

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5172861号  
(P5172861)

(45) 発行日 平成25年3月27日(2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 65/26 (2006.01)

C O 8 G 65/26

C O 8 G 18/50 (2006.01)

C O 8 G 18/50

G

C O 8 G 101/00 (2006.01)

C O 8 G 101:00

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2009-548225 (P2009-548225)  
 (86) (22) 出願日 平成19年12月11日(2007.12.11)  
 (65) 公表番号 特表2010-516886 (P2010-516886A)  
 (43) 公表日 平成22年5月20日(2010.5.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/025300  
 (87) 国際公開番号 W02008/094239  
 (87) 国際公開日 平成20年8月7日(2008.8.7)  
 審査請求日 平成22年10月21日(2010.10.21)  
 (31) 優先権主張番号 60/898,367  
 (32) 優先日 平成19年1月30日(2007.1.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74) 代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミン開始ポリオール及びアミン開始ポリオールから作製される硬質ポリウレタンフォーム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 . 0 よりも大きく、4 . 0 までである平均官能性(average functionality)を有するアミン開始ポリオール(amine-initiated polyol)であって、前記ポリオールが少なくとも1つのC<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> アルキレンオキシドと、イソホロンジアミン又は1 , 8 - ジアミノ - p - メンタンとの反応生成物である、アミン開始ポリオール。

【請求項 2】

3 . 3 ~ 4 . 0 の官能性及び75 ~ 560 のヒドロキシル当量重量(equivalent weight)を有する、請求項 1 に記載のアミン開始ポリオール。

【請求項 3】

3 . 7 ~ 4 . 0 の官能性及び100 ~ 130 のヒドロキシル当量重量を有する、請求項 2に記載のアミン開始ポリオール。

【請求項 4】

a) 少なくとも、下記1) ~ 3) を含有する反応性混合物を形成すること；及び

1) 請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載されるアミン開始ポリオール、又は、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載されるアミン開始ポリオールと、少なくとも1つの他のポリオールとの混合物(ただし、そのような混合物は少なくとも5重量%の請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載されるアミン開始ポリオールを含有する)；

2) 炭化水素、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、ジアルキルエーテル又はフッ素置換ジアルキルエーテルの少なくとも1つの物

理的発泡剤(physical blowing agent) ; 及び

3) 少なくとも1つのポリイソシアナート

b) 前記反応性混合物を、前記反応性混合物が膨張及び硬化して、硬質ポリウレタンフォームを形成するような条件に供すること

を含む、硬質ポリウレタンフォームを調製するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2007年1月30日に出願された米国仮特許出願第60/898,367号の利益を主張する。

【0002】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームを製造するために有用なポリオール、ならびに、そのようなポリオールから作製される硬質フォームに関する。

【背景技術】

【0003】

様々な硬質ポリウレタンフォームが、この数十年間、電気器具及び他の適用における断熱材フォームとして、同様にまた、様々な他の使用として広く使用されている。これらのフォームは、ポリイソシアナートと、1つ又はそれ以上のポリオール化合物、ポリアミン化合物又はアミノアルコール化合物との反応において調製される。これらのポリオール化合物、ポリアミン化合物又はアミノアルコール化合物は、イソシアナート反応基あたりの当量重量(equivalent weight)が約300までの範囲にあるとして、また、平均して分子あたり3個を超えるヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有するとして特徴づけることができる。この反応は、反応が進むにつれ、ガスを発生する発泡剤の存在下で行われる。このガスが、反応している混合物を膨張させ、セル構造をもたらす。

【0004】

当初、選択される発泡剤は「ハード」なクロロフルオロカーボン(CFC)(例えば、トリクロロフルオロメタン又はジクロロジフルオロメタンなど)であった。これらのCFCにより、非常に良好な断熱性を有するフォームが非常に容易に加工され、また、製造された。しかしながら、これらのCFC発泡剤は、環境への懸念のために次第に使用されなくなっている。

【0005】

様々なCFCが他の発泡剤、例えば、ヒドロフルオロカーボン、低沸点炭化水素、ヒドロクロロフルオロカーボン、エーテル化合物及び水(これはイソシアナートと反応して、二酸化炭素を発生する)などで置き換えられている。大抵の場合、これらの代替発泡剤は、元となったそれらのCFC発泡剤よりも効果が低い断熱材である。断熱をもたらすフォームの能力は「k因子」に関して表されることが多く、この場合、k因子は、フォームの厚さ及びフォーム厚さの両端での加えられた温度差を考慮に入れて、単位面積あたり単位時間についてフォームを通して移動する熱量の尺度である。代替発泡剤を使用して製造されるフォームは、「ハード」なCFC発泡剤を使用して製造されるフォームよりも大きいk因子を有する傾向がある。このため、硬質フォーム製造者は、発泡剤における変化から生じる断熱値の喪失を補うために他の方法で自分たちのフォーム配合物を変更しなければならない。これらの変更の多くは、フォームのセルサイズを小さくすることに集中する。より小さいサイズのセルは、より良好な断熱性をもたらす傾向がある。

【0006】

k因子を改善する、硬質フォーム配合物に対する様々な変更は、望ましくない様式で配合物の加工特性に影響を及ぼす傾向があることが見出されている。配合物の硬化特性は、特に現場注入適用(例えば、電気器具フォームなど)において重要である。例えば、冷蔵庫及び冷凍庫のキャビネットは通常、外側シェル及び内側ライナーを部分的に組み立て、それらを、空洞がそれらの間で形成されるように所定の位置に保持することによって断熱される。これは、多くの場合、ジグ又は他の装置を使用して行われる。フォーム配合物が

10

20

30

40

50

空洞の中に導入され、空洞の中で、フォーム配合物が膨張して、空洞を満たす。フォームは、組み立て物に対して、断熱をもたらす、構造的強度を与える。フォーム配合物が硬化する様式は少なくとも2つの点で重要である。第1に、フォーム配合物は、寸法安定性のフォームを形成するために、迅速に硬化しなければならない、その結果、完成したキャビネットをジグから取り出すことができるようになる。この特性は一般には「型出し」時間として示され、キャビネットが製造され得る速度に直接影響する。

【0007】

加えて、系の硬化特性は、「フローインデックス」又は単に「流動性(flow)」として公知である性質に影響を及ぼす。フォーム配合物は、最小限の制約に逆らって膨張することが許される場合、ある特定の密度(これは「フリーライズ(free rise)密度」として公知である)に膨張する。配合物が冷蔵庫又は冷凍庫のキャビネットを満たさなければならないとき、その膨張はいくつかの点でいくらかの制約を受ける。フォームは、狭い空洞の内部において、主として(水平方向ではなく)垂直方向で膨張しなければならない。結果として、配合物はそれ自身の重量の著しい量に逆らって膨張しなければならない。フォーム配合物はまた、角の周りに、また、壁空洞のすべての部分の中に流れなければならない。加えて、空洞は多くの場合、通気が制限されるか、又は、通気がないので、空洞内の雰囲気によってさらなる圧力が膨張中のフォームにかかる。これらの制約のために、フリーライズ密度だけから予測されるよりも多くの量のフォーム配合物が、空洞を満たすために必要とされる。空洞を最小限に満たすために必要とされるフォーム配合物の量は、最小充填密度(空洞の体積によって除された配合物の重量)として表すことができる。最小充填密度対フリーライズ密度の比率がフローインデックスである。フローインデックスは理想的には1.0であるが、市販の実用的配合物では1.2~1.8の程度である。すべての他のことが等しい場合、より低いフローインデックスが好ましい。これは、より少ない重量のフォームが必要とされるとき、原料費用が安くなるからである。

