

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5362939号
(P5362939)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 18/10	(2006.01)	CO8G 18/10	
CO8G 18/40	(2006.01)	CO8G 18/40	
CO8G 18/00	(2006.01)	CO8G 18/00	G
CO8G 101/00	(2006.01)	CO8G 101:00	

請求項の数 14 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-518335 (P2002-518335)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成13年8月8日(2001.8.8)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2004-506076 (P2004-506076A)		エルシー
(43) 公表日	平成16年2月26日(2004.2.26)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/024903		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02002/012367		0
(87) 国際公開日	平成14年2月14日(2002.2.14)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成20年8月8日(2008.8.8)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	60/223,817	(74) 代理人	100092624
(32) 優先日	平成12年8月8日(2000.8.8)		弁理士 鶴田 準一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォーム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) プレポリマーの質量を基準として12~17wt%の遊離イソシアネート基を含むプレポリマー、このプレポリマーは600~2,500の分子量を有するトリオールである第1のポリオールと6,000~10,000の分子量を有するジオール、トリオールもしくはこれらの混合物である第2のポリオールを含み、第1のポリオールと第2のポリオールが1:6~1:2の質量比で存在するポリオールブレンドとポリイソシアネートを反応させることにより製造される、

(b) 発泡剤、及び

(c) ポリ(アルキルシロキサン)とポリ(アルキレンオキシド)コポリマーの反応生成物を含み、ここで前記アルキレンオキシドがエチレンオキシド、プロピレンオキシド、もしくはブチレンオキシドである、フォーム形成組成物の質量を基準として0.5~4wt%の界面活性剤

の混合物を含み、60%~95%の連続気泡を有する連続気泡構造フォームを形成する、フォーム形成組成物。

【請求項2】

前記界面活性剤の量が1~3wt%である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】

前記界面活性剤の分子量が30,000未満である、請求項1記載の組成物。

【請求項4】

10

20

前記ポリイソシアネートが脂肪族、環式脂肪族、アリアル脂肪族、及び芳香族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンイソシアネート又はそれらの組み合わせより選ばれる、請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】

前記発泡剤がアルカン、エーテル、ケトン、ハロゲン化炭化水素、又はこれらの混合物である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

前記発泡剤がイソブタン、プロパン、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物より選ばれる、請求項 6 記載の組成物。 10

【請求項 8】

アミン触媒、錫触媒又は難燃剤より選ばれる追加助剤を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

前記第 2 のポリオールがジオールである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

前記第 2 のポリオールがトリオールである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1 記載の組成物より製造された水分硬化したポリウレタンフォーム。

【請求項 12】 20

前記フォームが 60～95パーセントの連続気泡を有する連続気泡構造を有する、請求項 11 記載のフォーム。

【請求項 13】

固定された窓枠の周囲に適用され、硬化された、請求項 11 記載のポリウレタンフォームを含む窓枠。

【請求項 14】

請求項 11 記載のポリウレタンフォームを含む建築材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、発泡性ポリウレタンに関する。詳細には、本発明は、水分硬化ポリウレタンフォーム（このフォームは 60～95パーセントの連続気泡含量を有する）の製造用の単一成分組成物に関する。 30

【0002】

ポリウレタンフォームは長年知られてきた。このフォームは多くの産業において有用であり、その用途が見出されている。ほとんどのポリウレタンフォームは疎水性であることが固有の特性であり、従って水分もしくは湿環境における断熱材として有用である。さらに、ポリウレタンフォームは優れた空気遮断材を提供することが知られており、シーラント及び接着剤の両方において用いられている。

【0003】

ポリウレタンフォームの特に有用な用途の 1 つは、ドア及び窓の取り付け産業におけるものである。家庭及び事務所建物における窓割り（例えば、窓、ドア、天窗等）の設置が適切でないと、大きなエネルギー損失を起こす。発泡性ポリウレタン系、特に単一成分系を、おおまかに開口した隙間（壁と挿入される窓割りの間の隙間）に容易に進行し、気密シールを形成することが見出された。通常、そのような単一成分系は、ポリウレタンフォームの製造用のポリウレタンプレポリマー、発泡剤及び助剤成分の、加圧下での貯蔵安定な発泡性混合物である。 40

【0004】

ポリウレタン組成物は容器から分配されると、すぐに発泡して窓と開口部の間の隙間のようなキャビティを充填する。この組成物の発泡は隣接する構造材料に対して力を加える。構造材料が十分な強度を有する限り、発泡圧力は明確な効果を示さない。しかし、発泡 50

性ポリウレタンフォームを用いて窓割り、特にアルミニウムやビニル成分からなる窓アッセンブリーを固定するために用いた場合に問題が報告された。この窓割り構造において、フォームは大きな発泡圧（外に向かう力）を示し、例えば周囲の窓枠を変形させてしまう。そのような変形は歪曲ともよばれる。発泡圧が大きいほど、窓枠の長さに沿って起こる歪曲も大きくなる。多くの窓製造者は、窓枠材の片側あたり最大の許容される歪曲は1.59 mmであるとしている。歪曲が大きいと、窓の開けやすさの性能に影響が及ぶ。この値を超えて歪曲すると、開口が困難になり、ひどい場合には窓が開かなくなり、気密性やエネルギー損失にも影響がある。

【0005】

従来のフォームは、通常のビニル窓の歪曲を生ずる、開口キャビティにおいて測定した場合に11~23kPa(1.6~3.4psi)の発泡圧力を有することが示された。

10

【0006】

フォームを分配して1時間ほどで、このフォームはさらに発泡する。この「分配後発泡」は、窓枠歪曲を起こすに十分な力を生ずるフォームの発泡であると考えられている。従って、窓割り製造者は、窓及びドアを設置する際に発泡が最小であるフォームシーラントを用いることを好んでいる。

【0007】

多くの場合、窓枠歪曲は、壁と窓枠の内部の間隙間にフォームを多く適用しすぎるという人的な過失によるものである。適正に適用すれば、フォームはひどい歪曲を起こさない。しかしながら、隙間を完全にもしくは過剰に満たす傾向にあり、これは窓枠の歪曲を引き起こすことになる。

20

【0008】

単一成分ポリウレタンフォームシーラントは、コスト、耐水性であり、空気遮断性を与える材料の適用の容易さの点においていまだ最良の手段である。従って、どのように適用するかにかかわらずに隣接する表面に与える力が比較的強く、従って窓枠を変形しない分与可能なポリウレタンフォームシーラントが望ましい。

