

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-56927

(P2008-56927A)

(43) 公開日 平成20年3月13日(2008.3.13)

(51) Int.Cl.
C08G 18/40 (2006.01)F I
C08G 18/40テーマコード (参考)
4 J O 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-223612 (P2007-223612)	(71) 出願人	503349707
(22) 出願日	平成19年8月30日 (2007.8.30)		バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
(31) 優先権主張番号	11/513,767		Bayer Material Science LLC
(32) 優先日	平成18年8月31日 (2006.8.31)		アメリカ合衆国15205-9741ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード100番
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低熱伝導性硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】現在入手可能なフォームより低いkファクターを有する硬質ポリウレタンフォームの製造方法、冷却装置の製造および断熱が重要である他の用途に有用な硬質ポリウレタンフォームの製造方法、並びに良好な断熱性および約0.032～約0.064 g/cm³の密度を有する硬質ポリウレタンフォームを提供する。

【解決手段】a)(1)アミン開始ポリエーテルポリオールおよび(2)ポリエステルポリオールを含んでなるイソシアネート反応性成分とb)ジイソシアネートまたはポリイソシアネートとを、c)ハイドロフルオロカーボン発泡剤、d)触媒およびe)フォーム形成混合物全体に基づいて0.3重量%未満の水の存在下、反応させることによって製造される、約0.032～約0.064 g/cm³の密度を有する硬質独立気泡ポリウレタンフォーム。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) (1) アミン開始ポリエーテルポリオールおよび
(2) ポリエステルポリオール
を含んでなるイソシアネート反応性成分と
b) ジイソシアネートまたはポリイソシアネートとを、
c) ハイドロフルオロカーボン発泡剤、
d) 触媒および
e) フォーム形成混合物全体に基づいて 0.3 重量%未満の水
の存在下、反応させることによって製造される、約 0.032 ~ 約 0.064 g / cm³ の密度を有する硬質独立気泡ポリウレタンフォーム。 10

【請求項 2】

a) (1) が芳香族アミン開始ポリエーテルポリオールである請求項 1 に記載のフォーム。

【請求項 3】

a) の 20 ~ 75 重量%がアミン開始ポリエーテルポリオールであり、a) の 25 ~ 80 重量%がポリエステルポリオールである、請求項 1 に記載のフォーム。

【請求項 4】

フォーム形成混合物の含水量が 0.1 重量%以下である請求項 1 に記載のフォーム。

【請求項 5】

a) (1) が o-トルエンジアミン開始ポリエーテルポリオールである請求項 1 に記載のフォーム。 20

【請求項 6】

ハイドロフルオロカーボン発泡剤が C₃ ~ C₅ ハイドロフルオロカーボンである請求項 1 に記載のフォーム。

【請求項 7】

ハイドロフルオロカーボン発泡剤が 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたは 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンである請求項 1 に記載のフォーム。

【請求項 8】

約 0.035 ~ 約 0.061 g / cm³ の密度を有する請求項 1 に記載のフォーム。 30

【請求項 9】

ハイドロフルオロカーボン発泡剤が 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンであり、
a) がポリエステルポリオールおよびトルエンジアミン開始ポリエーテルポリオールからなる、請求項 1 に記載のフォーム。

【請求項 10】

水を反応混合物に添加しない請求項 9 に記載のフォーム。

【請求項 11】

a) (1) アミン開始ポリエーテルポリオールおよび
(2) ポリエステルポリオール
を含んでなるイソシアネート反応性成分と
b) ジイソシアネートまたはポリイソシアネートとを、
c) ハイドロフルオロカーボン発泡剤、
d) 触媒および
e) 反応混合物の総重量に基づいて 0.3 重量%未満の水
の存在下、反応させることを含んでなる、約 0.032 ~ 約 0.064 g / cm³ の密度を有する硬質独立気泡ポリウレタンフォームの製造方法。 40

【請求項 12】

a) (1) が芳香族アミン開始ポリエーテルポリオールである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

a) の 20 ~ 75 重量% がアミン開始ポリエーテルポリオールであり、a) の 25 ~ 80 重量% がポリエステルポリオールである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

a) (1) が o-トルエンジアミン開始ポリエーテルポリオールである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