【0008】

低いk因子に有利である、フォーム配合物に対する様々な変更は、型出し時間又はフローインデックス又は両方に対して悪影響を及ぼす傾向がある。従って、CFCに基づいた従来の配合物にk因子においてぴったりと一致させる配合物が開発されているが、これらの配合物を使用するのにかかる全体的な費用が、多くの場合、低下した生産性(より大きい型出し時間のために)及び増大した原料費用(より大きいフローインデックスのために)に起因して、より高くなる。

【0009】

低いフローインデックス及び短い型出し時間を有する低k因子フォームを提供する硬質フォーム配合物が望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国仮特許出願第60/898,367号(2007年1月30日出願)

【発明の概要】

【0011】

本発明は、1つの態様において、少なくとも1つのC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>アルキレンオキシドと、アミノシクロヘキサナルキルアミン開始剤化合物との反応生成物である、3.0よりも大きく、4.0までである平均ヒドロキシル官能性(average hydroxyl functionality)を有するアミン開始ポリオール(amine-initiated polyol)である。

【0012】

本発明はまた、

a) 少なくとも、

1) 75~560のヒドロキシル当量重量(hydroxyl equivalent weight)を有する本発明の第1の態様によるアミノシクロヘキサナルキルアミン開始ポリオール、又は、そのようなアミノシクロヘキサナルキルアミン開始ポリオールと、少なくとも1つの他のポ

10

20

30

40

50

リオールとの混合物（ただし、そのような混合物は少なくとも5重量%の第1の態様のアミノシクロヘキサンアルキルアミン開始ポリオールを含有する）；

2) 炭化水素、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、ジアルキルエーテル又はフッ素置換ジアルキルエーテルの少なくとも1つの物理的発泡剤(physical blowing agent)；及び

3) 少なくとも1つのポリイソシアナート  
を含有する反応性混合物を形成すること；及び

b) 反応性混合物を、反応性混合物が膨張及び硬化して、硬質ポリウレタンフォームを形成するような条件に供すること

を含む、硬質ポリウレタンフォームを調製するための方法である。

10

【0013】

別の態様において、本発明は、上記方法に従って作製される硬質フォームである。

【0014】

本発明のポリオールを含む硬質フォーム配合物は、多くの場合、(1.8未満のフローインデックスによって示されるような)望ましい硬化特性と、短い型出し時間とを示し、また、硬化して、優れた断熱性(すなわち、低いk因子)を有するフォームを形成することが見出されている。これらの利点が、特に、本発明のアミン開始ポリオールが、4~8のヒドロキシル官能性及び75~200のヒドロキシル当量重量を有する1つ又はそれ以上の他のポリオールを含有する混合物において使用されるときに認められる。

【0015】

20

本発明のアミン開始ポリオールは、少なくとも1つのアミノシクロヘキサンアルキルアミン開始剤化合物から調製されるポリエーテルである。本発明の目的のために、「アミノシクロヘキサンアルキルアミン」開始剤化合物は、シクロヘキサン環において第一級アミノ( $-NH_2$ )基により置換されるシクロヘキサン基を有するもので、シクロヘキサン環において少なくとも1つ(好ましくは1つだけ)のアミノアルキル基によりまた置換されるものである。アミノアルキル基は $-(CR_2)_m-NH_2$ (式中、それぞれのRは独立して、水素又は $C_1-C_4$ アルキルであり、mは1~8の数である)として表すことができる。それぞれのRは好ましくは、独立して、水素又はメチルである。第一級アミノ基及び(1つ又は複数の)アミノアルキル基は、互いに関してオルト位、メタ位又はパラ位に存在することが可能であり、また、互いに関してシス位(両方が環の向かい合う側に位置する)又はトランス位(環の両側に位置する)に存在することができる。シクロヘキサン環はまた、不活性な置換を含有することができる。「不活性な」置換とは、(1)(下記においてより詳しく記載されるような)アルコキシル化の条件のもとでアルキレンオキシドとの反応性がなく、(2)イソシアナート基との反応性がなく、かつ、(3)アミノシクロヘキサンアルキルアミン化合物がアルコキシル化され得ること、及び、得られたポリオールがポリイソシアナートと反応して、ウレタン連結を形成し得ることに著しい影響を与えない置換のことである。不活性な置換には、ヒドロカルビル置換(例えば、アルキル、アルケニル、アルキニルアリール、アリール置換アルキル及びシクロアルキルなど)、エーテル基及び第三級アミノ基などが含まれる。存在し得る何らかの置換基は $C_1-C_4$ アルキル(特にメチル)であることが好ましい。シクロヘキサン環は、アミノ基が結合する炭素原子においてメチル置換されることが特に好ましい。

30

40

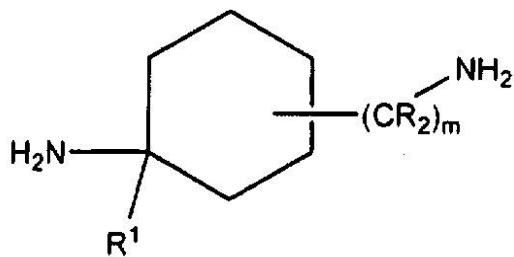
【0016】

ちょうど記載されたような2つ又はそれ以上の開始剤化合物の混合物を使用することができる。前記構造の開始剤は2つ又はそれ以上のジステレオマー形態で存在する場合がある。そのような場合、そのようなジステレオマー形態のいずれか、又は、そのようなジステレオマー形態のいずれか2つ又はそれ以上の混合物を使用することができる。

【0017】

アミノシクロヘキサンアルキルアミン化合物の1つの種類には、下記の構造Iによって表される化合物が含まれる。

## 【化 1】



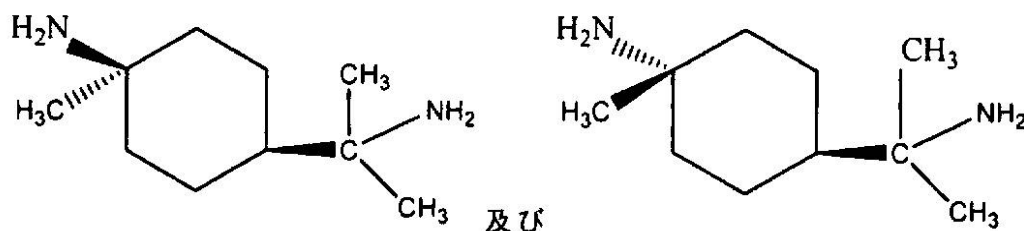
( I )