【0009】

本発明は、開口キャビティにおいて測定した場合に発泡圧力が11kPa未満である連続気泡ポリウレタンフォームを製造するための、単一成分フォーム組成物の使用である。他の態様において、本発明は、そのような組成物から製造される、連続気泡含量が60~90パーセントであるポリウレタンフォームである。

30

【0010】

本発明は、(a)反応性成分を基準として12~17wt%の遊離イソシアネート基を含むプレポリマー、このプレポリマーは2~4の官能価を有しかつ500~3000の分子量を有する第1のポリオールと2~4の官能価を有しかつ500~12,000の分子量を有する第2のポリオールを含み、第1のポリオールと第2のポリオールが1:6~1:2の質量比で存在するポリオールブレンドとポリイソシアネートを反応させることにより製造される、

(b)ポリウレタンフォーム用の一般的な助剤、及び

(c)発泡剤

の混合物を含む単一成分フォーム形成組成物である。

40

【0011】

本発明の他の態様は、0.5~4wt%のポリシロキサンポリオオシアルキレン界面活性剤をさらに含む上記組成物である。

【0012】

他の態様において、本発明は、ポリイソシアネート、並びに1:6~1:2、好ましくは1:5~1:2、より好ましくは1:4~1:2の比の第1及び第2のポリオール(トリオール及び/又はジオール)を含む単一成分ポリウレタンフォーム組成物である。過剰のイソシアネートは発泡剤の存在下においてポリオールブレンド(これは触媒、界面活性剤、及び難燃剤等の追加成分をも含む)と反応し、ポリウレタンプレポリマーを形成する。容器から取り出されると、発泡したプレポリマーは大気的水分と反応し、60~95パーセ

50

ントの連続気泡を有する連続気泡フォームを形成する。

【0013】

他の態様によれば、本発明は、芳香族ポリイソシアネート、好ましくはジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、最も好ましくはポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PMDI)をベースとするもの並びに1:6~1:2の比の第1及び第2のポリオールを含む単一成分ポリウレタンフォーム組成物に関する。第1のポリオールは好ましくは500~3000の分子量を有する。第2のポリオールは好ましくは4000~12,000の分子量を有する。この組成物は60~95パーセントの連続気泡を有する連続気泡フォームを形成する。

【0014】

1つの態様において、第1のポリオールはトリオールであり、第2のポリオールはジオールである。他の態様において、第1及び第2のポリオールはトリオールである。さらに他の態様において、第1のポリオールはトリオールであり、第2のポリオールはジオールとトリオールのブレンドである。

【0015】

さらに他の態様において、本発明は、水分硬化単一成分ポリウレタンフォーム用の組成物を分配するためのシステム及び装置に関し、これはポリウレタンプレポリマー組成物を含む容器を含み、分配されたポリウレタンプレポリマーは雰囲気中の水分と反応し、60~95パーセントの連続気泡を有するポリウレタンフォームを形成する。

【0016】

他の態様において、本発明の装置はストロー-トリガー/バルブのディスペンサーまたは分配ガン/バルブタイプのディスペンサーを含み、この分配ガンはストローチップエキステンダーを含んでいてもよい。

【0017】

本発明はまた、窓割りの周囲に、発泡してフォームの適用及び硬化の間に窓割りアッセンブリーに低い力を与えるポリウレタンフォームを適用する方法に関する。ポリウレタンプレポリマー組成物はポリイソシアネート及びポリオール組成物を含み、ポリオールは2~4の官能価及び500~12,000の分子量を有し、ポリオールに対するイソシアネートの比は、発泡性組成物中の反応性成分を基準として、1:1.2~1:0.8質量部である。ポリウレタンプレポリマー組成物はポリイソシアネート、500~3000MWトリオールである第1のポリオール、4000~12000MWジオールもしくはトリオールである第2のポリオールを含み、前記第1及び第2のポリオールは、1:1.3~1:1.8、好ましくは1:1.2~1:0.7質量部のポリオールブレンドに対するイソシアネートの比で提供される。

【0018】

イソシアネート及びポリオールブレンドは容器に導入され、次いでバルブによりシールされる。この容器には次いで発泡剤が入れられ、これは混合物に溶解し、容器を加圧し、水分硬化フォームの気泡構造を形成する。イソシアネート-ポリオールの理論比(NCO:OH)よりも過剰量のイソシアネートは反応して、12~17パーセント、好ましくは13~15パーセント遊離NCOを有するポリウレタンプレポリマーを形成する。反応が終了すると(通常約24時間)、容器上のバルブにディスペンサーを接続する。バルブを稼働させると、組成物は容器から取り出され、ディスペンサーを通して輸送される。プレポリマーは雰囲気中の水分と反応し、60~95パーセント連続気泡を有する連続気泡ポリウレタンフォーム構造を形成する。

【0019】

本発明によれば、水分硬化単一成分ポリウレタンフォームシーラントは、分配機構にかかわらず、通常窓用シーラントとして用いることができ、そのようなフォームに伴う望ましい特性をすべて有する。さらに、本発明のポリウレタンフォームは発泡及び硬化した際に過度の発泡力を与えない。ポリウレタンフォームにおけるフォーム発泡はフォームの発泡力に必ずしも比例しないことが見出された。フォームが60~95パーセントの連続気泡を有する連続気泡構造を保つ限り、このフォームは、発泡力が低いにもかかわらず、フォーム発泡及び空気遮断性に関して公知の単一成分ポリウレタンフォームシーラントと同等の

10

20

30

40

50

もしくはそれ以上の特性を示す。この望ましいポリウレタンフォーム特性の組み合わせは、窓割り枠歪曲を大きく低下させる。

【0020】

本発明のエロゾルシーラントフォームの高い可撓性及び弾性と共に、連続気泡の率が高い特性は、硬質フォーム、高弾性成形フォームもしくは高弾性スラブフォーム製造に通常用いられている界面活性剤、特に他の成分と特定の比の構造化ポリオールを用いることによって達成される。通常、連続気泡率の高いフォームを製造することは困難であることが知られている。時には連続気泡含量が低すぎ、特に多すぎることになる。これはフォーム収縮を引き起こし（連続気泡含量が低すぎる場合）、又はフォームもしくは気泡潰れを引き起こす（連続気泡含量が多すぎる場合）。本発明の一態様によれば、60～95パーセントの連続気泡フォームを製造するための正確な組成比及びポリオールタイプが決定され、分配法にかかわらず低い発泡圧を有することとなる。他の態様において、60～95パーセントの連続気泡含量を得るために正確な界面活性剤の選択が必要である。

