C 6 および C 7

KOH 触媒および DMC 触媒ポリオールのさらなるフォームを試験した。この場合の KOH ポリオール(比較例 C 6)は、ヒドロキシル価 56 のポリオキシプロピレン-キャップポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレンコポリマーポリオールであった。市販のポリオールは、グリセリンを、8.5 重量%のオキシエチレン含量を与えるように、塩基触媒として KOH を使用して十分なエチレンオキシドを含有するプロピレンオキシド混合物によってオキシアルキル化して調製された。次いで PO/EO 共供給を停止し、第 1 級ヒドロキシル含量を 3 重量%未満に低下させるために、PO 単独供給に切り換え、ポリオキシプロピレンブロックによってポリオールをキャップする。ポリウレタンフォームの製造に適している DMC 触媒類縁物(比較例 C 7)を製造する試みは失敗した。

30

【0044】

【表 2】

実施例	C 6	C 7
ポリオール	KOH 触媒	DMC バッチ
%ランダム EO	8.5	8.5
PO キャップ%	6.5	6.5
ヒドロキシル価	56	56
不飽和度(meq/g)	0.037	0.005
官能価	2.79	NA ¹
SCFT (%沈降)	11%	40%

40

¹ 2.80 ± 0.08 で見積もられた。

【0045】

表 2 に示した結果は、KOH 触媒プロピレンオキシドキャップポリオキシプロピレン/ポ

50

リオキシエチレンランダムコポリマーポリオールが、フォームテストでうまく機能し、DMC触媒類縁物が、かなり高い沈降を示すことを示す。6.5重量%ホモポリオキシプロピレンキャップの製造は、過大な時間、すなわち全オキシアルキル化の5重量%を超えて、エチレンオキシド共重合なしで、オキシプロピル化することを必要とする。

【0046】

比較例C8~C10

成形フォームを、ベースポリオール75部、ARCOL(登録商標)E849ポリオール25部、ジエタノールアミン1.5部、NIAX(登録商標)A-1触媒0.1部、NIAX A-33触媒0.3部およびDC5043シリコン界面活性剤1.0部を含有する配合物を、100インデックスのTDIと、発泡剤としての水4.25部と反応させて製造した。ベントのつぶれは、20%の固形分を有する以外は同様の配合物から測定された。3種のポリオールを、ベースポリオールとして使用した。比較例C8において、ベースポリオールは、高い第1級ヒドロキシル含量を与えるためにオキシエチレンキャップ15%を有する通常の塩基触媒ポリオキシプロピレントリオール(ヒドロキシル価28)であった。比較例C9において、ベースポリオールは、KOH触媒を使用してエチレンオキシドでキャップされたDMC触媒ポリオキシプロピレントリオール(ヒドロキシル価28)であった。ポリオールは、内側オキシエチレン部分を有していなかった。ワンショット成形フォームテストの結果を以下の表3に示す。

10

【0047】

【表3】

実施例:	C8	C9
ポリオールタイプ	KOH触媒	DMC触媒
圧潰力	312/92/56	107/43/34
ベントのつぶれ	19.1	全体

20

【0048】

得られた結果は、EOキャップポリオールが、非キャップ類縁物が示すような発泡の問題を示すことを明らかにしている。塩基触媒ポリオールは、典型的なフォーム特性を示した。しかしながら、DMC触媒ポリオール(比較例C9)は、全体のベントのつぶれを示した。DMC触媒ポリオールの圧潰力は、非常に低く、通常望ましい特性であった。しかしながら、この低い値は、予想外の大きな気泡によるものであり、4~6mmのオーダーの気泡寸法は、比較的微細な気泡のKOH触媒ポリオール誘導フォームよりかなり大きい。

30

【0049】

実施例6ならびに比較例C10およびC11

自由膨張フォームの系を、対照品として、ARCOL(登録商標)E785ポリオール(ヒドロキシル価28、EOキャップポリオール)を使用して調製した(比較例C10)。この対照品に対して、内側EOを有さないが、同様のEOキャップを有するヒドロキシル価25のDMC触媒類縁物(比較例C11)、ならびに5%のランダム内側EOおよびKOH触媒15%EOキャップを有するヒドロキシ価28の本発明のポリオール(実施例6)を試験した。結果を表4に示す。フォームの密度は2.90±0.04ポンド/ft³であった。

