

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4297791号  
(P4297791)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G</b> 18/00	(2006.01)	CO8G	18/00 L
CO9K 21/14	(2006.01)	CO9K	21/14
CO8G 101/00	(2006.01)	CO8G	101:00

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-587872 (P2003-587872)	(73) 特許権者	506390498
(86) (22) 出願日	平成15年4月1日(2003.4.1)		モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
(65) 公表番号	特表2005-523965 (P2005-523965A)		アメリカ合衆国 コネチカット州 ウィルトン ダンバリーロード 187
(43) 公表日	平成17年8月11日(2005.8.11)	(74) 代理人	100116872
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/011257		弁理士 藤田 和子
(87) 国際公開番号	W02003/091320	(72) 発明者	ヒルカー, ブライアン・エル
(87) 国際公開日	平成15年11月6日(2003.11.6)		アメリカ合衆国、25213、ウェストバージニア州、ウィンフィールド、ウィンドソング・エーカーズ、2番
審査請求日	平成18年3月30日(2006.3.30)	(72) 発明者	ローラー, リー・エフ
(31) 優先権主張番号	10/133,266		アメリカ合衆国、25302、ウェストバージニア州、チャールストン、エッジウッド・ドライブ、822番
(32) 優先日	平成14年4月26日(2002.4.26)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 不活性ガス発泡ポリウレタンフォームに使用する防火性シリコーン界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタンフォームの製造法であって、

A) 以下の成分(1)~(5)を含んでなる混合物を調製する工程:

- (1) 1分子当たり平均2個を超える水酸基を含むポリエーテルポリオール、
- (2) 有機ポリイソシアネート、
- (3) ポリウレタンフォーム生産用の少なくとも1種の触媒、
- (4) 水、及び
- (5) 界面活性剤;

ただし、該界面活性剤は、式:



[ただし、式中、Mは(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>-である;

Dは-O<sub>1/2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>-である;

Dは-O<sub>1/2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)R-O<sub>1/2</sub>-である;及び

Rが2つの異なるアセトキシキャップを有するポリエーテルを含んでなり、そのエチレンオキシド含量75重量%の分枝が0モル%であり、標的平均分子量が21,000ダルトン未満である]

で示され、

xは40~150であり、;

yは5~40である。

x / y 10 ;

ただし、界面活性剤構造の総エチレンオキシド含量は37重量%未満であるものとする；及び

B) ポリウレタンフォームを加圧不活性ガスにて発泡させる工程；を含む方法。

【請求項2】

該不活性ガスが二酸化炭素である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は不活性ガス発泡ポリウレタンフォームに使用するシリコーン界面活性剤に関する。より詳しくは、本発明は難燃性(FR)発泡体組成用に使用するための難燃特性を有するように好適に設計し、ポリアルキレンオキシドポリエーテルペンダント基の結合したジメチルシロキサンを主鎖とするシリコーン界面活性剤に関する。

10

【背景技術】

【0002】

歴史的に、多くの等級のポリウレタンフォームは、クロロフルオロ炭素(CFC)に基づく発泡剤により発泡させて、発泡密度を減少させ、発泡硬度を制御し、また発泡体を冷却して変色、分解、及びたまたま起こり得る発泡体の発火の問題を最少としてきた。ある種のCFCと関連してオゾン消耗に関する全世界的な問題が、モントリオール議定書となり、CFC使用の段階的廃止につながっている。

20

【0003】

その結果、ポリウレタンフォーム産業では、代わり得る発泡剤(ABA)を使用して同じ等級品質の発泡体を生産しようと試みている。多くの異なるABA、例えば、HFC-141b、HFC-134a、HFC-22、炭酸アルキル類、及びペンタンなどが評価されている。柔軟性スラブストック発泡体においては、特に、他の方法、例えば、アセトン、塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロエタン、及びペンタンの使用がABAとして採用されている。これらの方法は機能的である一方で、引火性、揮発性有機化合物(VOC)の制限、及び毒性(塩素化炭素について)などの問題を抱えている。