10

【0021】

伝統的に、発泡性ポリウレタンシーラントフォームは、ストロー/トリガーアッセンブリー及びトリガーマカニズムを有するガン様のアタッチメントを用いて単一成分フォーム組成物を分配することによって製造されてきた。このガンメカニズムの利点は、流れの調節を向上させ、生成物の「再使用」を大きく向上させ、先端において即座に閉じることである。この即座に閉じることはストロー/トリガーディスペンサー及びガンディスペンサーの両方に生ずる閉鎖後の後フォーム落下を防ぐ。これらのディスペンサーは容器のエロゾルバルブに接続するようにデザインされている。ストローエキステンダーは、通常のディスペンサーチップではアクセス困難な領域に達することができるようにガン様アタッチメントと共に用いられる。そのようなガン用のエキステンダーはより困難な領域に達するようにトリガーストローアッセンブリーの機能を有し、チップを約5 cm以上伸ばすことができる。本発明者は、エキステンダーの使用が分配されたフォームの特性に直接影響を与える事を知っている。例えば、周知の単一成分組成物は、エキステンダーを通して分配されると、エキステンダーを用いずに分配された同じフォームと比較して湿潤密度がより大きいフォームを与える。また、ストローエキステンダー内の動的流動性は分配された生成物を密にする。従って、エキステンダーの使用はより多くの生成物を同じ体積のキャビティに分配することを可能にする。さらに、ストローエキステンダーによって分配されたフォームは、ガンチップから直接分配された同じフォームと比較して大きな力を示し、窓枠歪曲を引き起こす。

20

30

【0022】

対照的に、本発明のフォームは、どのように分配されるかにかかわらず、すなわちストローチップエキステンダーを用いるか用いないかにかかわらず、比較的一定の発泡力を示す。これは窓枠歪曲がないことより証明される。この予測される低発泡力は、例えば窓/ドア産業におけるキャビティを過剰充填する悪影響を補償し、窓枠歪曲及び変形の問題を避ける。従って、分配エキステンダーを使用できることは、使用者が窓枠歪曲を心配しないで所望のキャビティ及び隙間に達することができるようにする。

【0023】

フォームの連続気泡含量はASTM D2856-94、Vol.08.02によって測定した。本発明の好ましいフォームは、60～95パーセント、より好ましくは75～95パーセント、最も好ましくは85～95パーセントの連続気泡含量を有する。

40

【0024】

通常、本発明の方法は、様々な単一成分ポリウレタン化学を用いる。しかしながら、出願人は、空気遮断及びシーラント用途に有用なフォームを得るための連続気泡形成を制御するために、界面活性剤の使用、ポリオールの分子量、必要なポリイソシアネート、好適な触媒、希釈剤、難燃剤、及び他の添加剤を知っている。さらに、本発明のフォームは窓割りアッセンブリーにダメージを与えない。

【0025】

50

ポリオールは、プレポリマーが遊離イソシアネート基を有するように過剰のポリイソシアネートと反応する。通常、プレポリマーは、発泡性組成物中の反応性成分を基準として12~17wt%のイソシアネート含量を有する。好ましくは、プレポリマーは13~15wt%のイソシアネート含量を有する。ポリオールとイソシアネートの間の反応は100以下の温度、好ましくは室温~わずかに高い温度において行われる。

【0026】

好適な有機ポリイソシアネートは、脂肪族、環式脂肪族、アリアル脂肪族、および好ましくは芳香族ポリイソシアネートであり、限定するものではないが、アルキレン部分に4~12個の炭素原子を有するアルキレンジイソシアネート、例えば1,12-ドデカンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン1,5-ジイソシアネート、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート；環式脂肪族ジイソシアネート、例えばシクロヘキサン1,3-及び1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、2,4-及び2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、及び対応する異性体混合物4,4'-、2,2'-及び2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び対応する異性体混合物、及び好ましくは芳香族ジイソシアネートおよびポリイソシアネート、たとえば2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート及び対応する異性体混合物、4,4'-、2,4'-及び2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、4,4'-、2,4'-及び2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（PMDI）、及びPMDIとトルエンジイソシアネートの混合物を含む。トリオール及びジオール混合物に特に好ましいものはポリメチレンポリフェニルイソシアネートである。

【0027】

イソシアネートは、選ばれたイソシアネートがポリオール混合物（約1:4の質量比のトリオール：ジオール）と反応し、60~95パーセントの連続気泡含量を有するフォーム生成物を与える限り、ポリウレタンフォームの当業者に容易に理解されるように改質してもよい。好ましくは、イソシアネートは本発明の最終組成物中に30~40wt%存在する。さらに、イソシアネートは、7:1~14:1のNCO:OH当量、好ましくは9:1のNCO:OH当量の範囲のポリオールに対する相対比で存在する。

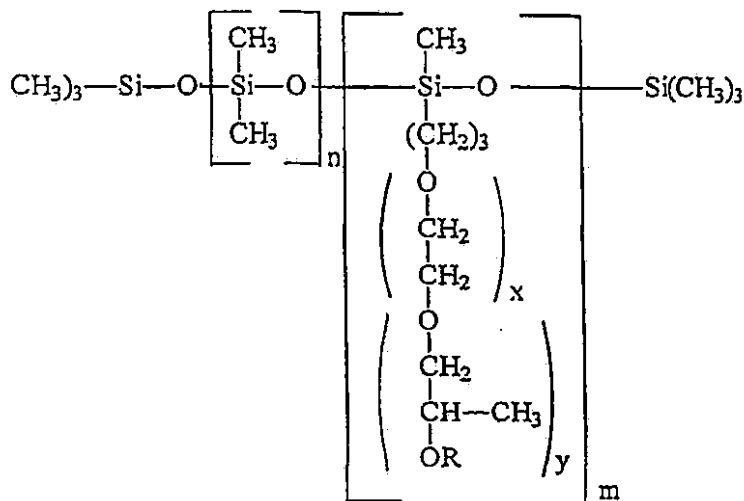
【0028】

本発明の連続気泡含量を達成するため、驚くべきことに、2成分システムの硬質独立気泡フォームの製造に通常用いられる界面活性剤が、単一成分システムより製造される所望の連続気泡を与えることが見出された。有用な界面活性剤は、高弾性成形フォーム、高弾性スラブストックフォーム及び硬質タイプポリウレタンフォームに一般に用いられているシリコンタイプ化合物を含む。通常、そのような界面活性剤はポリ（アルキルシロキサン）、好ましくはポリ（ジメチルシロキサン）化合物とポリ（アルキレンオキシド）コポリマーの反応生成物であり、ここでアルキレンオキシドはエチレンオキシド、プロピレンオキシドもしくはブチレンオキシドである。そのような界面活性剤は当該分野において周知であり、例えばSurfactant Science Ser.86（シリコン界面活性剤）、137-158（1999）を参照されたい。本発明において、有用な界面活性剤は30,000未満の分子量を有する。好ましくは、この分子量は20,000未満であり、より好ましくは15,000未満である。