40

【0050】

【表4】

実施例：	C10	C11	6
ポリオールタイプ	KOH 触媒	DMC 触媒	DMC 触媒
OH価	28	25	28
EO 含量 (内側/キャップ)	0/15	0/15	5/15
フォーム弾性	71	58	71
空気流	2.95	0.55	1.83
フォームの高さ	8.75	7.0(沈降)	8.75 (いくらかの収縮)
気泡の外観	普通	非常に粗い	普通
引張強度	21.86	12.97	18.5

10

20

【0051】

上記から明らかなように、内側EO(分散EO)を有さないDMC触媒キャップポリオールは、塩基触媒対照品に比べて多くのつぶれ、乏しい空気流(過度のフォームの緻密さ)、低い弾性および低い引張強度を有する粗い気孔フォームを製造した。キャップするより前にポリオールに5重量%のランダムEOを含むことによって、フォームの高さは実質的に保持され、ごく少量の収縮および等しい弾性であり、微細気泡であった。引張強度および空気流は、KOH触媒対照品よりほんの少し低かった。

【0052】

用語「向上した加工自由度」および「加工自由度の向上」ならびに同様の用語は、問題となるポリオールが、DMC触媒ホモポリオキシプロピレン類縁物によって示される超臨界フォームテストにおいて、35%未満の沈降パーセント、好ましくは25%未満、最も好ましくは対照となる塩基触媒ポリオールの沈降度と同じまたはそれ未満の沈降度を示すことまたは成形フォームにおいて向上した圧潰性を示すおよび/またはベントのつぶれがないことを意味する。最も好ましくは、そのようなポリオールは、対照KOH触媒フォームと同じオーダーで、空気流によって測定されるフォームの多孔性も示す。「系」は、反応性ポリウレタン製造配合物を意味する。「固有不飽和度」は、オキシアルキル化の間に生成される不飽和度であって、共重合可能な不飽和モノマーを共重合させることによってまたはポリオールと反応性の共重合可能な不飽和モノマーとポリオールとを反応させることによって意図的に添加された不飽和度を含まない。後者は、「導入不飽和度」と呼ばれる。

30

40

【0053】

本発明のポリオールを、フォームのつぶれまたは過度なフォームの安定化に寄与しないポリマーポリオールを製造するのに使用することができる。そのようなポリマーポリオールは、本発明のポリオールであるベースポリオールにその場で、1種またはそれ以上のビニルモノマーを重合することによって調製される。その場でのビニル重合は周知であり、例えば予備形成された安定剤または安定剤先駆物質を使用しうる。好ましいビニルモノマーは、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、塩化ビニリデンなどである。調製される固体含量は、30重量%~50重量%またはそれ以上である。

【0054】

ここで使用される「多量」および「少量」は、特記しなければ、50%またはそれ以上お

50

よび50%未満を意味する。「開始剤」および「出発物質」は、特記しなければ互換的に用いられ、同じ意味を示す。請求の範囲の「a」または「an」は、言語が明らかに反対の意味を示さなければ、1またはそれ以上を意味する。本発明に必要な性質が存在するならば、ここに記載され、請求される態様は、記載および/または請求されない態様または性質を排除して使用されうる。本発明の必要な性質は、DMC触媒のオキシアルキル化の少なくとも95%の間、エチレンオキシドまたは安定化変性用モノマーの存在下で、オキシプロピル化を行うこと、ポリオキシエチレンキャップに関してキャップ作用触媒の存在下でおよびポリオキシプロピレンキャップに関して非DMC触媒の存在下で付加されたキャップを除いたポリオール₁の重量に対する1.5重量%の最小オキシエチレンまたは安定化変性用モノマー含量、ならびにDMC触媒の存在下で調製された5重量%未満のポリオキシプロピレンキャップである。分子量および当量は、特記しないかぎり、ダルトン(Da)単位の数平均分子量および当量である。