【0004】

極最近、柔軟性のあるポリウレタンフォーム用の発泡剤の一部として補足的に不活性ガス、例えば、CO<sub>2</sub>などを加えて使用する技法が開発されており、欧州特許公開0645226A2号公報(米国特許第5,620,710;5,629,027;及び5,639,483;及び再発行特許第37,012;37,075;及び37,115号公報も参照);米国特許第6,005,014号公報;米国特許第6,147,133号公報;及び米国特許第6,326,413号公報に記載されている。本技法は以下本明細書において“溶解ガス技法”という。補助ガスは発泡剤として系に加え、イソシアネートと水との反応で生成するCO<sub>2</sub>と共に使用する。より詳しくは、これらの特許ではポリマー発泡体の連続的製造法とシステムを開示している。低沸点発泡剤を含んでなる反応性の化学成分と添加物を加圧下に混合する;次いで、様々な仕様の、減圧帯をもつ圧力均等化泡立て装置に混合物を送り込み、化学反応が始まるまでに混合物を泡立て、次いでその泡を移動する基板上に放出する。

30

40

【0005】

米国特許第4,814,409及び4,855,329号公報は、ある種のポリシロキサン-ポリオキシアルキレン組成及びポリエーテルポリウレタンフォーム製造における安定剤としての該組成の使用について記載している。これらの組成はポリシロキサンのケイ素原子からのペンダントとして少なくとも2つの型のポリオキシアルキレンポリマーの置換したポリシロキサン鎖を有する。これら組成の特徴はポリオキシアルキレンポリマーを特定して選択したことである。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリマーペンダントは少なくとも3種の異なるポリオキシアルキレンポリマーとして提供される。これらのポリオキシアルキレンポリマーの一つはオキシプロピレン単位のみから構成される。このポリ

50

オキシプロピレンは結合と末端キャップを除き、平均分子量約130～約1200を有する。その他のポリオキシアルキレンポリマーはオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の両方から構成される。これらの文献は、未修飾ポリジメチルシロキサン基と分枝シロキサン基との比の低いシリコーン界面活性剤が耐火性発泡剤の適用に好ましいことを教示している。この教示はワイアーら(Weier et al. in Proceedings of the Polyurethane 1994 Conference, 202(1994))がさらに確かなものとしている。

【0006】

米国特許第5,145,879号公報は、シロキサン主鎖及び高ならびに低原子質量のオキシアルキレンペンダント基の混合物を有するシリコーン界面活性剤を開示しているが、これらのポリエーテルペンダントはそれぞれ平均原子質量1500～6000及び300～750を有する。該界面活性剤はポリウレタンフォーム組成中で作用して、ある範囲の界面活性剤濃度を保つ安定な発泡体を提供するとともに、なお比較的一定の通気性をもつ製品発泡体を生成する。ここでさらに開示されているものとしては、該界面活性剤を含むポリウレタンフォーム組成、該界面活性剤を使用するポリウレタンフォームの作製方法、及び該方法により作製されたポリウレタンフォームである。

10

【0007】

米国特許第5,525,640号公報は、柔軟性ポリウレタンフォームに補助発泡剤として不活性ガスを使用すると、かかる発泡体に使用するシリコーン界面活性剤の組成に予期せざる要件を付し、添加不活性ガスを発泡剤として使用した場合には、ポリオキシアルキレン-ポリシロキサンコポリマー中に約37%を超えるエチルンオキシドを含む代表的なシリコーンポリアルキレンオキシド・ポリエーテルコポリマー櫛型界面活性剤が多数のセルをもたらす、と開示している。

20

【0008】

米国特許第5,789,454号公報は、柔軟性ポリウレタンフォームの製造において、シリコーン界面活性剤安定剤と第二シリコーン化合物の存在下に、補助発泡剤として不活性ガスを使用する方法を開示している。この開示方法はかかる方法により作製された発泡体により良好な安定性を与える。さらに開示していることは、かかる混合物を含有する発泡体の構築である。

【0009】

前記の開示事項は参照によりその全文を本明細書の一部とする。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

これまで、通常のスラブストック発泡体の調製に現在使用されているシリコーン界面活性剤はすべて溶解ガス技法発泡体の安定化に十分に機能しているものと期待されていた。従って、すべて不活性ガス発泡により調製された発泡体のセル構造は微細なものとされていた。米国特許第5,525,640及び5,789,454号公報は、特定分類の界面活性剤構造が溶解ガス技法の発泡体形成により適していると教示している。

【0011】

今回発見されたことは、他の特定分類のシリコーン界面活性剤が、良好な乃至卓越したバルク発泡体の安定性と微細なセル構造を有する単一な低密度溶解ガス技法発泡体を生じる上で、特に、低レベルで界面活性剤を使用した場合に、有効なことである。低レベルでの界面活性剤の使用は経済的に望ましいことではあるが、現行の発泡体プロセッシングの問題を誇張あるいは強調することになるのは分かっている。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は一定の低乃至中程度分子量(以下、“MW”)の界面活性剤を目的とするものであり、該界面活性剤は高エチレンオキシド(“EO”)含量の分枝をもたない櫛型FRシリコーンコポリマーであって、他の界面活性剤成分と比べて改善された軟度を有する溶