ハイドロフルオロカーボン発泡剤が $C_3 \sim C_5$ ハイドロフルオロカーボンである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

ハイドロフルオロカーボン発泡剤が 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたは 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 17】

反応混合物の含水量が 0.2 重量% 以下である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 18】

水を反応混合物に添加しない請求項 11 に記載の方法。

【請求項 19】

b) との混合前に、c)、d) および a) を配合する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 20】

ハイドロフルオロカーボン発泡剤が 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンであり、添加される水が存在せず、a) がポリエステルポリオールおよび o-トルエンジアミン開始ポリエーテルポリオールからなる、請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主要な発泡剤としてのハイドロフルオロカーボン (HFC) および少量 (即ち、フォーム形成混合物の総重量に基づいて 0.3 重量% 未満) の水を用いた低熱伝導性硬質ポリウレタンフォームの製造方法、並びに該方法によって製造されたフォームに関する。

【背景技術】

【0002】

硬質ポリウレタンフォームの製造方法は知られている。例えば、米国特許第3,085,085号明細書、同第3,153,002号明細書、同第3,222,357号明細書および同第4,430,490号明細書を参照されたい。

【0003】

あらゆるフォームの製造に使用される主要成分の 1 つは発泡剤である。多くの発泡剤が知られているが、今日、断熱材用途の硬質フォームを製造するために米国の電気器具製造業者によって最も一般的に使用されている発泡剤は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (通常、HFC-245fa と称される) である。HFC-245fa は、有利な物性を有する硬質ポリウレタンフォームの製造を可能にするが、エネルギーコストの増加および政府によるエネルギー効率規制の更なる強化の可能性を考慮して、更なる特性向上、とりわけ k ファクターまたは断熱能に関する向上がなお求められている。

【0004】

従って、追加の発泡剤を用いずに市販材料を用いて、追加の装置またはプロセス制御の必要なく、現在入手可能な HFC-245fa 発泡フォームより低い熱伝導性を有する硬質ポリウレタンフォームの製造方法を開発することは有利であろう。

【0005】

今までほとんど研究されてこなかったこのような方法を開発する 1 つの試みは、ハイドロフルオロカーボン発泡剤により発泡された高密度フォームの使用である。これは、より軽量の断熱フォームが冷蔵庫用断熱材のような用途に極めて望ましいと見なされてきたことに帰因し得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

米国特許第5,461,084号明細書は、約 $0.0336 \sim 0.0378 \text{ g/cm}^3$ ($2.10 \sim 2.36 \text{ lb/ft}^3$) のコア部密度を有するポリウレタンフォームを開示している。しかしながら、同特許において、HFC発泡剤を用い、水を添加せずに製造されたフォームは、比較的多量のHFC発泡剤を用いて製造された。

【特許文献1】米国特許第3,085,085号明細書

【特許文献2】米国特許第3,153,002号明細書

【特許文献3】米国特許第3,222,357号明細書

【特許文献4】米国特許第4,430,490号明細書

【特許文献5】米国特許第5,461,084号明細書

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、現在入手可能なフォームより低いkファクターを有する硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。

本発明の更なる目的は、冷却装置の製造および断熱が重要である他の用途に有用な硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。

また、本発明の目的は、良好な断熱性および約 $0.032 \sim 0.064 \text{ g/cm}^3$ ($2.0 \sim 4.0 \text{ lb/ft}^3$) の密度を有する硬質ポリウレタンフォームを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

当業者にとって明らかであろう、これらおよび他の目的は、有機ポリイソシアネートと、残留含水量が低いアミン開始ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオール（即ち、ポリオールの重量に基づいて 0.3 重量%未満の含水量）を含んでなるイソシアネート反応性成分とを、HFC発泡剤、触媒、およびフォーム形成混合物の総重量に基づいて 0.3 重量%未満の水の存在下で反応させ、約 $0.032 \sim 0.064 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するフォームを形成することによって達成される。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

30

市販ポリウレタン発泡反応成分からなる系において製造フォームが約 $0.032 \sim 0.064 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するような量で、HFCおよび任意に少量の水を発泡剤として使用する場合、硬質ポリウレタンフォームの断熱性が著しく向上することが見出された。該フォームは、主要な発泡剤または好ましくは唯一の発泡剤として、HFCを使用する。少量の水（好ましくはイソシアネート反応性成分のポリオール中に残留水として存在し、添加される水はほとんどまたは全く存在しない）がイソシアネート反応性成分に含まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