【0029】

好ましい界面活性剤の例は、下式を有するポリ（ジメチルシロキサン）ポリオキシアルキレンブロックコポリマーである。

【化1】



10

【0030】

上記式において、 n 、 m 、 x 及び y は上記の所望の分子量を与える範囲内の整数である。好ましくは、この界面活性剤は50未満のシロキサンユニット $[(SiCH_2)_2 - O]$ を有し、ポリエーテル鎖は1500g/mol未満である。シロキサンオキシドの割合、コポリマー含有量等は、界面活性剤の特性に影響を与えるように変化することができる。例えば、Silicone Surfactant Structural Requirements in Rigid Polyurethane Foams, Proceedings of The Society of the Plastics Industry, 474-478, 1983を参照されたい。

20

【0031】

ポリオール混合物又は反応混合物に適当なレベルで加えた場合、これらの界面活性剤は独立気泡フォームではなく連続気泡フォームを与える。この界面活性剤は、遊離イソシアネートと周囲の水分の反応によって生ずる CO_2 の結果として起こる、分配、硬化及び後発泡の間のフォームの起泡構造に安定性を与える。この界面活性剤はさらに、連続気泡：独立気泡の比の制御を助け、寸法安定性を与え、最終硬化フォームの発泡圧力に影響を与える。本発明に適した市販入手可能な界面活性剤の例は、独立気泡硬質フォームに通常用いられているもの、例えばDC 197、DC 193、B 8853、B 8462、B 8407、B 8404、L-5340、L-5420、L-6900；高弾性成形フォームに用いられているもの、例えばDC 5164、DC 5169、B 8638、B 8681；及び高弾性スラブフォームに用いられているもの、例えばDC 5043、B 8707、及びB 8681を含む。DCシリーズの界面活性剤はAir Productsより入手でき、Bシリーズの界面活性剤はGoldschmidtより入手でき、Lシリーズの界面活性剤はOSI Specialtiesより入手できる。最も好ましいものは、市販入手可能な硬質タイプシリコーン界面活性剤である。最も好ましい界面活性剤は、L-5340、L-5420、DC-197及びDC-193である。この界面活性剤は本発明の組成物中に0.5～4.0質量部、好ましくは1～3質量部、より好ましくは約2質量部存在する。

30

【0032】

ポリオール組成物は、ポリウレタンエラストマー接着剤及びシーラント、硬質、半硬質及び起泡フォームの製造に知られたポリエーテル及び/又はポリエステルである。このポリエーテル/ポリエステルポリオールはアミン基を含んでいてもよい。このポリオールの分子量は500～12,000の数平均分子量であり、官能価は2～4、好ましくは2～3である。

40

【0033】

ポリオールは当該分野において周知の方法により製造される。例えば、好適なポリエステルは2～12個の炭素原子を有する多官能性アルコール及びポリカルボン酸より製造される。ポリカルボン酸の例は、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、又はテレフタル酸を含む。多官能性アルコールの例は、エチレングリコ

50

ール、プロパンジオール、ブタン、及びヘキサジオールを含む。

【0034】

ポリエーテルポリオールは、アルキレンオキシド、例えばエチレン、プロピレンもしくはブチレンオキシドを、ジオールに対しては2個の活性水素原子、トリオールに対しては3個の活性水素原子を有する開始剤と反応させることによる従来の方法で得られる。好適な開始剤の例は、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール；環式脂肪族ジオール、例えば1,4-シクロヘキサジオール、グリセリン、トリメタノイルプロパン及びトリエタノールアミンを含む。重合用の触媒はアニオンもしくはカチオンのいずれであってもよく、例えばKOH、CsOH、三フッ化硼素、又は複シアン化物錯体(DMC)、例えば亜鉛ヘキサシアノコバレートである。好ましいポリオールはプロピレンオキシド又はプロピレンオキシドとエチレンオキシドの組み合わせを用いて得られる。

10

【0035】

好ましくは、ポリオールは第1のポリエーテルポリオールと第2のポリエーテルポリオールとの混合物である。一態様において、第1のポリオールは1種以上のトリオールであり、第2のポリオールは、好ましくは少なくとも約50パーセントの2級ヒドロキシ官能基を有する1種以上のジオールである。トリオールは好ましくは500~3000MW、より好ましくは600~2500MW、最も好ましくは800~1500MWの分子量(MW)を有する。ジオールは好ましくは4000~12,000MW、より好ましくは5000~10,000MW、最も好ましくは6000~10,000MWの分子量(MW)を有する。最も好ましくは、トリオールは約1000MWの分子であり、ジオールは約8000MWの分子である。

20

【0036】

第2の好ましい態様において、第2のポリオールは少なくとも約50パーセントの2級ヒドロキシ官能基及び4000~12,000MW、好ましくは5000~10,000MW、最も好ましくは6000~10,000MWの分子量を有する1種以上のトリオールである。より好ましくは、第2のポリオールがトリオールである場合、そのトリオールは約9300の分子量を有する。

【0037】

さらに他の態様において、第2のポリオールは上記分子量範囲にあるジオールとトリオールの組み合わせである。

30

【0038】

好ましくは、ポリオールは1:4の第1のポリオール:第2のポリオールの比となるように選ばれる。最も好ましくは、第1のポリオールはヒドロキシ末端ポリ(オキシアルキレン)トリオールであり、第2のポリオールはヒドロキシ末端ポリ(オキシアルキレン)ジオールもしくはトリオールである。ポリオールは好ましくは、本発明の組成物中に35~40質量部の量で存在する。

【0039】

この混合物は、反応性水素原子およびヒドロキシ基を含む混合物中での反応を促進するための、アミン触媒のような触媒をさらに含む。好ましいアミン触媒は、1級、2級もしくは3級アミンを含み、3級アミンが特に好ましい。ヒドロキシルもしくは活性水素とイソシアネートの間の反応を開始することに加え、生成物を分配し使用する際にフォームの後水分硬化を促進することが必要である。従って、多くのアミン触媒が適しているが、3級アミンが好ましく、限定するものではないが、ジメチルエタノールアミン(DMEA)、テトラメチルイミノビスプロピルアミン(Polycat 15)、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(DMCHA)、テトラエチレンジアミン(Dabco/TEDA)等を含む。他の好適な化合物は、有機金属化合物、例えば錫メルカプチド、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)等を含む。