50

解ガス技法の発泡体を生じる。

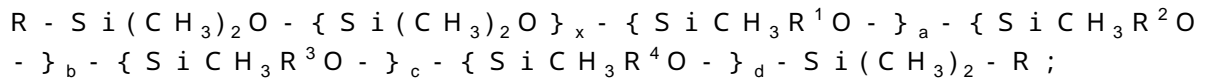
【0013】

より詳しくは、本発明はポリウレタンフォームの製造法であって、

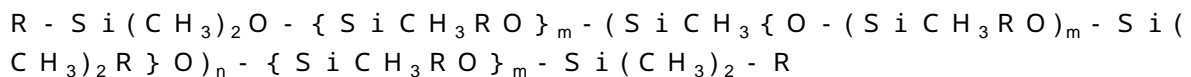
A) 以下の成分(1)～(5)を含んでなる混合物を調製する工程：

- (1) 1分子当たり平均2個を超える水酸基を含むポリエーテルポリオール、
- (2) 有機ポリイソシアネート、
- (3) ポリウレタンフォーム生産用の少なくとも1種の触媒、
- (4) 水、及び
- (5) 界面活性剤；

ただし、該界面活性剤は、式：

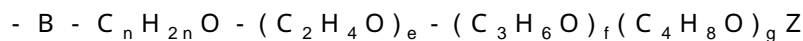


又は、式：



[ただし、式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>は、式：



で示されるポリアルキレンオキシドポリエーテルであり；

R<sup>1</sup>は混合平均分子量が約3000～約6000グラム/モルの範囲であり、エチレンオキシドはポリエーテルのアルキレンオキシド含量の約20～約60重量%である；

R<sup>2</sup>は混合平均分子量が約800～約2900の範囲であり、エチレンオキシドはポリエーテルのアルキレンオキシド含量の約20～約60重量%である；

R<sup>3</sup>は混合平均分子量が約130～約800グラム/モルの範囲であり、エチレンオキシドはポリエーテルのアルキレンオキシド含量の0～約75重量%である；

R<sup>4</sup>は置換又は非置換C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>のアルキル、アルカリール、又はアリール基である；

Bはヒドロシリル化を受け得る部分から誘導される；

Zは水素、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル又はアラルキル部分、-C(O)Z<sup>1</sup>、-C(O)OZ<sup>1</sup>、及び-C(O)NHZ<sup>1</sup>からなる群から選択される；ただし、Z<sup>1</sup>はモノ官能性C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル又はアリール部分を表す；

Rは各々独立にR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>からなる群から選択される；

xは40～150である；

yは5～40であり、a+b+c+dに等しい(ただし、b又はcは両方ではなくいずれかが0である；d/(a+b+c)=0～1であり、a+b>0である)；

x/y 10；m=10～100；n 4；及び

e、f、及びgは該ポリエーテルが必要とする分子量により定義される]

で示されるシリコン/ポリエーテル組成を含んでなる；ただし、界面活性剤構造の総エチレンオキシド含量は37重量%未満であるものとする；及び

B) ポリウレタンフォームを加圧不活性ガスにて発泡させる工程；

を含む方法を目的とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

上記のごとく、本発明は櫛型シリコンコポリマー、好ましくは櫛型FRシリコンコポリマーであるある一定の低度乃至中度のMW界面活性剤を目的とし、該コポリマーは高EO含量の分枝を有さず、他の界面活性剤組成と比べて改善された軟度を有する溶解ガス技法の発泡体を生じる。

【0015】

上記の界面活性剤組成は、これらの安定化FR界面活性剤を比較的低レベルで使用して発泡体を生成させた時に最も大きな差異を示した。具体的には、かかるシリコン組成から調製した溶解ガス技法の発泡体は、低レベルの界面活性剤を使用した場合でも、良好な

10

20

30

40

50

乃至卓越したバルク発泡体の安定性と微細なセル構造を同時に有する。

【0016】

バルク発泡体の安定性は、発泡体プロセッシングに際して、製造した発泡体物品の断面について、所望の発泡体産物の軟度 - 密度、IFD（押込力たわみ、発泡体硬度 / 柔らかさの測定値）、密度勾配、IFD勾配、気流などを確保するために必要である。微細なセル構造の発泡体は発泡体の顧客が強く望むところであり、顧客はこの性質を発泡体の品質の度合い、すなわち、界面活性剤の品質 / 適合性と見なす。