【0055】

本発明な十分に記載されているが、当業者にはあきらかなように、多くの変化および改変を、本発明の精神および範囲から逸脱することなしに行うことができる。

また、本発明の好適な実施態様には、以下のものが含まれる。

〔1〕 オキシプロピレン単位およびランダム共重合されたコモノマー単位を有するDMC触媒ポリオールであって、該ポリオールは、1種またはそれ以上の開始剤を、プロピレンオキシドおよび共重合可能なコモノマーを含んでなるオキシアルキル化混合物でオキシアルキル化することによって調製でき、

重合オキシプロピレン単位の少なくとも95重量%が、コモノマー単位とランダムに共重合され、

共重合コモノマー含量が少なくとも1.5重量%であるポリオール。

〔2〕 a) 上記〔1〕に記載のように調製できるコポリマー内側ブロック、および
b) i) オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分、それらの混合物、任意の付加的に共重合したコモノマーを含んでなるポリオキシアルキレンブロックであって、該ブロックがオキシプロピレン部分のみ、またはオキシエチレン含量が1.5重量%未満であるオキシプロピレン部分とオキシエチレン部分の混合物のみからなる場合に、該ブロックはDMC触媒以外の触媒の存在下で調製される、ブロック；および

ii) DMC触媒の存在下で調製されたキャップDMC触媒ポリオールを5重量%以下含んでなる実質的にすべてのポリオキシプロピレンブロック
からなる群から選択された少なくとも1種の外側ブロック
を含んでなる上記〔1〕に記載のキャップDMC触媒ポリオール。

〔3〕 ポリオキシアルキレンキャップが、DMC触媒以外の触媒の存在下でアルキレンオキシドによってDMC触媒ポリオールをさらにオキシアルキル化することによって調製される上記〔1〕または〔2〕に記載のポリオキシアルキレンキャップDMC触媒ポリオール。

〔4〕 コモノマーがエチレンオキシドを含んでなる上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリオール。

〔5〕 コモノマーが、置換または非置換C₄～C₂₀アルキレンオキシド、オキセタン、メチルオキセタン、共重合可能な内部カルボン酸エステルまたは分子内カルボン酸無水物またはそれらの混合物を含んでなる上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のポリオール。

〔6〕 オキシプロピレン単位と共重合された少なくとも2つの異なるコモノマーが存在する上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のポリオール。

〔7〕 ポリオールが、500Daないし、例えば800Daないし5000Daの当量を有する上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のポリオール。

〔8〕 内側ブロック中の共重合されたコモノマー含量が1.5～20重量%、好ましくは2～15重量%、例えば2～10重量%である上記〔2〕～〔7〕のいずれかに記載のポリオール。

〔9〕 共重合コモノマー含量が1.5～35重量%、例えば1.5～10重量%、好ま

10

20

30

40

50

しくは2～8重量%、具体的には2～7重量%である上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のポリオール。

〔10〕 共重合コモノマー含量が12～35重量%、好ましくは15～30重量%である上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のポリオール。

〔11〕 超臨界フォームテスト(SCF T)で35%未満の沈降を示す上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のポリオール。

〔12〕 不飽和度が0.015 meq/g、例えば0.010 meq/gまたはそれ未満である上記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のポリオール。

〔13〕 DMC触媒以外の触媒が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属酸化物または水酸化物、金属ナフテン酸塩、アンモニアまたは1級、2級または3級アミンからなる群から選択される上記〔2〕～〔12〕のいずれかに記載のキャップポリオール。

10

〔14〕 付加的なオキシエチル化が、少なくとも50重量%、適切には少なくとも70重量%のエチレンオキシドを含んでなる、好ましくは全体がエチレンオキシドからなる、オキシアルキル化混合物によって行われる上記〔3〕～〔13〕のいずれかに記載のキャップポリオール。

〔15〕 ポリオール中の1種またはそれ以上のビニルモノマーをその場で重合することによって調製されるポリマーポリオールを含有する上記〔1〕～〔14〕のいずれかに記載のポリオール。