40

【0040】

最も好ましくは、アミン触媒はジモルホリン化合物、たとえばジモルホリノポリエチレングリコール(PC Cat 1 KSC)、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)で

50

あり、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテルが特に好ましい。ジモルホリノ触媒は好ましくは0.45~0.90質量部、最も好ましくは0.55~0.7質量部の量で本発明の化合物中に存在する。

【0041】

例えばエレクトロニクス、アプライアンス等の絶縁に用いるような観点から許容される本発明のフォーム混合物を製造するため、難燃剤が混入される。有用な難燃剤は、ポリウレタンフォームに溶解もしくは分散することができる難燃性を有するあらゆる化合物を含む。これは、塩素化もしくは臭素化ホスフェート、ホスホネート、無機酸化物及び塩化物のような化合物を含む。好ましくは、難燃剤は可溶性液体、例えばトリエチルホスホネート、ペンタプロモジフェニルオキシドであり、最も好ましくはトリ(1-メチル-2-クロロエチル)ホスフェートである。この難燃剤は好ましくは5~15質量部の量で存在する。

10

【0042】

この混合物は、発泡生成物を製造し、硬化させ、有用な色を与えるように配合してもよい。例えば、色を有するフォームを形成するため、着色剤を用いてもよい。

【0043】

相溶性であるが反応しないシリル末端物質のような他の反応性成分を組成物に加えてもよい。しかし、これは容器から分配された際に水分硬化し、ポリマーネットワークを形成する。そのような配合物は、優れた特性及び好適な連続気泡含量を示すことが見出された。

【0044】

20

必要により、組成物の5wt%まで、架橋剤もしくは連鎖延長剤を加えてもよい。架橋剤もしくは連鎖延長剤は、低分子量多価アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、及びグリセリン；低分子量アミンポリオール、例えばジエタノールアミン及びトリエタノールアミン；ポリアミン、例えばエチレンジアミン、キシレンジアミン及びメチレンビス(o-クロロアニリン)を含む。フォームモジュラスを向上させるため及び架橋を高めるため、少量(5wt%未満)の従来の硬質フォームポリオールを加えてもよい。

【0045】

ポリイソシアネート及びポリオール混合物を金属エーロゾル缶のような加圧容器内で混合した後、発泡剤を加える前にこの缶をエーロゾルバルブでシールする。有用な発泡剤は、好ましくは物理発泡剤を含む。そのような物理発泡剤は好ましくは有機、改質もしくは未改質ポリイソシアネートに対して不活性である気体である。そのような発泡剤は好ましくは高い蒸気圧及び、通常は約100以下、最も好ましくは大気圧において-50~30の沸点を有し、フォームを分配した後に蒸発して気泡構造を形成する。好適な発泡剤の例は、アルカン、例えばヘプタン、ヘキサン及びn-及びイソペンタン、好ましくはn-及びイソペンタン、n-及びイソブタン及びプロパン、シクロヘキサン、シクロペンタンのテクニカルグレード混合物；エーテル、例えばフラン、ジメチルエーテル及びジエチルエーテル；ケトン、例えばアセトン及びメチルエチルケトン；アルキルカルボキシレート、例えばメチルホルメート、ジメチルオキサレート及びエチルアセテート；並びにハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロリド、ジクロロモノフルオロメタン、ジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジフルオロエタン、テトラフルオロエタン、クロロフルオロエタン、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロメタン、2,2-ジクロロ-2-フルオロエタン及びヘパフルオロプロパン、並びにこれらの混合物を含む。最も好ましいものは、11~16質量部、好ましくは約13.2質量部の量のイソブタン/プロパン/ジメチルエーテル混合物である。最も好ましい配合物は67~70質量部のイソブタン、10~12質量部のプロパン、及び19~21質量部のジメチルエーテル(DME)である。

30

40

【0046】

本発明の組成物は、ポリオールおよび追加成分(アミン触媒、難燃剤、界面活性剤、及び所望の着色剤を含む)を混合することにより製造される。このポリオール混合物はポリイソシアネートに添加される。最後に、許容される発泡剤をこの混合物に加え、フォームの気

50

泡構造を形成する。

【0047】

この組成物はあらゆる有用な分配システムによって分配することができる。本発明の1つの好ましい態様において、好ましいポリウレタンポリマーは、例えばバルブ付きエーロゾル缶のような加圧下におかれる。さらに好ましい態様において、本発明は、ポリウレタン組成物を発泡状態に分配するための缶に接続されたディスペンサーを有するバルブ付きエーロゾル缶中の好ましいポリウレタンプレポリマー組成物に関する。本発明によれば、1つの好ましいディスペンサーは、米国特許第6,032,830号、5,887,756号及び5,549,228号明細書に記載のタイプである。

【0048】

さらに他の好ましい態様において、本発明はディスペンサーにエクステンダーを適用することを包含する。このエクステンダーは好ましくは、ディスペンサーの末端に一時的もしくは永久的に接続する細長い円筒形の、ストロー状のアタッチメントである。このストローは有用な長さ、好ましくは8~25cmの長さを有する。

【0049】

ここで本発明を添付する図面を参照してさらに詳細に説明する。同じ数字は同じ部材を示す。

【0050】

図1は容器10内に含まれる本発明の単一成分ポリウレタン配合物を示しており、トグルバルブタイプトリガー12が容器10に固定される。トリガー12は指の圧力によってトリガーマカニズムを動かすようにするフランジ14、16を含んでいる。指の圧力はトグルバルブ(図示せず)を開き、加圧したポリウレタンフォームを放出させる。フォームは容器から出て、ディスペンサー12、エクステンダーストロー20を通過し、そして最後に発泡フォーム24としてエクステンダー20のチップ22から出る。このフォームは窓枠32と壁34の間の窓割り開口ギャップ30に向けられる。図2はトグルバルブを用いる1つのタイプのトリガー/ストローアセンブリの拡大図である。

【0051】

図3は、米国特許第5,615,804号に記載のガンタイプディスペンサー40に接続した容器10内に含まれる本発明の単一成分ポリウレタン配合物を示している。作業者によりトリガー(図示せず)に加えられた圧力は内部メカニズムを静止位置から押し出し、容器10からディスペンサー40内のチャンネル(図示せず)、ディスペンサーシャフト42を通過し、そして最後に発泡フォーム24としてチップ44からポリウレタン組成物を放出させる。このフォームは窓枠32と壁34の間の窓割り開口ギャップ30に向けられる。