【0017】

溶解ガス技法により製造された発泡体における本発明のシリコンコポリマーの優れた性能についての知見は、特に予期せざるものであったが、その理由は高いEO含量のシリコンコポリマーが、EOが100重量%である分枝に基づくものも含め、最も多様な通常の発泡による、すなわち、不活性ガスを加えないウレタン発泡体において、極めてよく機能するからである。かかる発泡体は商業用の柔軟性発泡体マーケットにおいて共通して製造されるので、これらの界面活性剤組成もまたすべての不活性ガス吹き込み発泡体において十分に機能するであろうと信じられていた。

10

【0018】

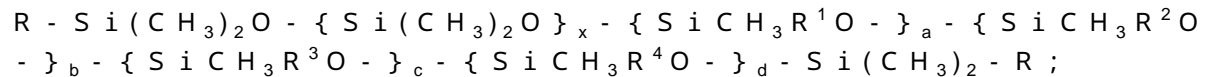
界面活性剤構造

本発明のシリコン界面活性剤はジメチルシロキサンを主鎖として、これにポリアルキレンオキシドポリエーテルペンダント基が付着したものの、すなわち、“櫛型コポリマー”である。これらのコポリマーにおけるSi - C結合は加水分解に安定であり、これら界面活性剤の多くが水・アミンの予混体において使用可能であり、難燃性発泡体組成に使用するために難燃性を示すように好適に設計される。

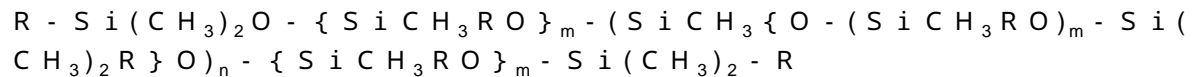
20

【0019】

本発明実施に際し使用される界面活性剤はシリコン / ポリエーテル組成であって、以下の一般化した平均式：



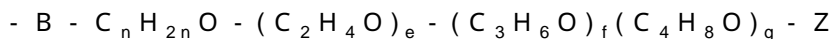
又は、



30

[ただし、式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>は、式：



で示されるポリアルキレンオキシドポリエーテルであり；

R<sup>1</sup>は混合平均分子量（“BAMW”、1種以上の別個の異なる成分の混合物の数モル平均分子量）が約3000～約6000グラム / モルの範囲であり、エチレンオキシドはポリエーテルのアルキレンオキシド含量の約20～約60重量%である；

R<sup>2</sup>はBAMWが約800～約2900の範囲であり、エチレンオキシドはポリエーテルのアルキレンオキシド含量の約20～約60重量%である；

R<sup>3</sup>はBAMWが約130～約800グラム / モルの範囲であり、エチレンオキシドはポリエーテルのアルキレンオキシド含量の0～約75重量%である；

40

R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>の置換又は非置換アルキル、アルカール、又はアリール基である；

Bはヒドロシル化を受け得る部分から誘導される；

Zは水素、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル又はアラキル部分、-C(O)Z<sup>1</sup>、-C(O)OZ<sup>1</sup>、及び-C(O)NHZ<sup>1</sup>からなる群から選択される；ただし、Z<sup>1</sup>はモノ官能性C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル又はアリール部分を表す；

Rは各々独立にR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>からなる群から選択される；

xは40～150である；

yは5～40であり、a + b + c + dに等しい（ただし、b又はcは両方ではなくいずれかが0である；d / (a + b + c) = 0～1であり、a + b > 0である）；

50

$x / y = 10$ ;  $m = 10 \sim 100$ ;  $n = 4$ ; 及び

e、f、及びgは該ポリエーテルが必要とする分子量により定義される]の一つを有する;ただし、界面活性剤構造の総エチレンオキシド含量は37重量%未満であるものとする。

【0020】

R<sup>1</sup>部分は、好ましくは約35~約55重量%の範囲のEOであり、より好ましくは約40%のEOである。かかる部分は3500ダルトンを超えるBAMW、より好ましくは4000ダルトンを超えるBAMWを有することが好ましい。R<sup>2</sup>部分もまた好ましくは約35~約55重量%の範囲のEOであり、より好ましくは約40%のEOである。好ましくは、かかる部分は約1100~約2300ダルトンの範囲のBAMW、より好ましくは、約1400~約1600ダルトンの範囲のBAMWを有する。R<sup>3</sup>部分は0から約50重量%までのEO範囲、好ましくは、0~40%のEO範囲である。これらの部分は、それらが存在する場合、約300~約750ダルトンの範囲のBAMWを有する。