式中、 $R^1$  は  $C_1 - C_4$  アルキルであり、 $R$  及び  $m$  は上で定義される通りである。構造 I におけるそれぞれの  $R$  基は好ましくは、独立して、水素又はメチルであり、 $R^1$  は好ましくはメチルである。構造 I において、 $-(CR_2)_m-NH_2$  基は、シクロヘキサン環に直接結合するアミノ基に対してオルト、メタ又はパラであり得る。構造 I における  $-NH_2$  基及び  $-(CR_2)_m-NH_2$  基は互いに関してシス位又はトランス位に存在することができる。構造 I において、シクロヘキサン炭素原子は、示される  $-NH_2$  基、 $-R^1$  基及び  $-(CR_2)_m-NH_2$  基に加えて、不活性な置換基を含有することができる。構造 I に対応する好ましい開始剤化合物の 1 つが、シクロヘキサンメタンアミン、すなわち、4-アミノ- , 4-トリメチル- (9CI) (これはまた、*p*-メンタン-1, 8-ジアミン (*p*-menthane-1,8-diamine) 又は 1, 8-ジアミノ-*p*-メンタン (1,8-diamino-*p*-menthane) として公知) である。この化合物は、下記のように 2 つのジアステレオマー

10

20

## 【化 2】



及び

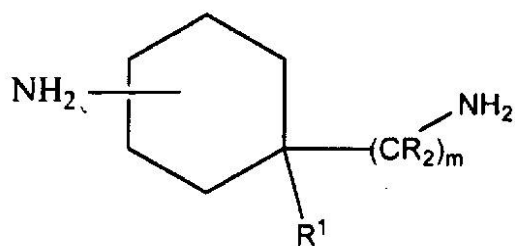
30

これらのジアステレオマー形態のどちらか、又は、両方の混合物を使用することができる。

## 【0018】

第 2 のタイプのアミノシクロヘキサンアルキルアミン開始剤が下記の構造 II に対応する。

## 【化 3】



( II )

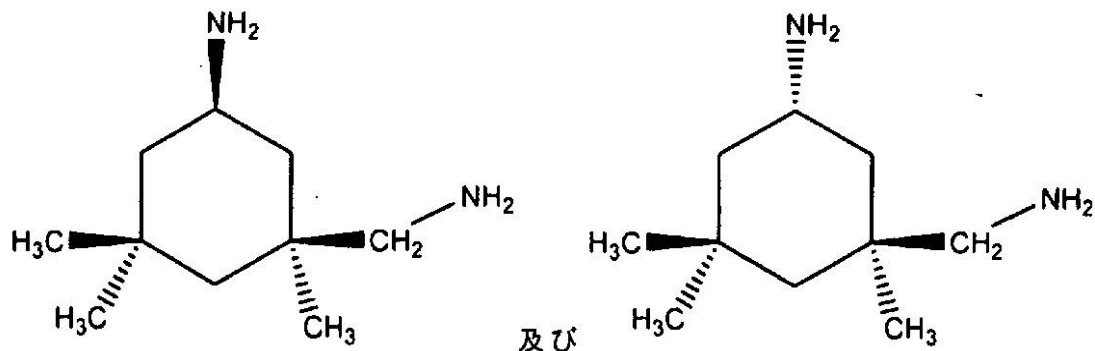
式中、 $R$ 、 $R^1$  及び  $m$  は上で定義される通りである。構造 I の場合と同様に、構造 II におけるそれぞれの  $R$  基は好ましくは、独立して、水素又はメチルであり、 $R^1$  は好ましくはメチルである。構造 II において、 $-(CR_2)_m-NH_2$  基は、シクロヘキサン環に直接結合するアミノ基に対してオルト、メタ又はパラであり得る。構造 II における  $-NH_2$  基及び  $-(CR_2)_m-NH_2$  基は互いに関してシス位又はトランス位に存在することができる。構造 II において、シクロヘキサン炭素原子は、示される  $-NH_2$  基、

40

50

$R^1$  基及び  $-(CR_2)_m-NH_2$  基に加えて、不活性な置換基を含有することができる。式ⅠⅠに対応する特に好ましい開始剤化合物の1つが、5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミンであり、これはイソホロンジアミンとして一般に公知である。イソホロンジアミンもまた、下記のように2つのジアステレオマー形態で存在する。

【化4】



10

再度ではあるが、これらの形態のどちらか、又は、それらの混合物を使用することができる。

【0019】

20

市販されているアミノシクロヘキサンアルキルアミン化合物は少量（典型的には3重量%未満）の不純物を含有する傾向があり、この場合、不純物は、主として他のアミン化合物又はジアミン化合物である傾向がある。これらの市販の物質は本発明における開始剤として好適である。

【0020】

開始剤化合物は、少なくとも1つの $C_2-C_4$ アルキレンオキシドと反応して本発明のアミン開始ポリオールを製造する。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、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、又は、これらの2つ又はそれ以上の組合せであり得る。2つ又はそれ以上のアルキレンオキシドが使用される場合、それらは、開始剤化合物に、（ランダムコポリマーを形成するために）同時に、又は、（ブロックコポリマーを形成するために）逐次的に加えることができる。ブチレンオキシド及びテトラメチレンオキシドは一般にあまり好ましくない。エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの混合物がより好ましい。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物はこれらのオキシドを任意の割合で含有することができる。例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物は10重量パーセント～90重量パーセントのエチレンオキシドを含有することができ、好ましくは、30重量パーセント～70重量パーセントのエチレンオキシド又は40重量パーセント～60重量パーセントのエチレンオキシドを含有することができる。

30

【0021】

十分なアルキレンオキシド（1つ又は複数）が、開始剤に加えられ、分子あたりのヒドロキシル基が3.0個を超え、4.0個までもの数の平均ヒドロキシル官能性を有するポリオールが製造される。そのようなポリオールに好ましい平均ヒドロキシル官能性は3.3～4.0であり、より好ましい平均ヒドロキシル官能性は3.7～4.0である。硬質ポリウレタンフォームを調製するために有用な本発明のポリオールは好適には、75～560のヒドロキシル当量重量を有する。硬質フォームを製造するための好ましいヒドロキシル当量重量は90～175であり、硬質フォームを製造するためのより好ましいヒドロキシル当量重量は100～130である。

40

【0022】

アルコキシル化反応が従来的には、アルキレンオキシド（1つ又は複数）と開始剤化合物との混合物を形成し、この混合物を高温及び加圧された圧力の条件に供することによ

50

て行われる。重合温度は、例えば、110 ~ 170 であり得、圧力は、例えば、2 bar ~ 10 bar (200 kPa ~ 1000 kPa) であり得る。触媒を、特に、1モルを超えるアルキレンオキシド(1つ又は複数)が開始剤化合物におけるアミン水素の1当量あたりに加えられることになる場合、使用することができる。好適なアルコキシル化触媒には、強塩基、例えば、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム)など、同様にまた、いわゆる二重金属シアニド触媒(この中で、亜鉛ヘキサシアノコバルタート錯体が最も注目される)が含まれる。反応を、触媒が最初の段階では使用されず、0.5モル~1.0モルのアルキレンオキシドがアミン水素の1当量あたり開始剤に加えられる2つ又はそれ以上の段階、その後、さらなるアルキレンオキシドが、記載されるような触媒の存在下で加えられる1つ又はそれ以上のその後の段階で行うことができる。反応が完了した後、触媒を失活させることができ、及び/又は、除去することができる。アルカリ金属水酸化物触媒を除去することができ、又は、生成物中に残すことができ、又は、酸及び生成物中に残った残渣で中和することができる。二重金属シアニド触媒の残渣は生成物中に残される場合があるが、所望されるならば、それに代わって除去することができる。