【0052】

図4は、米国特許第5,549,228号及び5,887,756号に記載のガンタイプディスペンサー50に接続した容器10内に含まれる本発明の単一成分ポリウレタン配合物を示している。作業者によりトリガー52に加えられた圧力は内部メカニズム(図示せず)を静止位置から押し出し、容器10からディスペンサー50内のチャンネル(図示せず)、ディスペンサーシャフト54を通過し、そして最後に発泡フォーム24としてチップ56からポリウレタン組成物を放出させる。このフォームは窓枠32と壁34の間の窓割り開口ギャップ30に向けられる。図5は、開口ギャップ30に向けられるフォーム24の図を示している。暖房及び冷房のエネルギーの損失にいたるアセンブリを通過する空気を保持するためのシーラントを用いて家屋建築の間に充填すべきものは開口ギャップ30である。本発明のポリウレタンフォームはこのギャップに適用される。

【0053】

本発明のフォームは重要な有用性が見出され、事実、建設産業において明らかとなったが、このフォームは第一に単一成分ポリウレタン連続気泡フォームの特性を示し、従って、建設産業以外の有用性も見出される。例えば、本発明のフォームは振動もしくは音響減衰が望まれる場合、例えば自動車産業(屋根、ドア、エンジンコンパートメントパネル等)、又は音響制御産業(例えば、音響制御タイル及び天井もしくは壁等)に用いることが

10

20

30

40

50

できる。実際、本発明のフォームは、列車、自動車、バス、飛行機、船等の輸送用乗り物の乗客及びエンジン室を防音するために輸送産業において用いることができる。さらに、このフォームの疎水性と組み合わせた優れた空気遮断性は、水分もしくは湿分環境において絶縁性が必要とされる場合（例えば電気器具、船舶エンジン、ボート製造産業）にこのフォームを用いることを可能にする。優れた発泡性の点から発泡力を欠いていることは、エレクトロニクス産業において絶縁体としてこのフォームを有用にする。本明細書において、電気装置とは、厳密に言えば、作動に電気を必要としない機械的装置を包含する。さらに、このフォームは、木材、金属、石材、コンクリートもしくはこれらの混合物におけるジョイントとこれらの材料中に含まれる発泡性ジョイントの間に挿入されるフォームに用いられる、建設産業における弾性ジョイントとして有用である。本発明のフォームは従来の水分硬化単一成分フォームシーラントと比較して弾性が高いため、本発明のフォームは、破損もしくは接着破壊することなくジョイントが動く間の発泡及び収縮の高い能力を示す。従って、本発明の組成物より製造された本発明のフォームは、例えば風負荷の繰り返しのような力による移動に耐える。最近の試験によれば、ある種の窓の周囲のジョイントは、従来のフォームシーラントを用いた場合のこのタイプの破壊により設計しなおさなければならないことが示された。

10

【 0 0 5 4 】

以下の実施例は本発明を説明するものであり、本発明の範囲を限定するものではない。パーセントは特に示さない限りすべて質量基準である。

【 0 0 5 5 】

20

実施例 1

容器に15.9パーセントのヒドロキシ末端ポリ（オキシアルキレン）ポリオール（1000 MW トリオール）、63.5パーセントのヒドロキシ末端ポリ（オキシアルキレン）ポリオール（8000 MW ジオール）、1.4パーセントの2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル（D M D E E）（アミン触媒）、15パーセントのトリ（1-メチル-2-クロロエチル）ホスフェート（P C F）（難燃剤）、4.0パーセントのポリアルキレンオキシジメチルシロキサノコポリマー（シリコーン界面活性剤）、及び0.23パーセントの着色剤を含むプレミックスを入れた。

【 0 0 5 6 】

このプレミックスを37.2パーセントのポリメチレンポリフェニルイソシアネート（P M D I）とともに49.6パーセントのエーロゾルに提供した。ガラス攪拌球を缶内のこの混合物に入れた。この缶にエーロゾルタイプバルブを取り付けた。13.2パーセントの量のイソブタン/プロパン/ジメチルエーテル（I P D E）発泡剤をバルブを通してこの缶に入れた。次いでこの缶をよく振盪し、ボックス内に入れた。

30

【 0 0 5 7 】

上記のようにして製造したポリウレタンプレポリマーは以下の質量パーセントを有していた。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

配合物 A

パーセント	成分
37.8	PMDI (Dow Chemical)
7.8	1000mw トリオールポリオール
31.3	8000mw ジオールポリオール
0.69	DMDEE (Huntsman)
7.4	PCF (Akzo Nobel)
0.12	着色剤
2.2	シリコーン界面活性剤 (L-5340, Witco)
12.69	イソブタン/プロパン/DME

10

【0059】

観察されたピニル窓枠歪曲は、ストローエクステンションチップを備えていないガンディスペンサーから分配されたフォームでは約0.04cmであり、ストローチップエクステンダーを備えたガンディスペンサーを用いて分配されたフォームでは約0.08cmであり、トリガー/ストローディスペンサーを通して分配されたフォームでは0.05cmであった。このテストは例3に示す。連続気泡含量は、ストローチップエクステンションを備えていないプラスチック分配ガンを通して分配されたフォームでは約88パーセントであり、ストローチップを備えたプラスチック分配ガンを通して分配されたフォームでは約90パーセントであり、トリガー/ストローディスペンサーを通して分配されたフォームでは約72パーセントであった。最後に、フォームを通過する空気の量は、ストローエクステンションチップを備えたもしくは備えていないガンディスペンサーより、又は例2の方法を用いてトリガー/ストローディスペンサーより分配されたフォームでは約0.01L/sであった。

20

【0060】

比較すると、ストローエクステンションチップを備えていないプラスチック分配ガンを通して分配された従来の一成分フォーム(OCF)シーラント(比較1)に観察されたピニル窓枠歪曲は約0.4cmであり、ストローチップエクステンションを備えたプラスチックガンディスペンサーを用いては約0.54cmであった。連続気泡含量は、ストローチップを用いない場合は約23パーセントであり、ストローチップを用いた場合は14パーセントであった。フォームを通過する空気の量は約0.01L/sであった。トリガー/ストローアプリケーションを通して分配された他の従来のOCFシーラント(比較2及び3)について観察されたピニル窓枠歪曲は約0.59cmであった。連続気泡含量は約15パーセントであった。フォームを通過する空気の量は約0.01L/sであった。以下の表1は、比較例として示した様々な組成の特性を示している。