10

【0021】

また、それぞれの基とは異なる1個を超えるポリエーテルが存在してもよい。例えば、コポリマーは、(a)分子量及び/又はEO-含量の異なる2種のR<sup>1</sup>型ポリエーテル、例えば、MW4000のEOを55%とMW5500のEOを44%含むポリエーテル、及び(b)R<sup>2</sup>型ポリエーテルを含んでいてもよい。さらに、ポリエーテル主鎖中のプロピレンオキシドの代わりにブチレンオキシドに置換えてもよい。ポリエーテル部分は直鎖状でも分枝状でもよく、またどのような数の炭素原子も含むことができる。

20

【0022】

アルキルペンダント基、R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>の置換又は非置換アルキル基、アリール基、又はアルカリール基である。Zは好ましくは-C(O)CH<sub>3</sub>又はCH<sub>3</sub>である。Bは好ましくはアリル誘導体、例えば、プロピル、又はメタリル誘導体、例えば、イソブチルである。

【0023】

これらコポリマー組成は最適なFR性能のために、約10未満又は10に等しいx/y比を有する。米国特許第4,814,409号公報参照。

【0024】

コポリマー組成は低度乃至中度の値の平均標的MW、例えば、約21,000ダルトン未満の組成が好ましい。平均標的MWはシリコーンポリエーテルブロックコポリマー構造からなる構築ブロックの単純な合計として計算する。具体的には、この値は平均シリコーン主鎖MWと、平均鎖当たりの平均分岐点数をもつペンダント基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の組合せBAMWの積との合計である。これらコポリマーの工業的合成に必要なペンダント基のモル過剰量又はシリコーン主鎖に対するユニークペンダント組成付加の示差率は平均標的MWの単純計算においては無視する。

30

【0025】

一例として、組合せペンダントBAMW2,000ダルトンをもつ鎖当たり平均8個のペンダントを有するMW平均6,000ダルトンのシリコーン主鎖から構成されるシリコーン界面活性剤の平均標的MWは、22,000ダルトン、すなわち、6,000+(8×2,000)である。

40

【0026】

このタイプのコポリマーの調製については、米国特許第4,814,409及び5,145,879号公報(これらを参照により本明細書の一部とする)に開示されている。

【0027】

ポリウレタンフォーム

本発明実施に際し採用される界面活性剤は、溶解ガス技法での吹きつけによる発泡体の調製に使用する。所定の発泡体は通常最小限でも、(a)1分子当たり平均2個を超える水酸基を含むポリエーテルポリオール;(b)有機ポリイソシアネート;(c)ポリウレタンフォーム製造用の少なくとも1種の触媒;(d)水;(e)上記定義の界面活性剤;及び(f)不活性ガスから構成される。これらの物質はすべて技術上既知である;米国特

50

許第4, 814, 409及び4, 855, 329号公報(これらを参照により本明細書の一部とする)参照。

【0028】

該ポリオールは1分子当たり平均数少なくともわずかに2個を超える水酸基、典型的には約2.1~約3.5個の水酸基を有する。有機ポリイソシアネートは少なくとも2種のイソシアン酸エステル基、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)を含み、発泡体指数は一般に60~130である。触媒は通常アミン、例えば、トリエチレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、又はその混合物、及びある種の金属触媒、例えば、スズの有機誘導体、特にオクタン酸又はラウリン酸のスズ化合物などである。その他の添加物をポリウレタンフォームに加え、該発泡体に特別の性質を賦与することもできる；添加物は、限定されるものではないが、着色剤、難燃剤、及びゲオライト(GEOLITE)(登録商標)モディファイヤー発泡体添加剤(OSiスペシャリティズ(株))；グリニッジ、コネチカット、から入手可)などである。

10

【0029】

不活性ガスは発泡体の製剤形態に昇圧下に可溶ではあるが、大気圧下では溶液から出てくるガス、すなわち、吹き出るガスである。かかるガスの一例はCO<sub>2</sub>であるが、窒素、空気、又はその他の一般的ガス、例えば、メタン、エタンなどの炭化水素ガスも使用し得る。

【0030】

界面活性剤は上記のタイプのものであるべきで、また全反応混合物の約0.05~約5.0重量%、好ましくは約0.8~2.0重量%存在すべきである。この重量パーセントはブロックコポリマー種を含むのみで、過剰のポリエーテル及び/又は界面活性剤の希釈剤又は担体は含まない。希釈剤又は担体は正確な計量の目的に、及び/又は界面活性剤の粘稠性低下のために使用し得る。