〔16〕 開始剤が、1.5～8の平均官能価を有する上記〔1〕～〔15〕のいずれかに記載のポリオール。

20

〔17〕 a) 活性化DMC触媒/開始剤混合物を反応器に供給する工程、
b) オキシアルキル化の間のコモノマーの濃度が、全オキシアルキル化の少なくとも95%で0を超えるように、プロピレンオキシドおよび重合可能なコモノマーを含有するオキシアルキル化混合物で該開始剤をポリオキシアルキル化する工程、および
c) 共重合コモノマー含量が少なくとも1.5重量%であるポリオールを回収する工程を含んでなるDMC触媒ポリオールの製造方法。

〔18〕 オキシアルキル化の間、オキシアルキル化混合物中のコモノマー、例えばエチレンオキシドの濃度が、少なくとも0.5重量%のレベルに保持される上記〔17〕に記載の方法。

〔19〕 付加的な開始剤分子を連続的にまたは漸増的に反応器に添加する連続工程である上記〔17〕または〔18〕に記載の方法。

30

〔20〕 付加的な開始剤分子が100 Daまたはそれ未満の当量を有する上記〔19〕に記載の方法。

〔21〕 付加的な開始剤分子が、DMC触媒/開始剤混合物中の開始剤分子と同じ官能価を有する上記〔19〕または〔20〕に記載の方法。

〔22〕 通常の発泡剤、触媒、連鎖延長剤、架橋剤、界面活性剤、添加剤および助剤の存在下で、ジ-またはポリイソシアネートをポリエーテルポリオールと反応させることによるポリウレタンスラブまたは成形フォームの製造方法であって、

該ポリオール成分の少なくとも1部として、上記〔1〕～〔16〕のいずれかに記載の、または上記〔17〕～〔21〕のいずれかに記載の方法によって調製された、加工自由度の向上したDMC触媒ポリオキシポリプロピレンポリオールを選択し、

40

該ポリオールをジ-またはポリイソシアネートと反応させて、ポリウレタンスラブまたは成形フォームを製造する工程を含んでなる方法。

〔23〕 通常の発泡剤、触媒、連鎖延長剤、架橋剤、界面活性剤、添加剤および助剤の存在下で、ジ-またはポリイソシアネートをポリエーテルポリオールと反応させることによるポリウレタンスラブまたは成形フォームの製造方法であって、

改良が、該ポリオール成分の少なくとも1部として、名目上官能価2またはそれ以上およびランダムオキシエチレン含量1.5重量%～10重量%未満を有する加工自由度の向上したDMC触媒分散EOポリオキシポリプロピレンポリオールを選択することを含んでなり、該分散EOポリオキシプロピレンポリオールを調製するのに使用される全DMC触

50

媒オキシアルキル化時間の5重量%未満が、エチレンオキシド不在下で行われることを含んでなる方法。

〔24〕 分散EOポリオキシプロピレンポリオールが、2～8重量%のオキシエチレン含量を有する上記〔23〕に記載の方法。

〔25〕 分散EOポリオキシプロピレンポリオールが、超臨界フォームテストにおいて約25%未満の沈降を示す上記〔23〕に記載の方法。

〔26〕 ポリウレタン成形およびスラブフォーム系で使用される際に、向上した加工自由度を有するDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールを製造する方法であって、

a) 活性化DMC触媒/開始剤混合物を反応器に供給する工程、

b) ポリオールが1.5重量%～10重量%未満のランダムオキシエチレン部分を含有し、DMC触媒オキシアルキル化の間のエチレンオキシドの濃度が全オキシアルキル化の少なくとも95%で0を超えるように、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを含有するアルキレンオキシド混合物によって該開始剤をポリオキシアルキル化する工程、

c) 分散EOポリオキシプロピレンポリオールを回収する工程

を含んでなる方法。

〔27〕 分散EOポリオキシプロピレンポリオールが約35%未満の沈降を示す上記〔26〕に記載の方法。

〔28〕 アルキレンオキシド供給物のエチレンオキシド濃度が、オキシアルキル化の間に0.5重量%またはそれ以上のレベルに保持される上記〔26〕に記載の方法。

〔29〕 分散EOポリオールがポリオキシプロピレンキャップされ、該分散EOポリオールのプロピレンオキシドによるキャップが、DMC触媒の存在下で行われる場合に、該ポリオキシプロピレンキャップが、該分散EOポリオキシアルキレンポリオールの5重量%以下を構成する上記〔26〕に記載の方法。