40

本発明は、主要な発泡剤または唯一の発泡剤としてHFCを用いる硬質ポリウレタンフォームの製造方法、および該方法によって製造されたフォームを対象とする。本発明の方法では、(a) 有機イソシアネートを、(b) (1) 好適には少なくとも約 150 、より好ましくは約 $250 \sim 1,000$ の平均分子量を有し、好適にはアミン開始剤とエポキシドの合計重量に基づいて約 $60 \sim 95$ 重量%、より好ましくは約 $65 \sim 85$ 重量%のエポキシド含有量を有するアミンベースポリエーテルポリオールおよび(2) 好適には約 $280 \sim 640$ 、より好ましくは約 $350 \sim 580$ の平均分子量を有するポリエステルポリオールを含んでなるイソシアネート反応性成分と、(c) HFC発泡剤、好ましくは $C_3 \sim C_5$ ポリフルオロ炭化水素、最も好ましくは $1,1,1,3,3$ -ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa)、(d) 触媒および(e) 任意に界面活性剤の存在下、約 $1.0 \sim 3.0$ 、好ましくは約 $1.1 \sim 2.0$ のイソシアネート指数で反応させる

50

。製造フォームは、約 0.032 g/cm^3 超、好ましくは約 $0.032 \sim 0.064 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは約 $0.035 \sim 0.061 \text{ g/cm}^3$ の密度、および約 $24 \text{ (75}^\circ\text{F)}$ で約 $0.0161 \text{ kcal/(m}\cdot\text{h}\cdot\text{)} \text{ (0.130 BTU}\cdot\text{in/(h}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F))}$ 未満、好ましくは約 24 で約 $0.0159 \text{ kcal/(m}\cdot\text{h}\cdot\text{)} \text{ (0.128 BTU}\cdot\text{in/(h}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F))}$ 未満、最も好ましくは約 24 で約 $0.0156 \text{ kcal/(m}\cdot\text{h}\cdot\text{)} \text{ (0.126 BTU}\cdot\text{in/(h}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F))}$ 以下の k ファクターを有する。

【0011】

既知の有機イソシアネート、変性イソシアネート、または既知の有機イソシアネートのいずれかから調製されたイソシアネート末端プレポリマーのいずれかを、本発明の方法において使用できる。適当なイソシアネートは、芳香族、脂肪族および脂環式ポリイソシアネート並びにそれらの組合せを包含する。有用なイソシアネートは以下を包含する：ジイソシアネート、例えば、 m -フェニレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアネートの異性体、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネートおよび3,3'-ジメチルジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート；トリイソシアネート、例えば2,4,6-トルエントリイソシアネート；並びにポリイソシアネート、例えば、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートおよびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート。

【0012】

未精製ポリイソシアネートまたは粗ポリイソシアネートも、本発明の方法によるポリウレタンの製造に使用できる。トルエンジアミン混合物のホスゲン化によって得られた粗トルエンジイソシアネートおよび粗ジフェニルメタンジアミンのホスゲン化によって得られた粗ジフェニルメタンジイソシアネート（ポリマーMDI）は、適当な粗ポリイソシアネートの例である。好適な未精製ポリイソシアネートまたは粗ポリイソシアネートは、米国特許第3,215,652号明細書に開示されている。

【0013】

変性イソシアネートは、ジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートの化学反応によって得られる。本発明の方法に有用な変性イソシアネートは、エステル基、尿素基、ピウレット基、アロファネート基、カルボジイミド基、イソシアヌレート基、ウレトジオン基および/またはウレタン基を含むイソシアネートを包含する。変性イソシアネートの好ましい例は、 NCO 基を含み、約 $25 \sim 35$ 重量%、好ましくは約 $28 \sim 32$ 重量%の NCO 含有量を有し、とりわけポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールおよびジフェニルメタンジイソシアネートに基づく、プレポリマーを包含する。これらのプレポリマーの調製方法はこの技術分野において知られている。