20

【0031】

該発泡体を製造するには各成分を混合し、高圧下、すなわち、少なくとも大気圧よりも高い圧力下に置き、結果として不活性ガスが発泡混合物に溶解するようにする。次いで、この混合物の制御圧を減じて、ガスを発生させ、発泡システムの核生成部位で泡を形成させ、発泡剤として作用させる。これにより密度の低下した発泡体が生成する。本工程とそれに要する装置のより完全な記載については、欧州特許公開第0645226A2号公報又はその同等の出願、例えば、米国特許第5,665,287号公報；ならびに米国特許第6,005,014号公報；米国特許第6,147,133号公報；及び米国特許第6,326,413号公報参照；これらはすべて参照により本明細書の一部とする。

30

【0032】

発泡体セル構造は一般に均一かつ微細であり、バルク発泡体の安定性は、溶解ガス技法の発泡体をここに特定した界面活性剤組成で調製した場合、良好乃至優秀である；一方、比較としてのより高い平均標的MW界面活性剤組成及び/又は高EO含量の分枝をもつものは、粗いセル構造を有するか、及び/又はバルク発泡体の安定性の低下した発泡体を生じる。微細セル構造はより小さなセルをもつもの、すなわちcm当たりより多くのセルをもつもの(かかる発泡体が最も望ましい)として強く望まれる。具体的には、センチメートル当たり7個を超えるセル数が通常望ましく、センチメートル当たり14~16個を超えるセル数が好ましい。

40

【0033】

本発明により製造されるポリウレタンフォームは、通常のポリエーテルポリウレタンフォームと同じ分野で使用することができる。例えば、本発明の発泡体は繊維製品裏打ち、クッション、マットレス、詰め物、カーペット下地、包装品、ガスケット、シーラー、断熱材などの製造に有利に使用することができる。

【0034】

本発明の利点及び重要な特徴は以下の実施例からより明瞭となる。

【実施例】

50

## 【 0 0 3 5 】

## 実施例 1 ~ 6

数種の界面活性剤組成について試験し、それらがすべてのCO<sub>2</sub>吹込みポリウレタンフォームに適用し得るかどうか判定した。これらの実験はCO<sub>2</sub>を補助発泡剤として利用し得るシステムを備えた実験室発泡ライン（ビームック（Beamch）パイロット連続CO<sub>2</sub>装置）にて実施した。利用したシステムは米国特許第6,005,014号公報及び米国特許第6,326,413号公報に記載のものと同様であった。検討した発泡体は通常の製剤形態のものを使用し、以下の表1に示すとおりである。

## 【 0 0 3 6 】

## 【表1】

表1

表1 製剤形態	
成分	量（重量部）
ポリオール1	100
水	4.8
CO <sub>2</sub>	3.0
触媒1	~0.18
触媒2	~0.25
シリコーン界面活性剤	変化あり
トルエン・ジシアネート	(115指標)

## 【 0 0 3 7 】

この製剤形態にて使用される化学物質は以下の通りであった。

## 【 0 0 3 8 】

ポリオール1はMW3000ダルトン、名目上三官能性スラブストックポリオール、OH数約56個；

触媒1はオクタン酸第一スズ；

触媒2はOsispescharityzがニアックス（NIAX）触媒A-133として販売するアミン触媒。

## 【 0 0 3 9 】

典型的な機器条件は、高圧混合、混合熱圧150~250psi、及び泡設定圧100~200psiとし、幅約36インチ、長さ約15フィート、高さ約25インチの典型的なパンを生成させる。

## 【 0 0 4 0 】

これらの実験で使用する界面活性剤は以下の通りのものであった：

Mは(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>-である；

Dは-O<sub>1/2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>-である；

Dは-O<sub>1/2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)R-O<sub>1/2</sub>-である；及び

RはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又はR<sup>3</sup>である。

## 【 0 0 4 1 】

界面活性剤 # 1 = MD<sub>x</sub>D<sub>y</sub>M

ただし、Rは、エチレンオキシド含量75重量%の分枝が0モル%及び標的平均MW約17,500ダルトンである2つの異なるメチルキャップポリエーテルから構成される。これは上記定義のFR界面活性剤ではない。

## 【 0 0 4 2 】

界面活性剤 # 2 = MD<sub>x</sub>D<sub>y</sub>M

ただし、Rは、EO含量が75重量%である分枝約80モル%、及び標的平均MW約14,500ダルトンを有する2つの異なるアセトキシキャップポリエーテルから構成される。これは上記定義のFR界面活性剤である。