〔30〕 オキシエチレン部分の重量%が約2重量%～8重量%である上記〔26〕に記載の方法。

〔31〕 オキシエチレン部分の重量%が約2重量%～7重量%である上記〔30〕に記載の方法。

〔32〕 付加的な開始剤分子を連続的または漸増的に反応器に添加する方法が連続工程である上記〔26〕に記載の方法。

〔33〕 付加的な開始剤分子が、100Daまたはそれ未満の当量を有する上記〔32〕の方法。

〔34〕 付加的な開始剤分子が、DMC触媒/開始剤混合物中の開始剤分子と同じ官能価を有する上記〔32〕の方法。

〔35〕 ポリウレタン成形およびスラストックフォーム配合物において広い加工自由度を示すDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールであって、該ポリオールが、2またはそれ以上のオキシアルキル化可能な水素原子を有する開始剤分子またはそれらの混合物のオキシアルキル化によって調製され、エチレンオキシドの濃度が全DMC触媒オキシアルキル化の約5%以下の間で約0であるように、該オキシアルキル化がプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの混合物によって行われ、該ポリオールが、1.5重量%～10重量%未満のオキシエチレン含量を有する、ポリオール。

〔36〕 ポリオールが、約2重量%～8重量%のオキシエチレン含量を有する上記〔35〕に記載のポリオール。

〔37〕 35%またはそれ未満の沈降率を示す上記〔36〕に記載のポリオール。

〔38〕 ポリオールが、0.010meq/gまたはそれ未満の不飽和度を有する上記〔35〕に記載のポリオール。

〔39〕 ポリウレタン成形およびスラストックフォーム配合物において広い加工自由度を示すキャップDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールであって、該ポリオールは

a) エチレンオキシド含量が、オキシアルキル化の少なくとも95%で0を超える、ように、2またはそれ以上のオキシアルキル化可能な水素原子を有する1種またはそれ以上の

10

20

30

40

50

開始剤を、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの混合物によりオキシアルキル化することによって調製された第1コポリマー内側ブロックであって、該第1内側ブロックのオキシエチレン含量は、1.5重量%~約20重量%である、ブロック；ならびに
 b) i) オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分またはそれらの混合物、任意の付加的なC₄~C₁₂置換および非置換アルキレンオキシドまたはオキセタンを有するポリオキシアルキレンブロックであって、プロピレンオキシド、またはエチレンオキシド1.5重量%未満を有するプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのみの混合物が使用される場合、該ポリオキシアルキレンブロックの重合は、DMC触媒以外の触媒の存在下で行われる、ブロック、および

i i) DMC触媒の存在下で重合された実質的にすべてのポリオキシプロピレンブロックであって、該ポリオキシプロピレンブロック i i) は、該キャップDMC触媒ポリオール

10

の5重量%未満を構成する、ブロック
 からなる群から選択される少なくとも1つの第2外側ブロック
 を有する、キャップポリオール。

[40] 外側ポリオキシアルキレンブロックが、キャップ作用触媒の存在下で、エチレンオキシドを第1内側ブロックに重合することによって調製されるポリオキシエチレンブロックである上記[39]に記載のキャップポリオール。

[41] 第1内側ブロックが、2重量%~約15重量%のオキシエチレン部分を有する上記[39]に記載のキャップポリオール。

[42] 第1内側ブロックは、2重量%~約10重量%のオキシエチレン部分を有する上記[39]に記載のキャップポリオール。

20

[43] 外側ブロックの製造の間に使用される触媒が、1種またはそれ以上のアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属酸化物または水酸化物、金属ナフテン酸塩、アンモニア、または有機アミンを含んでなる上記[39]に記載のキャップポリオール。

[44] 超臨界フォームテストにおいて約35%未満の沈降率を示す上記[39]に記載のキャップDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオール。