10

#### 【0023】

好ましいアミン開始ポリオールは、(a)イソホロンジアミン又は1,8-ジアミノ-p-メンタンと、エチレンオキシドとの反応生成物、(b)イソホロンジアミン又は1,8-ジアミノ-p-メンタンと、プロピレンオキシドとの反応生成物、及び、(c)イソホロンジアミン又は1,8-ジアミノ-p-メンタンと、30モルパーセント~70モルパーセントのエチレンオキシド及び70モルパーセント~30モルパーセントのプロピレンオキシドの混合物との反応生成物であり、それぞれの場合において、反応生成物は3.3~4.0(特に、3.7~4.0)のヒドロキシル官能性及び90~175(特に、100~130)のヒドロキシル当量重量を有する。

20

#### 【0024】

本発明のアミン開始ポリオールは、硬質ポリウレタンフォームを調製するとき有用であり、特にそのヒドロキシル当量重量が75~560であるときに有用である。そのような硬質ポリウレタンフォームは、(1)アミン開始ポリオール(ただし、場合によっては1つ又はそれ以上の他のポリオールとの組合せで)、(2)少なくとも1つの有機ポリイソシアナート、及び、(3)下記においてより詳しく記載されるような少なくとも1つの物理的発泡剤を少なくとも含有するポリウレタン形成組成物から調製される。

30

#### 【0025】

本発明のアミン開始ポリオールは好適には、ポリウレタン形成組成物に存在する全ポリオールの少なくとも5重量パーセントを構成する。このレベルよりも低い場合、本発明のポリオールを使用することの利点はわずかである。本発明のアミン開始ポリオールをポリウレタン形成組成物における唯一のポリオールとすることができる。しかしながら、ほとんどの場合において、本発明のアミン開始ポリオールは、少なくとも1つの他のポリオールを含有する混合物において使用されること、及び、本発明のアミン開始ポリオールはポリオール混合物の約5重量%~約75重量%を構成することが予想される。例えば、本発明のアミン開始ポリオールは、ポリオール混合物の10重量%~約60重量%、又は、ポリオール混合物の約10重量%~約50重量%を構成することができる。

40

#### 【0026】

ポリオールの混合物が使用されるとき、ポリオール混合物は、好ましくは、平均して1分子あたり3.5個~約7個のヒドロキシル基、及び、約90~約175の平均ヒドロキシル当量重量を有する。混合物がこれらのパラメーターを満たす場合、混合物中の個々のポリオールのいずれかが、官能性及び/又は当量重量をそれらの範囲から外れて有する場合がある。水は、ポリオール混合物の官能性及び当量重量を求める際には考慮されない。

#### 【0027】

ポリオール混合物により好ましい平均ヒドロキシル官能性は分子あたり約3.8個~約6個のヒドロキシル基である。ポリオール混合物により一層好ましい平均ヒドロキシル官

50

能性は分子あたり約 3 . 8 個 ~ 約 5 個のヒドロキシル基である。ポリオール混合物により好ましい平均ヒドロキシル当量重量は約 1 1 0 ~ 約 1 3 0 である。

【 0 0 2 8 】

本発明のアミン開始ポリオールと併用することができる好適なポリオールには、ポリエーテルポリオールが含まれ、これは従来的には、アルキレンオキシドを、多数の活性な水素原子を有する開始剤化合物（又は開始剤化合物の混合物）に対して重合することによって作製される。そのような開始剤化合物（1つ又は複数）には、アルキレングリコール類（例えば、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール及び1, 6 - ヘキサジオールなど）、グリコールエーテル類（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールなど）、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール、スクロース、グルコース、フルクトース又は他の糖類などが含まれ得る。開始剤化合物の一部は、第一級アミノ基及び/又は第二級アミノ基を含有するものであってもよく、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、ジイソプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、メタノールアミン、ジメタノールアミン及びトルエンジアミン（すべての異性体）などであり得る。これらのタイプのアミン開始ポリオールは、やや自己触媒的である傾向がある。さらなるポリオール（1つ又は複数）を作製するために使用されるアルキレンオキシドは、本発明のアミン開始ポリオールに関して上に記載された通りである。選択されるアルキレンオキシドは、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混合物である。

【 0 0 2 9 】

ポリエステルポリオールもまた、さらなるポリオールとして使用することができ、しかし、ポリエステルポリオールは、より低い官能性を有する傾向があるので、一般にはあまり好ましくない。ポリエステルポリオールには、ポリオール（好ましくはジオール）と、ポリカルボン酸又はその無水物（好ましくはジカルボン酸又はジカルボン酸無水物）との反応生成物が含まれる。ポリカルボン酸又は無水物は、脂肪族、脂環族、芳香族及び/又は複素環族であってもよく、また、置換されてもよい（例えば、ハロゲン原子などにより置換され得る）。ポリカルボン酸は不飽和であってもよい。これらのポリカルボン酸の例には、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸無水物、フタル酸無水物、マレイン酸、マレイン酸無水物及びフマル酸が含まれる。ポリエステルポリオールを作製するのに使用されるポリオールには、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコールなどが含まれる。

【 0 0 3 0 】

1つの好ましい実施形態において、本発明のアミン開始ポリオールは、分子あたり4 . 5 個 ~ 7 個のヒドロキシル基の平均官能性及び1 0 0 ~ 1 7 5 のヒドロキシル当量重量を有する少なくとも1つの他のポリエーテルポリオールとの混合物として使用される。そのような他のポリエーテルポリオールは、例えば、ソルビトール開始ポリエーテル又はスクロース/グリセリン開始ポリエーテルである場合がある。本発明のアミン開始ポリオールは、この場合において混合物の重量の1 0 % ~ 7 0 % を構成することができる。使用することができる好適なソルビトール開始ポリエーテル又はスクロース/グリセリン開始ポリエーテルの例には、V o r a n o l（登録商標）3 6 0、V o r a n o l（登録商標）R N 4 1 1、V o r a n o l（登録商標）R N 4 9 0、V o r a n o l（登録商標）3 7 0



、Voranol（登録商標）446、Voranol（登録商標）520、Voranol（登録商標）550及びVoranol（登録商標）482の各種ポリオールが含まれる（これらのすべてがDow Chemicalから入手可能である）。

#### 【0031】

別の好ましい実施形態において、本発明のアミン開始ポリオールは、分子あたり4.5個～7個のヒドロキシル基の平均官能性及び100～175のヒドロキシル当量重量を有する、アミン開始型ではない少なくとも1つの他のポリエーテルポリオールと、2.0～4.0（好ましくは3.0～4.0）の平均官能性及び100～225のヒドロキシル当量重量を有する少なくとも1つの他のアミン開始ポリオールとをもまた含有するポリオール混合物で使用される。そのような他のアミン開始ポリオールは、例えば、アンモニア、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、ジイソプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、メタノールアミン、ジメタノールアミン及びトルエンジアミン（すべての異性体）などにより開始され得る。エチレンジアミン開始ポリオール及びトルエンジアミン開始ポリオールがこの場合には好ましい。ポリオール混合物は、5重量%～50重量%の本発明のアミン開始ポリオール、20重量%～70重量%の非アミン開始ポリオール、及び、2重量%～20重量%のそのような他のアミン開始ポリオールを含有することができる。ポリオール混合物は15重量%までのさらに別のポリオールを含有することができ、この場合、このさらに別のポリオールはアミン開始型ではなく、2.0～3.0のヒドロキシル官能性及び90～500（好ましくは200～500）のヒドロキシル当量重量を有する。ちょうど記載されたようなポリオール混合物の具体的な例には、5重量%～50重量%の本発明のアミン開始ポリオールと、20%～70%の、分子あたり4.5個～7個のヒドロキシル基の平均官能性及び100～175のヒドロキシル当量重量を有するソルビトール開始ポリエーテルポリオール又はスクロース/グリセリン開始ポリエーテルポリオールと、2重量%～20重量%の、100～225の当量重量を有するエチレンジアミン開始ポリオールと、0重量%～15重量%の、2.0～3.0の官能性及び200～500のヒドロキシル当量重量を有する非アミン開始ポリオールとの混合物が含まれる。