【0014】

ポリウレタン架橋能の故に、本発明に従った硬質ポリウレタンフォームの製造に最も好ましいポリイソシアネートは、一分子あたり約 $1.8 \sim 3.5$ （好ましくは約 $2.0 \sim 3.1$ ）の平均官能価および約 $25 \sim 35$ 重量%の NCO 含有量を有する、メチレン架橋ポリフェニルポリイソシアネートおよびメチレン架橋ポリフェニルポリイソシアネートのプレポリマーである。

【0015】

ポリイソシアネートは、一般に、イソシアネート指数（即ち、イソシアネート基当量のイソシアネート反応性基当量に対する比）が約 $1.0 \sim 3.0$ 、好ましくは約 $1.10 \sim 2.0$ となるような量で使用される。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法において使用されるポリオールは、0.3重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、最も好ましくは0.1重量%未満の残留含水量を有するアミン開始ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールである。

【 0 0 1 7 】

アミン開始ポリエーテルポリオールは、一般に、約3～約5の官能価、および少なくとも約150、好ましくは約250～約1,000、最も好ましくは約300～約800の分子量を有する。これらのアミンベースポリオールは、アミン、ポリアミンまたはアミノアルコールおよび任意に他の開始剤（水を含むまたは含まない）と、プロピレンオキシドおよび任意にエチレンオキシドとの、場合によりアルカリ触媒の存在下での反応によって調製される。アルカリ触媒を使用する場合は、アルカリ触媒を中和するための酸による生成物の処理、触媒の抽出、またはイオン交換樹脂の使用によって、触媒を除去または中和できる。このような方法は、米国特許第5,962,749号明細書に記載されている。米国特許第2,697,118号明細書および同第6,004,482号明細書は、このようなアミン開始ポリオールの適当な製造方法を開示している。

10

【 0 0 1 8 】

適当なアミン開始剤の例は以下を包含する：アンモニア、アミノアルコール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびトルエンジアミンのような芳香族アミン。好ましい開始剤は、1種以上のトルエンジアミン異性体の混合物であり、*o*-トルエンジアミン（2,3-トルエンジアミンおよび3,4-トルエンジアミンの混合物）が最も好ましい。

20

【 0 0 1 9 】

アミン開始剤をプロピレンオキシドと、またはエチレンオキシドおよび続いてプロピレンオキシドと反応させることが好ましい。エチレンオキシドを使用する場合、使用する全アルキレンオキシドの60重量%までの量で使用する。プロピレンオキシドは、一般に、使用する全アルキレンオキシドの約40～約100重量%、好ましくは約60～約100重量%の量で使用する。使用されるアルキレンオキシドの合計量は、生成ポリオールが少なくとも約150、好ましくは約250～約1,000の平均分子量を有するように選択される。

30

【 0 0 2 0 】

アミンベースポリエーテルポリオールは、イソシアネート反応性成分中に、全イソシアネート反応性成分に基づいて20～75重量%、好ましくは約40～60重量%の量で含まれる。

【 0 0 2 1 】

少なくとも2、好ましくは2.0～2.5の官能価、および280～640、好ましくは350～580の数平均分子量を有する既知のポリエステルポリオールのいずれかを、本発明の方法において使用できる。ポリエステルポリオールは、一般に、イソシアネート反応性成分中に、イソシアネート反応性成分の総重量に基づいて25～80重量%、好ましくは約40～約60重量%の量で含まれる。

40

【 0 0 2 2 】

適当なポリエステルポリオールは、多価アルコール（好ましくは、少量の三価アルコールが添加されていてもよい二価アルコール）と多塩基性（好ましくは二塩基性）カルボン酸との反応生成物を含む。これらのポリカルボン酸に加えて、対応するカルボン酸無水物、低級アルコールのポリカルボン酸エステル、またはそれらの混合物も、本発明の方法に有用なポリエステルポリオールを調製するために使用できる。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式であってよく、例えばハロゲン原子によって、置換されていてもよく、および/または不飽和であってよい。