[45] 広い加工自由度を有する高弾性の成形フォームの製造に適しているDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールであって、オキシアルキル化混合物のエチレンオキシド含量が、全DMC触媒オキシアルキル化の少なくとも95%で0を超えるように、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを含有するオキシアルキル化混合物によって、1.5

30

またはそれ以上の平均官能価を有する1種またはそれ以上の開始剤分子をDMC触媒オキシアルキル化することを含んでなり、該ポリオールは、12重量%~約35重量%の合計オキシエチレン含量を有し、約800Da~約5000Daの当量を有する、ポリオール。

[46] 合計オキシエチレン含量が、約15重量%~約35重量%である上記[45]に記載のポリオール。

[47] オキシアルキル化混合物が、すべての時に少なくとも1重量%のエチレンオキシドを有する上記[45]に記載のポリオール。

[48] 非DMC触媒の存在下でさらにオキシアルキル化することによって調製されるキャップ部分をさらに含んでなる上記[45]に記載のポリオール。

40

[49] 付加的なオキシアルキル化を、50重量%またはそれ以上のエチレンオキシドを含有する混合物で行う上記[48]に記載のポリオール。

[50] 付加的なオキシアルキル化を、少なくとも70重量%のエチレンオキシドを含有する混合物で行う上記[48]に記載のポリオール。

[51] 付加的なオキシアルキル化を、エチレンオキシドで行う上記[48]に記載の方法。

[52] スラブまたは成形ポリウレタンフォーム系に使用した際に良好な加工自由度を有するDMC触媒ポリオキシプロピレンポリオールであって、ポリオールが、プロピレンオキシドおよび有効量の安定化変性用モノマーを含有するオキシアルキル化混合物で出発物質分子をオキシアルキル化することによって調製されるDMC触媒オキシアルキル化

50

生成物を含んでなり、該ポリオールが、約 0.015 meq/g 未満の固有不飽和度、約 1.5 ~ 約 8 の平均官能価および約 800 Da ~ 約 5000 Da の当量を有する、ポリオール。

〔53〕 超臨界フォームテストにおいて 35% 未満の沈降率を示す上記〔52〕に記載の DMC 触媒ポリオキシプロピレンポリオール。

〔54〕 安定化変性用モノマーが、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、オキセタン、メチルオキセタン、カプロラクトン、無水マレイン酸、無水フタル酸、C₅₋₂₀-オレフィンオキシドおよびハロゲン化アルキレンオキシドからなる群から選択される上記〔52〕に記載のポリオール。

〔55〕 約 1.5 重量% ~ 約 35 重量% の量でターモノマーとしてエチレンオキシドをさらに含有する上記〔51〕に記載のポリオール。

〔56〕 エチレンオキシドまたは安定化変性用モノマーの少なくとも 1 つがオキシアルキル化の少なくとも 95% の間存在する上記〔52〕に記載のポリオール。

〔57〕 ポリウレタンスラブおよび成形フォームにおける過度なフォーム安定化またはフォームのつぶれに寄与しない DMC 触媒ベースポリオール含有ポリマーポリオールであって、該ポリマーポリオールが、約 1.5 ~ 約 8 の平均官能価を有する出発物質分子を、安定化変性に有効な量のエチレンオキシド、安定化変性用モノマーまたはエチレンオキシドと安定化変性用モノマーの混合物を含有するプロピレンオキシド混合物によりオキシアルキル化することによって製造された DMC 触媒オキシアルキル化生成物を有するベースポリオールとその場で 1 種またはそれ以上のビニルモノマーと重合して調製され、該安定化変性量が少なくともオキシアルキル化の少なくとも 95% の間存在し、該ベースポリオールが、約 0.015 meq/g 未満の固有不飽和度および約 800 Da ~ 約 5000 Da の当量を有する、ポリマーポリオール。