#### 【0032】

記載されるようなポリオール混合物は、構成成分のポリオールを個々に作製し、その後、それらを配合して一緒にすることによって調製することができる。代替として、ポリオール混合物は、それぞれの開始剤化合物の混合物を形成し、その後、開始剤混合物をアルコキシル化して、ポリオール混合物を直接形成することによって調製することができる。そのような「共開始」ポリオールは、アミン開始ポリオールのブレンド配合物を形成するために、アミノシクロヘキサナルキルアミン及び別のアミンを開始剤として使用して調製される場合がある。これらの方法の組合せもまた使用することができる。

#### 【0033】

ポリウレタン形成組成物は少なくとも1つの有機ポリイソシアナートを含有する。有機ポリイソシアナート又はその混合物は好都合には、平均して分子あたり少なくとも2.5個のイソシアナート基を含有する。好ましいイソシアナート官能性は、分子あたり約2.5個～約3.6個のイソシアナート基、又は、分子あたり約2.6個～約3.3個のイソシアナート基である。ポリイソシアナート又はその混合物は好都合には、約130～200のイソシアナート当量重量を有する。これは好ましくは130～185であり、より好ましくは130～170である。これらの官能性及び当量重量の値は、全体として混合物がこれらの値を満たす場合、混合物におけるいずれか1つのポリイソシアナートに関して適用される必要はない。

#### 【0034】

好適なポリイソシアナートには、芳香族ポリイソシアナート、脂肪族ポリイソシアナート及び脂環族ポリイソシアナートが含まれる。芳香族ポリイソシアナートが一般には好ましい。例示的なポリイソシアナートには、例えば、m-フェニレンジイソシアナート、2

、4 - トルエンジイソシアナート及び / 又は 2 , 6 - トルエンジイソシアナート ( T D I ) 、ジフェニルメタンジイソシアナート ( M D I ) の様々な異性体、ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジイソシアナート、テトラメチレン - 1 , 4 - ジイソシアナート、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイソシアナート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアナート、水素化 M D I (  $H_{1.2}$  M D I ) 、ナフチレン - 1 , 5 - ジイソシアナート、メトキシフェニル - 2 , 4 - ジイソシアナート、4 , 4 ' - ビフェニレンジイソシアナート、3 , 3 ' - ジメチオキシ - 4 , 4 ' - ビフェニルジイソシアナート、3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアナート、4 , 4 ' , 4 '' - トリフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、水素化ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート、トルエン - 2 , 4 , 6 - トリイソシアナート及び 4 , 4 ' - ジメチルジフェニルメタン - 2 , 2 ' , 5 , 5 ' - テトライソシアナートが含まれる。好ましいポリイソシアナートは、いわゆるポリマー状 M D I 製造物であり、これはモノマー状 M D I でのポリメチレンポリフェニルポリイソシアナートの混合物である。特に好適なポリマー状 M D I 製造物は遊離 M D I 含有量が 5 重量 % ~ 50 重量 % であり、より好ましくは 10 重量 % ~ 40 重量 % である。そのようなポリマー状 M D I 製造物が、The Dow Chemical Company から P A P I (登録商標) 及び V o r a n a t e (登録商標) の商品名で入手可能である。

10

#### 【0035】

特に好ましいポリイソシアナートが、分子あたり 2 . 6 個 ~ 3 . 3 個のイソシアナート基の平均イソシアナート官能性及び 130 ~ 170 のイソシアナート当量重量を有するポリマー状 M D I 製造物である。そのようなタイプの好適な市販されている製造物には、P A P I (商標) 27、V o r a n a t e (商標) M229、V o r a n a t e (商標) 220、V o r a n a t e (商標) 290、V o r a n a t e (商標) M595 及び V o r a n a t e (商標) M600 が含まれる (これらはすべてが Dow Chemical から得られる)。

20

#### 【0036】

イソシアナート末端のプレポリマー及び準プレポリマー (プレポリマーと、未反応ポリイソシアナート化合物との混合物) もまた使用することができる。これらは、化学量論的過剰の有機ポリイソシアナートをポリオール (例えば、上記で記載されるようなポリオールなど) と反応することによって調製される。これらのプレポリマーを調製するための好適な方法が周知である。そのようなプレポリマー又は準プレポリマーは好ましくは、2 . 5 ~ 3 . 6 のイソシアナート官能性及び 130 ~ 200 のイソシアナート当量重量を有する。

30

#### 【0037】

ポリイソシアナートは、80 ~ 600 のイソシアナート指数を提供するために十分な量で使用される。イソシアナート指数は、ポリウレタン形成組成物におけるイソシアナート反応基の数 (これには、イソシアナート反応性発泡剤 (例えば、水など) によって含有されるイソシアナート反応基が含まれる) により除され、100 が乗じられる、ポリイソシアナート成分によって提供される反応性イソシアナート基の数として計算される。水は、イソシアナート指数を計算するために、分子あたり 2 つのイソシアナート反応基を有すると見なされる。好ましいイソシアナート指数は 90 ~ 400 であり、より好ましいイソシアナート指数は 100 ~ 150 である。

40

#### 【0038】

ポリウレタン形成組成物において使用される発泡剤には、炭化水素、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、ジアルキルエーテル又はフッ素置換ジアルキルエーテル、あるいは、これらの 2 つ又はそれ以上の混合物である少なくとも 1 つの物理的発泡剤が含まれる。これらのタイプの発泡剤には、プロパン、イソペンタン、n - ペンタン、n - ブタン、イソブテン、シクロペンタン、ジメチルエーテル、1 , 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン (H C F C - 141b)、クロロジフルオロメタン (H C F C - 22)、1 - クロロ - 1 , 1 - ジフルオロエタン (H C F C

50

- 1 4 2 b )、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン ( H F C - 1 3 4 a )、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン ( H F C - 3 6 5 m f c )、1, 1 - ジフルオロエタン ( H F C - 1 5 2 a )、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン ( H F C - 2 2 7 e a ) 及び 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン ( H F C - 2 4 5 f a ) が含まれる。炭化水素系発泡剤及びヒドロフルオロカーボン系発泡剤が好ましい。水を物理的発泡剤に加えて配合においてさらに含むことは一般に好ましい。

【 0 0 3 9 】

発泡剤 ( 1 つ又は複数 ) は好ましくは、配合物が硬化して、 $16 \text{ kg} / \text{m}^3 \sim 160 \text{ kg} / \text{m}^3$  ( 好ましくは  $16 \text{ kg} / \text{m}^3 \sim 64 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、特に  $20 \text{ kg} / \text{m}^3 \sim 48 \text{ kg} / \text{m}^3$  ) の成形密度を有するフォームを形成するように十分な量で使用される。これらの密度を達成するために、炭化水素系発泡剤又はヒドロフルオロカーボン系発泡剤が従来のには、100重量部のポリオール ( 1 つ又は複数 ) あたり約10重量部～約40重量部 ( 好ましくは約12重量部～約35重量部 ) に及ぶ量で使用される。水はイソシアナート基と反応して、二酸化炭素を生成し、この二酸化炭素が膨張ガスとして作用する。水は好適には、100重量部のポリオール ( 1 つ又は複数 ) あたり0.5重量部～3.5重量部 ( 好ましくは1.5重量部～3.0重量部 ) の範囲内の量で使用される。