## 【 0 0 4 3 】

界面活性剤 # 3 =  $MD_x D_y M$

ただし、R は、EO 含量が 75 重量%である分枝約 40 モル%、及び標的平均 MW 約 16,700 ダルトンを有する 3 種の異なるアセトキシキャップポリエーテルから構成される。ポリエーテル a 及びポリエーテル b を混ぜ合わせ、次いで、ポリエーテル c と (ポリエーテル a + ポリエーテル b) / ポリエーテル c の比 1.6 で組合わせる。これは上記定義の FR 界面活性剤である。

## 【 0 0 4 4 】

界面活性剤 # 4 =  $MD_x D_y M$

ただし、R は、EO 含量が 75 重量%である分枝約 60 モル%、及び標的平均 MW 約 14,600 ダルトンを有する 3 種の異なるメチルキャップポリエーテルから構成される。ポリエーテル a 及びポリエーテル b を混ぜ合わせ、次いで、ポリエーテル c と (ポリエーテル a + ポリエーテル b) / ポリエーテル c の比 1.05 で組合わせる。これは上記定義の FR 界面活性剤である。

10

## 【 0 0 4 5 】

界面活性剤 # 5 =  $MD_x D_y M$

ただし、R は、EO 含量が 75 重量%である分枝約 0 モル%、及び標的平均 MW 約 21,200 ダルトンを有する 2 つの異なるアセトキシキャップポリエーテルから構成される。これは上記定義の FR 界面活性剤である。

## 【 0 0 4 6 】

界面活性剤 # 6 =  $MD_x D_y M$

ただし、R は、EO 含量が 75 重量%である分枝約 0 モル%、及び標的平均 MW 約 17,400 ダルトンを有する 2 つの異なるアセトキシキャップポリエーテルから構成される。これは上記定義の FR 界面活性剤である。

20

## 【 0 0 4 7 】

これらの実験はほぼ同等の気流性質を有する発泡体について臨界プロセッシング特性を直接比較するように設計した。具体的には、すべての発泡体は NOPCO 通気性装置によるポリウレタンフォーム工業の標準測定値、気流中 NOPCO 単位を約 3 ~ 5 とした (背部圧を水圧 0.5 インチに調整し、1 分当たりの標準立方フィートでの気流を読み取る)。これらの発泡体は実質的に同一の化学的製剤形態 (表 1) を用いる実験室用発泡ラインにより製造し、機械的発泡条件は実験間で界面活性剤組成を互いに置き換えることで基本的に異なるものとした。一部の界面活性剤については、有効な発泡体特性比較のための同等の気流発泡体を生成させるために、わずかな触媒の調整 (相対的重量の変化) が上記の製剤形態に必要であった。得られた発泡体は、以下の定義に従い、相対的バルク発泡体の安定性と相対的セル構造の性質について評価した。これらの結果を表 2 に示す。これらの発泡体は中レベルのシリコーン界面活性剤 (0.55 ~ 0.80 pphp、ポリオール 100 重量部当たりの重量部) を使用して調製したものであり、過剰のポリエーテル又は希釈剤は含まない。

30

## 【 0 0 4 8 】

バルク発泡体における界面活性剤平均標的分子量と高エチレンオキシド含量分枝の影響							
実施例	界面活性剤	平均標的MW 計算値	安定性とセル構造の性質		セル構造 格付け*	FR 界面活性体***	注釈
			分枝モル% $\geq 7.5\%$ EO	バルク発泡体 安定性*			
1	# 1	17, 500	0	良好	微細	N	非FR
2	# 2	14, 500	80	きわめて良好	非常に粗い	Y	高EO分枝 >37%EO
3	# 3	16, 700	40	良好	粗い	Y	高EO分枝
4	# 4	14, 600	60	不良	粗い/中程度	Y	高EO分枝
5	# 5	21, 200	0	良好	中程度	Y	高MW
6	# 6	17, 400	0	良好	微細/非常に微細	Y	最好適

\*相対的発泡体安定性の格付け“きわめて良好”は、バルク発泡体の沈降が平均約5%未満に等しいこと（発泡体注入2～3分後に測定した最終バンの高さに対するプロセッシング中の最大バン高さから失われた高さの百分比）であり、一方、“不良”の格付けは沈降が平均約15%を超えることと同等である。他の規定はこれらの2つの極端な状態の間に入る。

\*\*相対的セル構造の尺度は、平均約7セル/cm未満の“非常に粗い”から、平均約16～18セル/cmを超え、平均約10未満の“非常に微細”までとする。他の規定はこれら2つの極端な状態の間に入る。