【 0 0 2 3 】

適当なポリカルボン酸の例は以下を包含する：コハク酸；アジピン酸；スベリン酸；アゼライン酸；セバシン酸；フタル酸；イソフタル酸；マレイン酸；トリメリット酸；フマ

50

ル酸；オレイン酸のような二量体および三量体脂肪酸、これらは一量体脂肪酸との混合物であってもよい。

【0024】

適当なカルボン酸無水物の例は以下を包含する：無水フタル酸；無水テトラヒドロフタル酸；無水ヘキサヒドロフタル酸；無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸；無水グルタル酸；および無水マレイン酸。

【0025】

ポリカルボン酸エステルの例は、ジメチルテレフタレートおよびビス-グリコールテレフタートを包含する。

【0026】

適当な多価アルコールは以下を包含する：エチレングリコール；1,2-および1,3-プロピレングリコール；1,3-および1,4-ブチレングリコール；1,6-ヘキサンジオール；1,8-オクタンジオール；ネオペンチルグリコール；シクロヘキサジメタノール（1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン）；2-メチル-1,3-プロパンジオール；2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；ポリエチレングリコール；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパン。

【0027】

ポリエステルは、カルボキシル末端基の一部を含んでもよい。ラクトン、例えばカプロラクトン、または -ヒドロキシカプロン酸のようなヒドロキシルカルボン酸のポリエステルも使用できる。

【0028】

他の既知のイソシアネート反応性物質、例えば硬質ポリウレタンフォームの製造に有用であると知られているポリオール（例えばアミンベースではないポリエーテルポリオール）およびポリアミンを、任意に、必要なアミンベースポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールと組み合わせて使用できる。使用する場合、これらの任意のイソシアネート反応性物質は、イソシアネート反応性成分の合計量の20%未満、好ましくは約10%未満の量で存在する。

【0029】

3～5個の炭素原子を有する既知のHFC発泡剤のいずれかを、本発明の方法において使用できる。 C_3 および C_4 のポリフルオロアルカンおよびポリフルオロアルケンが好ましい。このようなポリフルオロアルカンの混合物ももちろん使用できる。

【0030】

好ましいポリフルオロアルカンの例は以下を包含する：1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245ca）；1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245ea）；1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）；ペンタフルオロプロピレン（HFC-2125a）；1,1,1,3-テトラフルオロプロパン；テトラフルオロプロピレン（HFC-2134a）；ジフルオロプロピレン（HFC-2152b）；1,1,1,3,3-ペンタフルオロ-n-ブタン（HFC-365mfc）；1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン；2,2,4,4-テトラフルオロブタン；1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチルプロパン；1,1,1,3,3,4-ヘキサフルオロブタン；1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン（HFC-356mffm）；およびそれらの混合物。

【0031】

最も好ましいポリフルオロアルカンは、ペンタフルオロプロパンおよびペンタフルオロブタンである。ペンタフルオロプロパンおよびペンタフルオロブタンの既知の異性体のいずれかを、発泡剤として単独でまたは混合物として本発明に使用できる。このようなペンタフルオロプロパン異性体の例は、1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245ca）；1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245ea）；および1

10

20

30

40

50

、1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a) を包含する。最も好ましいペンタフルオロプロパン異性体は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンであり、最も好ましいペンタフルオロブタン異性体は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンである。ペンタフルオロプロパンは、約24で約0.0161 kcal / (m · h ·) 以下のとりわけ有利なkファクターを有するフォームを製造するので、特に好ましい。

【0032】

発泡剤は、一般に、フォーム形成混合物中、フォーム組成物の総重量に基づいて約6～約17重量%、好ましくは約8～約15重量%の量で含まれる。

【0033】

最も好ましくは、水を本発明のフォーム形成反応混合物に添加しない。しかしながら水を添加する場合は、一般に、(ポリオール中に存在する残留水を含む)フォーム形成混合物の合計含水量が、フォーム形成混合物の総重量に基づいて、0.3重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、最も好ましくは0.1重量%未満となるような量で添加すべきである。