【 0 0 4 0 】

ポリウレタン形成組成物は典型的には、少なくとも1つの触媒を、ポリオール ( 1 つ又は複数 ) 及び/又は水と、ポリイソシアナートとの反応のために含むようになる。好適なウレタン形成触媒には、米国特許第4, 390, 645号によって記載されるウレタン形成触媒、及び、国際公開第02/079340号に記載されるウレタン形成触媒が含まれる ( これらはともに参照により本明細書中に組み込まれる )。代表的な触媒には、第三級アミン化合物及びホスフィン化合物、様々な金属のキレート、強酸の酸性金属塩、強塩基、様々な金属のアルコラート及びフェノラート、様々な金属との有機酸の塩、四価スズ、三価及び五価のAs、Sb及びBiの有機金属誘導体、ならびに、鉄及びコバルトの金属カルボニルが含まれる。

【 0 0 4 1 】

第三級アミン触媒が一般には好ましい。第三級アミン触媒には、ジメチルベンジルアミン ( 例えば、Rhine Chemie から得られる Desmorapid ( 登録商標 ) DB など )、1, 8 - ジアザ ( 5, 4, 0 ) ウンデカン - 7 ( 例えば、Air Products から得られる Polycat ( 登録商標 ) SA - 1 など )、ペンタメチルジエチレントリアミン ( 例えば、Air Products から得られる Polycat ( 登録商標 ) 5 など )、ジメチルシクロヘキシルアミン ( 例えば、Air Products から得られる Polycat ( 登録商標 ) 8 など )、トリエチレンジアミン ( 例えば、Air Products から得られる Dabco ( 登録商標 ) 33LV など )、ジメチルエチルアミン、n - エチルモルホリン、N - アルキルジメチルアミン化合物 ( 例えば、N - エチル - N, N - ジメチルアミン及び N - セチル - N, N - ジメチルアミンなど )、N - アルキルモルホリン化合物 ( 例えば、N - エチルモルホリン及び N - ココモルホリンなど ) などがある。有用な他の第三級アミン触媒には、Air Products によって、Dabco ( 登録商標 ) NE1060、Dabco ( 登録商標 ) NE1070、Dabco ( 登録商標 ) NE500、Dabco ( 登録商標 ) TMR - 2、Dabco ( 登録商標 ) TMR30、Polycat ( 登録商標 ) 1058、Polycat ( 登録商標 ) 11、Polycat 15、Polycat ( 登録商標 ) 33、Polycat ( 登録商標 ) 41 及び Dabco ( 登録商標 ) MD45 の商品名で販売される第三級アミン触媒、ならびに、Huntsman によって ZR50 及び ZR70 の商品名で販売される第三級アミン触媒が含まれる。加えて、いくつかのアミン開始ポリオールを触媒物質として本明細書中では使用することができ、これには、国際公開第01/58976号に記載されるアミン開始ポリオールが含まれる。上記の2つ又はそれ以上の混合物を使用することができる。

【 0 0 4 2 】

触媒は、触媒として十分な量で使用される。好ましい第三級アミン触媒については、触媒の好適な量は、100重量部のポリオール（1つ又は複数）あたり、第三級アミン触媒（1つ又は複数）が約1部～約4部（特に約1.5部～約3部）である。

#### 【0043】

ポリウレタン形成組成物はまた、好ましくは、ガスを生成して、気泡を形成し、フォームを膨張させるとき、組成物のセルを安定化しやすくする少なくとも1つの界面活性剤を含有する。好適な界面活性剤の例には、脂肪酸のアルカリ金属塩及びアミン塩（例えば、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、リシノール酸ナトリウム、オレイン酸ジエタノールアミン、ステアリン酸ジエタノールアミン、リシノール酸ジエタノールアミンなど）；スルホン酸類（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸及びジナフチルメタンスルホン酸など）のアルカリ金属塩及びアミン塩；リシノール酸；シロキサン-オキサリレン（oxalkylene）ポリマー又はシロキサン-オキサリレンコポリマー及び他の有機ポリシロキサン；オキセチル化（oxethylated）アルキルフェノール（例えば、The Dow Chemical Companyから得られるTergitol NP9及びTriton X100など）；オキシエチル化脂肪アルコール、例えば、The Dow Chemical Companyから得られるTergitol 15-S-9など；パラフィンオイル；ひまし油；リシノール酸エステル；ターキーレッドオイル；ピーナッツ油；パラフィン；脂肪アルコール；ポリオキシアルキレン側鎖基及びフルオロアルカン側鎖基を有するジメチルポリシロキサン及びオリゴマー状アクリラートが含まれる。これらの界面活性剤は一般には、100重量部のポリオールに基づいて、0.01重量部～6重量部の量で使用される。

#### 【0044】

有機シリコン界面活性剤が一般には好ましいタイプである。広範囲の様々なこれらの有機シリコン界面活性剤が市販されており、これらには、Goldschmidtによって、Tegostab（登録商標）の名称で販売される界面活性剤（例えば、Tegostab B-8462、同B8427、同B8433及び同B-8404などの各種界面活性剤）、及び、OSi Specialtiesによって、Niax（登録商標）の名称で販売される界面活性剤（例えば、Niax（登録商標）L6900及び同L6988などの各種界面活性剤）、ならびに、Air Products and Chemicalsから市販されている様々な界面活性剤製造物（例えば、DC-193、DC-198、DC-5000、DC-5043及びDC-5098などの各種界面活性剤）が含まれる。

#### 【0045】

上記成分に加えて、ポリウレタン形成組成物は様々な補助的成分を含むことができ、例えば、フィラー、着色剤、臭気遮蔽剤、難燃剤、殺生物剤、酸化防止剤、UV安定剤、耐電防止剤及び粘度調整剤などを含むことができる。

#### 【0046】

好適な難燃剤の例には、リン化合物、ハロゲン含有化合物及びメラミンが含まれる。

#### 【0047】

フィラー及び顔料の例には、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、アゾ/ジアゾ色素、フタロシアニン系化合物、ジオキサジン系化合物、再生硬質ポリウレタンフォーム及びカーボンブラックが含まれる。

#### 【0048】

UV安定剤の例には、ヒドロキシベンゾトリアゾール系化合物、ジメチルジブチルチオカルバマート、2,6-ジ第三級ブチルカテコール、ヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物及びホスファイト系化合物が含まれる。

#### 【0049】

フィラーを除いて、上記添加剤は一般には少量で使用され、例えば、それぞれがポリウレタン配合物の0.01重量パーセント～3重量パーセントなどの量で使用される。フィラーはポリウレタン配合物の50重量%もの大きい量で使用される場合がある。