30

40

【0061】

【表 2】

表 1

配合物	最大歪曲 Cm(インチ)	連続気泡含有率	空気流 L/s (cfm)
**プラスチックガン w/ストローチップ を通した配合物A	0.04(0.02)	88パーセント	0.01(0.02)
**プラスチックガン w/ストローチップを 通した配合物A	0.08(0.03)	90パーセント	0.01(0.01)
*トリガー/ストロー を通したフォーム1	0.05(0.02)	72パーセント	0.01(0.02)
**ストローチップを 備えないプラスチック ガンを通したOCFガン フォーム(比較1)	0.40(0.16)	23パーセント	0.01(0.03)
**ストローチップを 備えたプラスチックガ ンを通したOCFガンフ ォーム(比較1)	0.54(0.21)	14パーセント	0.01(0.03)
*OCFストローフォー ム(比較1)	0.58	13パーセント	0.01(0.02)
*OCFストローフォー ム(比較3)	0.61	31パーセント	0.01(0.03)

注：* =72'×36' ビニル取換窓

** =72'×21' ビニル新設窓

【0062】

実施例 2

空気漏れ率の測定

このテストは、エアチャンバーの1面にテストサンプルをシールし、サンプルに特定の圧力を維持するのに必要な速度でこのチャンバーに空気を供給もしくは排気し、次いで試験片を通した空気流を測定することからなる。テストジグは2枚の木材の間に0.5"の隙間を設けて、39"×3.5"の寸法に切断した。このテストジグを結合させて木材枠を形成し、空気遮断装置に対するシールを提供する。サンプルは、木材枠により形成された隙間の約半分の位置に配置したディスペンサー上のエクステンダーを設置することにより準備した。ポリウレタンフォームを加圧下で長い36"連続ピースに分配した。木材枠に形成されたポリウレタンフォームピースを1~2回で分配した。フォームサンプルを充填した木材枠をテストチャンバーに入れた。サンプルフォームをそのままの状態テストした。特定のテスト圧差に必要な空気流を与えるようデザインされたブLOWERを準備した。オンラインマノメーターによりテスト圧を測定し、空気流測定システムによりテストチャンバーへの空気流を測定した。サンプルをコンディショニングし、73°F±3°F及び50パーセント±5パーセント相対湿度において24時間硬化させ、次いでテストした。サンプルの滑らかな面(側面)をチャンバーの開口部に向けて設置した。サンプルジグをクランプし、サンプルを固定した。空気流メーターを最も低い範囲に開き、圧力を75Paに下げた。テスト条件が安定したら、サンプルを通す空気流を記録した(立法フィート/分、cfm)。本

発明のテストしたサンプルは室温において0.01~0.10cfmの漏出値を記録した。空気流はメーターから直接計算し、結果を表2に示す。OCFを代えた値並びに従来のラテックスフォームシーラント及びファイバーガラスシーラントに得られた値を比較として示す。

【0063】

【表3】

表2

配合物	空気透過率 L/s (cfm)
プラスチックガンw/チップなしを通した配合物A	0.01 (0.02)
トリガー/ストローを通した配合物A	0.01 (0.02)
プラスチックガンw/チップなしを通したOCFガン (比較1)	0.01 (0.03)
OCFストローフォームシーラント (比較2)	0.01 (0.2)
ラテックスフォームシーラント (比較)	0.37 (0.78)
ファイバーガラス、中程度充填 (比較)	0.8 (1.7)
ファイバーガラス、密に充填 (比較)	0.35 (0.74)

10

20

【0064】

実施例3

周囲における窓枠の歪曲測定法

このテストは、窓を開けるのに必要な力を測定することにより窓枠歪曲の程度を測定することからなる。構造体(枠組み)を形成し、窓を支え、開口部をシミュレートする。次いで窓を取り付けた。窓の3つのレベルにおいて枠組みにマークを付した。3つのレベルにおいて枠組みの幅を測定し、当初の外枠組み幅値とした。同じマークにおいて、しかし窓の側面に、窓側面の内側の距離をマークし、最近距離で0.158cmであった。底の距離を測定するため、窓を開き、高さ及び距離を測定した。3つのレベルにおいて合計6つの開口部の隙間の測定を行った(窓の2つの最も長いサイドにおいて各3)。3つのレベルは最も長い窓のサイドの1/3、1/2、2/3にした。下(閉)位置の窓サッシについて、「破壊力」及び高低「開放力」を測定するために窓を引き上げることによって5つの力の測定を行った。窓を上げると、サッシは5倍押し下げられる。窓を発泡する前に、生成物、ラブブックもしくはパッチ、ディスペンサータイプ、温度及び相対湿度を記録する。左サイドから上に向かって横断し、右サイドを降りてフォームを分配した。24時間後、枠組み幅、内窓側面、及び操作力を測定し、フォームによる歪曲及び操作力を測定する。「当初」と「最後」の間の値の差をもとめる。差が0.1587cmより大きいこと及び力が133Nより大きいことは破壊を起こす最小値であると考えられる。表3を参照されたい。

30

40

【0065】

【表4】

表3

配合物及びディスペンサー	最大歪曲 Cm(インチ)	最大操作圧力 発泡前/後
*プラスチックガンを通した配合物A	0.01cm(0.04'')	89N(20lbf)/89N(20lbf)
*トリガー/ストローを通した配合物A	0.05cm(0.02'')	85N(19lbf)/85N(19lbf)
*OCFストローフォームシラント(比較2)	0.58cm(0.23'')	75N(17lbf)/156N(35lbf)
*OCFストローフォームシラント(比較3)	0.61cm(0.24'')	75N(17lbf)/182N(41lbf)

注：* =72' × 36' ビニル取換窓
** =72' × 21' ビニル新設窓

10

【0066】

20

実施例4

容器に16.7パーセントのヒドロキシ末端ポリ(オキシアルキレン)ポリオール(1000MWトリオール、Archからの30-168)、66.9パーセントのヒドロキシ末端ポリ(オキシアルキレン)ポリオール(9300MWトリオール、Archから)、1.2パーセントの2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)(Hantsmanからのアミン触媒)、13.0パーセントのトリ(1-メチル-2-クロロエチル)ホスフェート(PCF)(Akzo Nobelからの難燃剤)、2.0パーセントのシリコーン界面活性剤(witcoからのL-5340)、及び0.2パーセントの着色剤(Millikinから)を含むプレミックスを入れた。

【0067】

このプレミックスを最終配合物の38.6パーセントのポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PMDI)とともに48.2パーセントのエーロゾルに提供した。ガラス攪拌球を缶内のこの混合物に入れた。この缶にエーロゾルタイプバルブを取り付けた。13.2パーセントの量のイソブタン/プロパン/ジメチルエーテル(IPDE)発泡剤をバルブを通してこの缶に入れた。次いでこの缶をよく振盪し、ボックス内に入れた。