【0034】

硬質ポリウレタンフォームの製造に有用であることが知られている触媒のいずれかを、本発明の方法において使用できる。三級アミン触媒および有機金属触媒が特に好ましい。適当な三級アミン触媒の具体例は以下を包含する：ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N', N''-ジメチルアミノ-プロピルヘキサヒドロトリアジン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルブチレンジアミンおよびジメチルエタノールアミン。ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N', N''-ジメチルアミノ-プロピルヘキサヒドロトリアジンおよびN, N'-ジメチルシクロヘキシルアミンが、特に好ましい三級アミン触媒である。有機金属触媒の具体例は、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクタン酸スズ、オクタン酸カリウム、酢酸カリウムおよび乳酸カリウムを包含する。

【0035】

本発明のフォーム形成混合物に任意に含まれてよい物質は、以下を包含する：連鎖延長剤、架橋剤、界面活性剤、顔料、着色料、充填材、酸化防止剤、難燃剤および安定剤。界面活性剤は好ましい添加剤である。

【0036】

イソシアネートおよびイソシアネート反応性物質は、イソシアネート基のイソシアネート反応性基に対する当量比が約1.0～約3.0、好ましくは約1.1～約2.0となるような量で使用される。

【0037】

このように本発明を記載してきたが、本発明を説明するために以下の実施例を示す。これらの実施例中の全ての部およびパーセントは、特に記載のない限り、重量部および重量パーセントである。

【実施例】

【0038】

下記実施例において使用した物質は以下の通りである。

ポリオールA：商品名Multranol 8114でBayer MaterialScienceから市販されている約388mg KOH / gのヒドロキシル価および4の官能価を有する芳香族アミン開始ポリエーテルポリオール。

ポリオールB：商品名Multranol 9196でBayer MaterialScienceから市販されている約470mg KOH / gのヒドロキシル価を有する、スクロース、プロピレングリコールおよび水開始剤のアルコキシル化によって調製されたポリエーテルポリオール。

ポリオールC：商品名Stepanpol PS 2502AでStepan Companyから市販されている約240mg KOH / gのヒドロキシル価および約2.0の官能価を有する芳香族ポリエステルポリオール混合物。

ポリオールD：商品名Stepanpol PS 2352でStepan Companyから市販されている約24

10

20

30

40

50

0 m g K O H / g のヒドロキシル価および約 2 . 0 の官能価を有する、無水フタル酸およびジエチレングリコールポリエステルポリオール。

ポリオール E : 商品名 Stepanpol PS 3152 で Stepan Company から市販されている約 3 1 5 m g K O H / g のヒドロキシル価および約 2 . 0 の官能価を有する、無水フタル酸およびジエチレングリコールポリエステルポリオール。

ポリイソシアネート (N C O) : 商品名 Mondur 1515 で Bayer Material Science LLC から市販されている約 3 0 . 5 % の N C O 含有量を有する変性ポリマー M D I 。

【 0 0 3 9 】

触媒 A (C A T . A) : ペンタメチレンジエチレントリアミン。商品名 Polycat 5 で Air Products and Chemicals, Inc. から市販されている三級アミン触媒。

10

触媒 B (C A T . B) : ジメチルシクロヘキシルアミン。商品名 Polycat 8 で Air Products and Chemicals, Inc. から市販されている三級アミン触媒。

触媒 C (C A T . C) : 商品名 Polycat 41 で Air Products and Chemicals, Inc. から市販されている三級アミン触媒。

触媒 D (C A T . D) : 商品名 Dabco T-12 で Air Products and Chemicals, Inc. から市販されているジブチル錫ジラウレート。

触媒 E (C A T . E) : 商品名 Dabco K-15 で Air Products and Chemicals, Inc. から市販されているジエチレングリコール中カリウム-2-エチルヘキソエート。

触媒 F (C A T . F) : 商品名 Dabco 33LV で Air Products and Chemicals, Inc. から市販されている 1, 4 -ジアザ-ビスシクロ[2.2.2]オクタンの 3 3 % ジブロピレングリコール溶液。

20

界面活性剤 (S u r f .) : 商品名 Dabco DC-5357 で Air Products and Chemicals, Inc. から市販されているシリコーン界面活性剤。

H F C - 2 4 5 f a : 商品名 Enovate 3000 で Honeywell International Inc. から市販されている 1, 1, 1, 3, 3 -ペンタフルオロプロパン。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 ~ 1 8