## 【 0 0 5 0 】

ポリウレタン形成組成物は、様々な成分を、ポリオール（１つ又は複数）及びイソシアナート（１つ又は複数）が反応し、発泡剤がガスを発生し、組成物が膨張及び硬化するような条件のもとで一緒にすることによって調製される。ポリイソシアナートを除くすべての成分（又はその任意の部分的組合せ）を、所望されるならば、配合されたポリオール組成物に予備配合することができ、配合されたポリオール組成物は、その後、フォームが調製されることになる時、ポリイソシアナートと混合される。成分は、所望されるならば、予熱することができるが、これは通常の場合には必ずしも必要ではなく、成分は、反応を行うために室温付近（約 22℃）で一緒にすることができる。熱を、硬化を行わせるために組成物に加えることは通常の場合には必ずしも必要ではないが、所望されるならば、これ

10

## 【 0 0 5 1 】

本発明は、いわゆる「現場注入」適用において特に有用であり、この場合、ポリウレタン形成組成物が空洞の中に分注され、空洞内で発泡して、空洞を満たし、組み立て物に対する構造的属性及び／又は断熱的属性を提供する。用語「現場注入」は、フォームが、１工程で作製され、その後、別個の製造工程で所定の位置に組み立てられるのではなく、フォームが必要とされる場所において作製されることを示す。現場注入法は、断熱材フォームを含有する壁を有する電気器具製品（例えば、冷蔵庫、冷凍庫及びクーラーなど）及び類似した製品を作製するために一般に使用される。アミン開始ポリオールがポリウレタン形成組成物に存在することにより、配合物には良好な流動性及び短い型出し時間が提供され、一方で、同時に、低い k 因子のフォームが製造される傾向がある。

20

## 【 0 0 5 2 】

電気器具（例えば、冷蔵庫、冷凍庫及びクーラーなど）の壁は、最も好都合には、最初に外側シェル及び内側ライナーを組み立てて一緒にし、その結果、空洞が、シェルと、ライナーとの間に形成されるようにすることによって本発明に従って断熱される。空洞により、製造されるフォームの大きさ及び形状と同様に、断熱されるべき空間が規定される。典型的には、シェル及びライナーは、フォーム配合物の導入の前に、何らかの方法で、例えば、溶着、溶融接着によって、あるいは、何らかの接着剤の使用（又は、これらの何らかの組合せ）によって接合されて一緒にになる。シェル及びライナーは、ジグ又は他の装置を使用して、正しい相対的位置で支持又は保持することができる。空洞への１つ又はそれ以上の注入口が設けられ、これらの注入口を介してフォーム配合物を導入することができる。通常、１つ又はそれ以上の排出口が、空洞がフォーム配合物で満たされ、また、フォーム配合物が膨張するとき、空洞内の空気が逃れることを可能にするために設けられる。

30

## 【 0 0 5 3 】

シェル及びライナーを構成する材料は、材料がフォーム配合物の硬化反応及び膨張反応の条件に耐えることができる場合、特に重要ではない。ほとんどの場合、構成材料は、最終製品において所望される特定の性能属性に関して選択されるようになる。金属、例えば、スチールなどが、特に大型電気器具（例えば、冷凍庫又は冷蔵庫など）においてシェルとして一般に使用される。プラスチック、例えば、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレンスチレン - アクリロニトリル樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂又は耐衝撃性ポリスチレンなどが、より多くの場合には、小型電気器具（例えば、クーラーなど）、又は、軽量であることが重要である電気器具のためのシェルを作製するために使用される。ライナーは金属であってもよいが、より典型的には、ちょうど記載されたようにプラスチックである。

40

## 【 0 0 5 4 】

その後、フォーム配合物が空洞の中に導入される。フォーム配合物の様々な成分が混合されて一緒にになり、混合物が素早く空洞の中に導入され、空洞内で、成分が反応し、膨張する。ポリオール（１つ又は複数）を、配合されたポリオールを製造するために、水及び発泡剤（ならびに、同様に、多くの場合には触媒及び／又は界面活性剤）と一緒に予備混合して一緒にすることは一般的である。そのような配合されたポリオールは、フォームを

50

調製するときが来るまで貯蔵することができ、フォームを調製するとき、配合されたポリオールはポリイソシアナートと混合され、空洞の中に導入される。成分を空洞の中に導入する前に成分を加熱することは通常の場合には要求されず、また、硬化させるに空洞内の配合物を加熱することも通常の場合には要求されない。しかしながら、これらの工程のいずれか又は両方を、所望されるならば、採用することができる。シェル及びライナーは、場合によってはヒートシンクとして作用することができ、反応中のフォーム配合物からの熱を除くことができる。必要ならば、シェル及び/又はライナーは、このヒートシンク作用を低下させるために、又は、硬化させるために幾分か加熱することができる（例えば、50℃まで加熱することができ、より典型的には35℃～40℃に加熱することができる）。

10

**【0055】**

十分なフォーム配合物が導入され、その結果、フォーム配合物が膨張した後、生じたフォームが、フォームが所望される空洞のそのような部分を満たす。最も典型的には、本質的には空洞全体がフォームで満たされる。空洞を、空洞を満たすために最小限に必要とされるよりも多くのフォーム配合物を導入することによってわずかに「過剰充填」し、それにより、フォーム密度をわずかに増大させることが一般に好まれる。この過剰充填は様々な利点をもたらす、例えば、フォームのより良好な寸法安定性（特に、型出しに続く期間におけるフォームのより良好な寸法安定性）をもたらす。一般に、空洞は4重量%～20重量%ほど過剰充填される。ほとんどの電気器具適用についての最終的なフォーム密度は好ましくは、 $28\text{ kg/m}^3 \sim 40\text{ kg/m}^3$ の範囲にある。

20

**【0056】**

フォーム配合物が膨張し、十分に硬化して、寸法的に安定した後、得られた組み立て物は、組み立て物を、シェル及びインナーをそれらの正しい相対的位置で維持するために使用されるジグ又は他の支持体から取り出すことによって「型出し」することができる。短い型出し時間が電気器具産業にとって重要である。これは、より短い型出し時間は、より多くの部品を製造設備の所与の1つにおいて単位時間あたり作製することを可能にするからである。

**【0057】**

型出し時間は下記のように評価することができる。離型剤でコーティングされた28リットルの「ジャンボ」Brett鑄型が45℃の温度に条件設定される。896g±4gのフォーム配合物が、 $32\text{ kg/m}^3$ の密度のフォームを得るために鑄型に注入される。6分後、フォームが鑄型から取り出され、フォームの厚さが測定される。さらに24時間の後、フォームの厚さが再び測定される。24時間後の厚さと、初期の厚さとの差が、フォームの型出し後の膨張の指標となる。型出し時間は、この試験で型出し後の膨張が最大でも4mmである場合、十分に長いと見なされる。

30

**【0058】**

記載したように、流動性はフォーム配合物の別の重要な属性である。本発明の目的のために、流動性が、 $200\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ （約6'6"×8"×2"）の大きさを有する矩形の「Brett」鑄型を使用して評価される。ポリウレタン形成組成物が形成され、垂直に向けられ（すなわち、200cmの方向が垂直に向けられ）、 $45 \pm 5$ に予熱される「Brett」鑄型に直ちに注入される。組成物は、それ自身の重量に逆らって膨張し、鑄型の内部で硬化することができる。ポリウレタン形成組成物の量は、生じたフォームが鑄型をちょうど満たすように選択される。その後、生じたフォームの密度が測定され、同じ配合物から（配合物を、配合物が大気圧に逆らって垂直方向及び水平方向に自由に膨張することができるプラスチックバッグ又は開放された厚紙の箱に注入することによって）作製されるフリーライズフォームの密度と比較される。フリーライズ密度に対するBrett鑄型フォーム密度の比率が、配合物の「フローインデックス」を表すと見なされる。本発明に関して、フローインデックスの値は典型的には1.8未満であり、好ましくは1.2～1.5である。