\*\*\*FRの定義は標的組成x/y比が約10未満または10に等しいことと関連する。

表2のデータが示すように、高重量%EO分枝のない低平均標的分子量FRの界面活性剤性能と、対する高平均標的分子量をもち、及び/又は高重量%EO分枝を含むFRの性能の間には顕著な差異がある。好適な界面活性剤組成、例えば、実施例6などの組成は溶解ガス技法に基づく発泡剤であり、良好なバルク発泡体安定性と、微細乃至非常に微細な均一のセル構造を提供する。高平均標的分子量界面活性剤組成、例えば、実施例5などの組成はセル構造の微細さに無視し得ない損失を示す。同様に、高重量%のEO分枝含有界面活性剤組成、例えば、実施例2、3及び4などはバルク発泡体安定性及び/又はセル構造の微細さにさらにより大きな相対的減少を示す。対照例である実施例1はこれら2つの臨界プロセッシング特性上適切な発泡体性能を示すが、上記定義の非FR界面活性剤組成である。

10

【0050】

実施例7～15

界面活性剤のタイプ及びレベルによる発泡体形成結果

以下の実施例は、溶解ガス技法により調製した実験室フォームライン製造の発泡体について、その発泡体プロセッシングの性質に焦点を当てる。これらの実施例では3種の別個の界面活性剤組成から調製した発泡体の性質を3種の異なる界面活性剤レベルで比較する。具体的には、これらのレベルは中レベル乃至低レベルで使用するよう選択し、発泡体性能の差異を強調した。発泡体はすべて表1の製剤形態に従い調製し、場合により触媒のレベルに若干の変更を行い、比較し得る気流の性質をもつ発泡体を確実なものとした。これら発泡体プロセッシングの結果を表3に示す。

20

【0051】

【表3】

表3

界面活性剤5	実施例7	実施例8	実施例9
使用レベル、pphp	0.46	0.55	0.69
近似最終品発泡体の高さ、インチ	16.5	24.5	25.0
セル構造格付け*	—	—	6.0
界面活性剤6	実施例10	実施例11	実施例12
使用レベル、pphp	0.43	0.55	0.69
近似最終品発泡体の高さ、インチ	25.0	28.5	30.0
セル構造格付け*	3.5	3.5	5.0
界面活性剤1	実施例13	実施例14	実施例15
使用レベル、pphp	0.40	0.53	0.66
近似最終品発泡体の高さ、インチ	25.0	28.0	28.0
セル構造格付け*	4.5	3.5	5.5

30

\*相対的セル構造の尺度は、平均約16～18セル/cmを超えることを示す“3”から、平均約10～12セル/cmを超えることを示す“6”までとする。他の規定はこれら2つの極端な状態の間に入る。

40

【0052】

表3のデータは、界面活性剤5が界面活性剤6よりもバルク安定性の低い溶解ガス技法の発泡体パンを産生したことを示す；例えば、特に低界面活性剤レベルで形成させた場合に最終品発泡体の高さが高い（実施例7～9と対する実施例10～12参照）。これらの実験で最終品発泡体の高さが低いもの、例えば、最終品発泡体の高さが約25インチ未満のものは、バルク発泡体の沈殿が著しい場合に生じる。バルク沈殿物の多いサンプルについてはセル構造を試験しなかった。

【0053】

50

界面活性剤 6 及び界面活性剤 1 両者についての発泡体プロセッシングデータは、比較的低い界面活性剤負荷においてもバルク発泡体の安定性とセル構造の微細さが好適なものであることを示している（実施例 10～12 及び実施例 13～15 参照）。直接比較すると、界面活性剤 6 から調製した発泡体の組合せにより得られる性質（バルク発泡体の安定性とセル構造の微細さ）は、界面活性剤 1 から調製した発泡体のものと比べて、同等であるか、又はやや好適であった。界面活性剤 1 は上記定義による非 FR であり、他方、界面活性剤 6 の組成は FR である。

【 0 0 5 4 】

多くの変更と改善が本発明を支える原理から外れることなくなし得るという観点で、本発明に付与すべき保護の範囲を理解するために、添付の請求項を参照すべきである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 マクヴィ, スーザン・ビー  
アメリカ合衆国、25314、ウェストバージニア州、チャールストン、リッジウェイ・ロード、  
918番

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特表平10-509211(JP, A)  
特開2002-241462(JP, A)  
米国特許出願公開第2002/0132870(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 18/00-18/87