全てのフォームの評価を、以下の一般的な方法を用いて行った。

マスターバッチ (ポリオール、界面活性剤、触媒、水および H F C - 2 4 5 f a からなる) を事前に調製し、それとイソシアネートの両方を使用前に 1 0 まで冷却した。所望の量のマスターバッチおよびイソシアネートを適当な容器に量り入れ、所望のフォーム容器または金型に注ぎ入れる前に高速攪拌機で 5 秒間混合した。

30

ゲル化時間を測定するために、合計 2 5 0 g の材料 (マスターバッチ + イソシアネート) を混合し、約 2 . 5 リットル容の紙コップに注いだ。上昇するフォームが細い棒に付着し、棒を引き出したときに糸が形成されるまで、フォームを棒で繰り返し触れた。混合開始から最初の糸が観察されるまでに要した時間をゲル化時間として記録した。

【 0 0 4 1 】

試験用パネルを用意するため、高さ約 6 4 c m × 幅約 3 3 c m × 厚さ約 5 c m (高さ 2 5 i n × 幅 1 3 i n × 厚さ 2 i n) の着脱可能な蓋を備えた金型を使用した。所望の量の材料を金型に注ぎ入れて上昇させる前に、金型を約 5 0 まで加熱した。開放金型の上端を超えてフォームを上昇させることによって、最小充填重量をまず測定した。硬化後、過剰な材料を切り取り、残りのフォームの重さを量った。次いで、該フォーム重量を金型の体積で除することによって、最小充填密度を算出した。上昇フォームが金型の上端に達するまでに金型の蓋をした以外は、試験用パネルを同様に製造した。取り出す前に、フォームを 3 . 5 分間金型内に放置した。コアフォーム試料を試験用パネルから切り出した。

40

【 0 0 4 2 】

Lasercomp FOX 200 熱流計を用い、平均温度約 2 4 で、中心コア部の k ファクターを測定した。ASTM 法 D-6226 に従い、Micrometrics Accupyc 1330 気体比重瓶を用いて独立気泡含有率を測定した。フォームのコア部密度は ASTM 法 D-1622 を用いて測定した。

使用した組成物および該組成物から製造したフォームの特性を表に示す。

50

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

配合	Ex. 1*	Ex. 2*	Ex. 3*	Ex. 4*	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
ポリオール A	38.51	40.65	39.77	59.16	44.58	43.80	29.54	29.87	28.48
ポリオール B	14.00	14.78	14.46						
ポリオール C	17.50	18.48	18.08						
ポリオール D				14.79	29.72	29.20	44.31	44.80	42.72
ポリオール E									
界面活性剤	2.83	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90
触媒 A	1.06								
触媒 B									
触媒 C	0.53								
触媒 D		0.60		0.35	0.35			0.35	
触媒 E		0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	1.10
触媒 F			2.40			1.85	1.30		1.40
水	0.90								
HFC-245fa	24.67	22.00	21.80	22.20	21.85	21.65	21.35	21.48	23.40
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

NCO 1515	pbw	98.20	88.66	86.74	90.15	87.03	85.51	82.98	83.92	100.47
----------	-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

ゲル化時間	秒	50	31	32	31	32	31	30	30	31
最小充填密度	g/cm ³ (pcf)	0.0296 (1.85)	0.0408 (2.55)	0.0408 (2.55)	0.0405 (2.53)	0.0397 (2.48)	0.0404 (2.52)	0.0394 (2.46)	0.0388 (2.42)	0.0384 (2.40)
充填密度	g/cm ³ (pcf)	0.0327 (2.04)	0.0431 (2.69)	0.0424 (2.65)	0.0423 (2.64)	0.0413 (2.58)	0.0420 (2.62)	0.0413 (2.58)	0.0412 (2.57)	0.0399 (2.49)
充填率	%	10.1	5.4	4.0	4.5	4.3	4.0	4.9	6.0	4.0
コア部密度	g/cm ³ (pcf)	0.0282 (1.76)	0.0372 (2.32)	0.0365 (2.28)	0.0364 (2.27)	0.0360 (2.25)	0.0356 (2.22)	0.0354 (2.21)	0.0352 (2.20)	0.0346 (2.16)
独立気泡率	%	90.6	90.2	90.5	90.9	90.3	90.0	91.1	90.3	89.8
k ファクター (約 24°C (75° F))	kcal/(m·h·°C) (BTU·in/(h·ft ² ·° F))	0.0164 (0.132)	0.0164 (0.132)	0.0161 (0.130)	0.0166 (0.134)	0.0156 (0.126)	0.0156 (0.126)	0.0155 (0.125)	0.0156 (0.126)	0.0156 (0.126)