40

**【0059】**

50

本発明のポリウレタンフォームは好都合には、低い $k$ 因子を示す。フォームの $k$ 因子はいくつかの変数に依存し得る。それらの中でも、密度が重要な変数である。多くの適用では、 $28.8 \text{ kg/m}^3 \sim 40 \text{ kg/m}^3$  ( $1.8 \text{ ポンド/立方フィート} \sim 2.5 \text{ ポンド/立方フィート}$ )の密度を有する硬質ポリウレタンフォームが、物理的特性、寸法安定性及び費用の良好な組合せを示す。その範囲の密度を有する本発明によるフォームは好ましくは、 $10$  での $k$ 因子が最大でも $22 \text{ mW/m} \cdot ^\circ\text{K}$ であり、好ましくは最大でも $20 \text{ mW/m} \cdot ^\circ\text{K}$ であり、より好ましくは最大でも $19.5 \text{ mW/m} \cdot ^\circ\text{K}$ である。より高密度のフォームが、ややより大きい $k$ 因子を示すことができる。

#### 【0060】

上記の電気器具断熱フォーム及び断熱材フォームに加えて、本発明はまた、車輛雑音消音フォーム、積層ボードの1つ又はそれ以上の層、パイプ断熱フォーム製造物及び他のフォーム製造物を製造するために有用である。本発明は、迅速な硬化が望まれるとき、及び/又は、良好な断熱性がフォームにおいて望まれるとき、特に注目される。

10

#### 【0061】

所望されるならば、本発明の方法は、例えば、国際公開第07/058793号に記載される方法(この場合、反応混合物が、減圧下にある閉じられた鋳型空洞に注入される)と併せて実施することができる。

#### 【0062】

下記の実施例は、本発明を例示するために提供されるが、本発明の範囲を限定するためには意図されない。すべての部及び百分率は、別途示されない限り、重量比である。

20

#### 【実施例1】

#### 【0063】

イソホロンジアミンのシス異性体及びトランス異性体の混合物( $\text{Sigma-Aldrich (Gillingham, 英国)}$ )から得られる( $5015 \text{ g}$ 、 $29.5 \text{ モル}$ )を、窒素でパージされ、 $125$  に加熱されるガラス製反応器に加える。フラスコをプロピレンオキシドにより約 $4500 \text{ kPa}$ に加圧し、この圧力を、合計で $5133 \text{ g}$  ( $88.4 \text{ モル}$ )のプロピレンオキシドがフラスコに供給されるまで維持する。その後、反応を $125$  で2時間進行させ、その後、 $79.4 \text{ g}$ の $4.5\%$ 水酸化カリウム水溶液を加える。水を $115$  の真空下で除き、反応器を $125$  に再び加熱する。より多くのプロピレンオキシドを、さらに $4356 \text{ g}$  ( $75 \text{ mol}$ )のプロピレンオキシドが加えられるまで $30 \text{ g/分}$ の割合で反応器に供給する。その後、反応を再び2時間進行させ、2時間後、 $56.7 \text{ g}$ の $70\%$ 酢酸水溶液を加える。得られたポリオールは、 $440 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価(これは $127.5$ のヒドロキシル当量重量に対応する)、及び、 $4.0$ に近いヒドロキシル官能性を有する。このポリオールは $50$  で $23,800$ センチポアズの粘度を有する。

30

#### 【実施例2】

#### 【0064】

硬質ポリウレタンフォームを、表1に記載される成分から製造する。フォームの加工が、 $175 \text{ g/s} \sim 255 \text{ g/s}$ の処理能で操作される $\text{Hi Tech CS-50}$  高压装置を使用して行われる。フォーム配合物が、(フリーライズ密度を測定するために)バッグに注入され、また、 $45$  に予熱される垂直な $\text{Brett}$  鋳型に注入される。混合前の成分温度は約 $21$  である。

40

【表 1】

表 1

成 分	重量部
ソルビトール開始ポリオール <sup>1</sup>	57.0
実施例 1 のポリオール	15.6
エチレンジアミン開始ポリオール <sup>2</sup>	11.0
ポリ（プロピレンオキシド）ジオール <sup>3</sup>	10.0
水	2.4
シリコーン界面活性剤	2.0
アミン触媒	2.0
シクロペンタン	14.0
ポリマー状MDI <sup>4</sup> （指数）	144（115 指数）

<sup>1</sup> 482 のヒドロキシル価を有する、官能性が 6.0 のポリ（プロピレンオキシド）（これは、Voranol（登録商標）RN 482 ポリオールとして Dow Chemical から市販されている）。<sup>2</sup> 500 のヒドロキシル価を有するポリ（プロピレンオキシド）（これは、Voranol（登録商標）RA 500 ポリオールとして Dow Chemical から市販されている）。<sup>3</sup> 約 400 の分子量を有するジオール（これは、Voranol（登録商標）P400 ポリオールとして Dow Chemical から市販されている）。<sup>4</sup> Voranate（商標）M229 ポリマー状MDI（これは、Dow Chemical から入手可能である）。

## 【0065】

組成物は、3.5 秒のクリーム時間、33 秒のゲル時間及び 41 秒のタックフリー時間を有する。フリーライズ密度が  $22.28 \text{ kg/m}^3$  であり、最小充填密度が  $32.1 \text{ kg/m}^3$  である。従って、フローインデックスが 1.441 である。フォームは  $145.62 \text{ kPa}$  の平均圧縮強さを有する。

## 【0066】

k 因子が、10 である上側の冷プレート温度及び 38 である下側の温プレート温度を用いて、Laser Comp Fox 200 デバイスを使用して  $8'' \times 1'' \times 1''$  ( $20 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ ) のサンプルに対して測定され、 $19.15 \text{ mW/m} \cdot ^\circ\text{K}$  であることが見出される。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 モーレイ, ティモシー エイ  
スイス国 ホーゲン ツェーハー - 8 8 1 0 , エイセンホフシュトラッセ 2
- (72)発明者 キャサティ, フランコイス, エム.  
スイス国 ツェーハー - 8 8 0 8 フェフィコン, エトゼルシュトラッセ 2 5
- (72)発明者 バーチ, アドリアン, ジェイ.  
スイス国 ツェーハー - 8 8 0 8 ホーゲン, メイリパッチウェグ 2 7
- (72)発明者 バブ, デイビッド, エイ.  
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 , レイク ジャクソン, リブ オーク レーン 2 0 2
- (72)発明者 マーティン チャールズ, エイ.  
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 8 4 , ペアランド, ウォールナット コウブ レーン 2 0 2

審査官 松本 淳

- (56)参考文献 特開平05-001128(JP, A)  
特開2003-277463(JP, A)  
特表2007-510779(JP, A)  
特表2009-520067(JP, A)  
米国特許第05461084(US, A)  
米国特許出願公開第2004/0259967(US, A1)  
特開昭51-147597(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 65/00-67/04  
C08G 18/00-18/87  
C08G 71/00-71/04