30

【0068】

連続気泡含量は、トリガー/ストローアプリーケーターを通して分配したフォームについて約83パーセントであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 1つの好ましい態様の容器及びトリガーストロー/バルブディスペンサーにより窓枠と壁の間の開口ギャップに分配された本発明のフォームを示す。

40

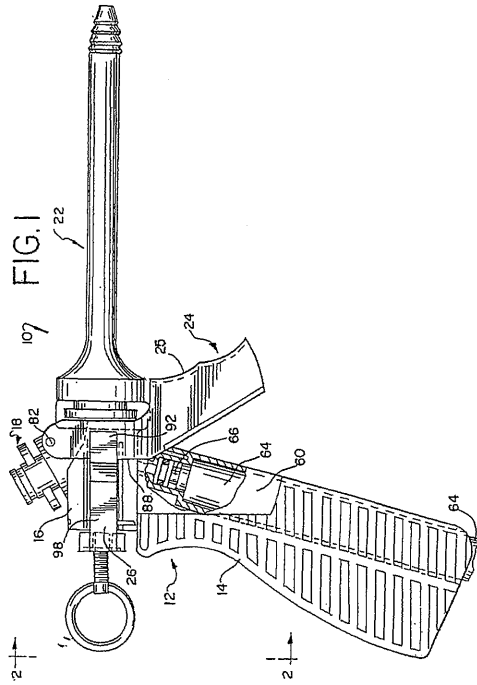
【図2】 図1のトリガーストロー/バルブディスペンサーの1つのタイプの拡大図である。

【図3】 他の好ましい態様の容器及びディスペンサーにより窓枠と壁の間の開口ギャップに分配された本発明のフォームを示す。

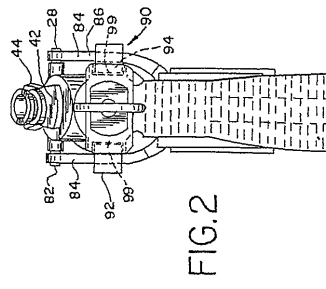
【図4】 他の好ましい態様の容器及びディスペンサーにより窓枠と壁の間の開口ギャップに分配された本発明のフォームを示す。

【図5】 窓枠と壁の間の開口ギャップに適用された本発明のフォームを示す図である。

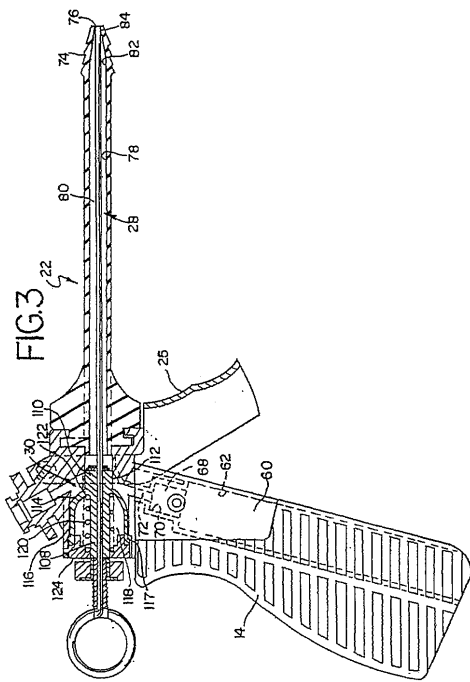
【 図 1 】



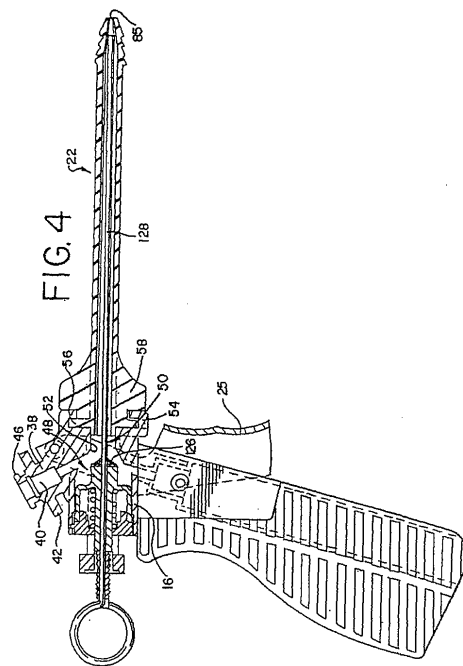
【 図 2 】



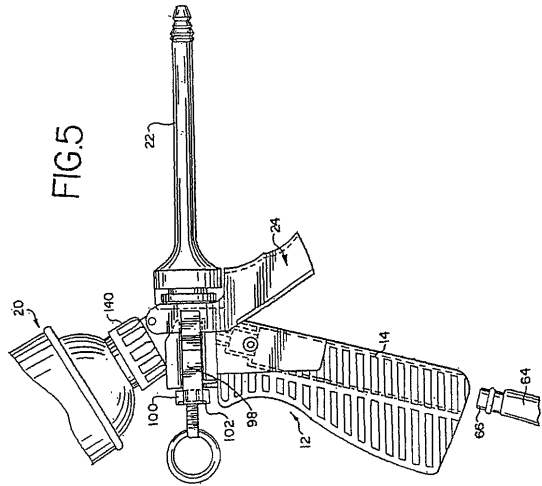
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

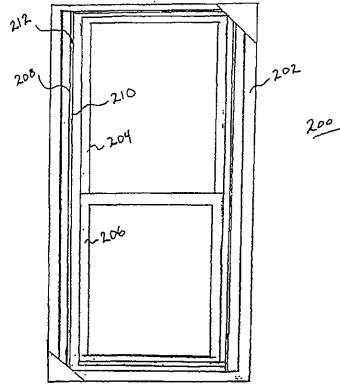


FIGURE 6

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ブローン, ロバート

アメリカ合衆国, イリノイ 60451, ニュー レノックス, イースト サークル ドライブ
443

(72)発明者 ガルシア, ジェス

アメリカ合衆国, イリノイ 60555, ウォレンビル, テンパー ドライブ 733 2エス

(72)発明者 シュッター, デボラー

アメリカ合衆国, イリノイ 60447, ミノーカ, サウス ワベナ 105

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 米国特許第04258140(US, A)

特開昭60-240717(JP, A)

特開昭61-250019(JP, A)

特開昭62-265383(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87