* 比較例

pbw = 重量部

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

【表 2】

配合	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12*	Ex. 13*	Ex. 14*	Ex. 15	Ex. 16*	Ex. 17	Ex. 18*
ポリオール A	29.54	14.69		70.30	29.81	27.66	25.79	31.38	33.32
ポリオール B									
ポリオール C									
ポリオール D		58.75	72.95						
ポリオール E	44.31				44.72	41.49	38.68	47.06	49.98
界面活性剤									
触媒 A	2.90	2.90	2.90	2.90	2.93	2.72	2.53	3.08	3.27
触媒 B									
触媒 C									
触媒 D									
触媒 E	0.60	1.40	1.80	0.70	0.73	0.56	0.52	0.64	0.68
触媒 F	1.30	1.00	0.70	4.00	1.55	1.22	1.13	1.38	1.47
水					0.87				
HFC-245fa	21.35	21.26	21.65	22.10	19.40	26.35	31.35	16.46	11.28
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
NCO 1515	82.98	97.19	107.44	87.91	105.76	82.97	83.00	88.14	93.61
ゲル化時間	秒	29	30	30	31	37	38	24	23
最小充填密度	g/cm ³ (pcf)	0.0391 (2.44)	0.0394 (2.46)	0.0388 (2.42)	0.0408 (2.55)	0.0364 (2.27)	0.0284 (1.77)	0.0484 (3.02)	0.0727 (4.54)
充填密度	g/cm ³ (pcf)	0.0416 (2.60)	0.0420 (2.62)	0.0420 (2.62)	0.0428 (2.67)	0.0407 (2.54)	0.0317 (1.98)	0.0537 (3.35)	0.0780 (4.87)
充填率	%	6.7	6.5	8.2	4.6	11.6	11.8	10.8	7.4
コア密度	g/cm ³ (pcf)	0.0380 (2.37)	0.0364 (2.27)	0.0376 (2.35)	0.0378 (2.36)	0.0364 (2.27)	0.0268 (1.67)	0.0485 (3.03)	0.0657 (4.10)
独立気泡率	%	92.0	90.3	89.6	90.4	91.4	88.9	93.0	89.4
k ファクター (約 24°C (75°F))	kcal/(m·h·°C) (BTU·in/(h·ft ² ·°F))	0.0154 (0.124)	0.0159 (0.128)	0.0160 (0.129)	0.0159 (0.128)	0.0166 (0.134)	0.0162 (0.131)	0.0156 (0.126)	0.0176 (0.142)

* 比較例

pbw = 重量部

10

20

30

40

【0045】

本発明は、説明の目的で上記に詳細を記載したが、これらの詳細は、説明の目的のためだけであり、特許請求の範囲によって限定される以外は、本発明の意図および範囲から外れることなく、当業者によって変化をなし得ることが理解されるであろう。

フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 ブイ・マイケル・モーティノ

アメリカ合衆国 1 5 3 3 2 - 1 3 0 5 ペンシルベニア州フィンレービル、フライ・アベニュー 3 4
8 5 番

(72)発明者 スティーブン・エル・シリング

アメリカ合衆国 1 5 2 2 8 - 1 8 2 1 ペンシルベニア州ピッツバーグ、リン・ヘイブン・ドライブ
2 5 0 番

(72)発明者 エドワード・イー・ボール

アメリカ合衆国 2 6 0 6 2 - 4 9 0 4 ウェストバージニア州ウィアトン、ビーコン・ドライブ・エ
クステンション 2 0 0 番

F ターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DB03 DB05 DB07 DC02 DC42 DC50 DF01 DF16
DF20 DF21 DF22 DG02 DG03 DG04 DG16 DG23 HA01 HA02
HA06 HA07 HB07 HB08 HB09 HC34 HC35 JA42 KA01 KB02
KB05 KC17 KD12 NA02 NA03 QB01 QB16 QC01 RA15