〔58〕 ベースポリオールが、約 1.5 重量% ~ 約 35 重量% のオキシエチレン含量を有する上記〔57〕に記載のポリマーポリオール。

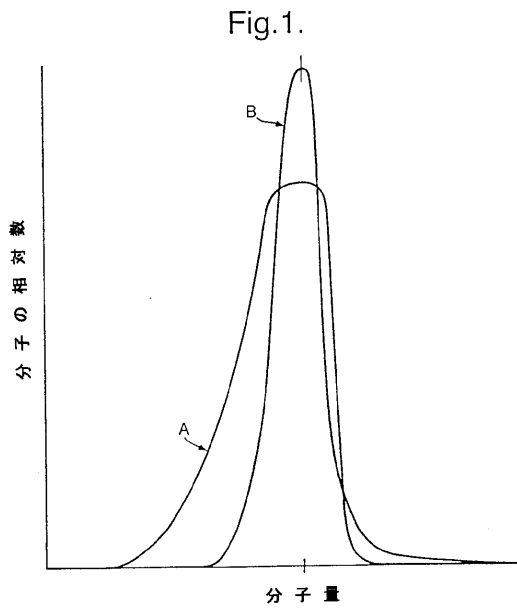
〔59〕 広い加工自由度を有する DMC 触媒ポリエーテルポリオールであって、該ポリオールが、2 ~ 約 8 のオキシアルキル化可能な水素原子を有する 1 種またはそれ以上の開始剤分子を、平均 1.5 重量% またはそれ以上のエチレンオキシドを有するプロピレンオキシドの混合物によって、該 DMC 触媒ポリオキシプロピル化生成物の 5 重量% 以下が、プロピレンオキシドの混合物のエチレンオキシドの含量が約 0 である間に調製されるように、オキシプロピル化することによって製造されたポリオキシエチレンキャップ DMC 触媒ポリオキシプロピル化生成物を含んでなり、該ポリオキシエチレンキャップは、非 DMC ポリオキシアルキル化触媒の存在下で、エチレンオキシドによって該 DMC 触媒ポリオキシプロピル化生成物を、約 500 Da ~ 約 5000 Da の当量および 40 mol% を超える第 1 級ヒドロキシル含量まで、さらにオキシエチル化することによって製造される、ポリエーテルポリオール。

〔60〕 オキシプロピレン単位およびランダムに共重合されたモノマー単位を有する DMC 触媒ポリオールの、ポリウレタンスラブまたは成形フォームの製造における使用。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 従来の塩基触媒ポリオール（曲線 A）と DMC 触媒ポリオール（曲線 B）の仮説分子量分布カーブを示す。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 アンドリュー・エム・トンプソン
アメリカ合衆国19380ペンシルベニア州ウエスト・チェスター、ウィンドミア・ロード1525番
- (72)発明者 ボルフガング・シュミット
アメリカ合衆国19380ペンシルベニア州ウエスト・チェスター、レックストン・ドライブ718番
- (72)発明者 ドナルド・エフ・ローア
アメリカ合衆国25213ウエストバージニア州ウィンフィールド、オリンピア・フィールズ5番
- (72)発明者 ジャック・アール・リース・ザ・セカンド
アメリカ合衆国25313ウエストバージニア州クロス・レインズ、ドク・ベイリー・ロード5410番
- (72)発明者 マーク・アール・キンケラール
アメリカ合衆国19343ペンシルベニア州グレンムーア、ショーン・レイン60番
- (72)発明者 ダニエル・フリッチ
アメリカ合衆国25313ウエストバージニア州クロス・レインズ、メルウッド・ドライブ5328番
- (72)発明者 トーマス・ビー・ファレル
アメリカ合衆国19707デラウェア州ホッケシン、ヘザー・コート1番
- (72)発明者 チュウ・ヤン・チャン
アメリカ合衆国19803デラウェア州ウィルミントン、アッシュフォード・ロード709番
- (72)発明者 ロバート・ダブリュー・ベイズナー
アメリカ合衆国25314ウエストバージニア州チャールストン、ノッティンガム・ロード1377番

審査官 佐藤 玲奈

- (56)参考文献 特開平09-003183(JP,A)
国際公開第97/027236(WO,A1)
国際公開第97/026146(WO,A1)
国際公開第97/020875(WO,A1)
特表2000-517347(JP,A)
特表2000-501753(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 67/04
C08G 18/48
C08G 101/00