

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-515409

(P2014-515409A)

(43) 公表日 平成26年6月30日(2014.6.30)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08J 9/12	(2006.01)	C08J 9/12	C F F	4 F 0 7 4
C08G 18/06	(2006.01)	C08G 18/06		4 J 0 3 4
C08G 18/00	(2006.01)	C08G 18/00	L	
C08G 101/00	(2006.01)	C08G 101:00		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2014-511367 (P2014-511367)
(86) (22) 出願日 平成24年4月10日 (2012.4.10)
(85) 翻訳文提出日 平成25年12月17日 (2013.12.17)
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/032827
(87) 国際公開番号 W02012/158280
(87) 国際公開日 平成24年11月22日 (2012.11.22)
(31) 優先権主張番号 61/487, 893
(32) 優先日 平成23年5月19日 (2011.5.19)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
-3427, セント ポール, ポスト オ
フィス ボックス 33427, スリーエ
ム センター
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100128381
弁理士 清水 義憲
(74) 代理人 100162640
弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化オキシランを含むポリマー発泡体、その調製及び使用方法

(57) 【要約】

少なくとも1つの発泡剤と、少なくとも1つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と、成核剤と、を含む発泡性組成物を提供する。成核剤は、フッ素化オキシランを含み、これは、幾つかの実施形態では、最高3個の水素原子を有し得る。フッ素化オキシランは、合計約2～約12個の炭素原子を有し得る。また、ポリマー発泡体を調製するプロセス、及び発泡剤とフッ素化オキシランを含む成核剤とを含む組成物も提供する。

【選択図】 図1

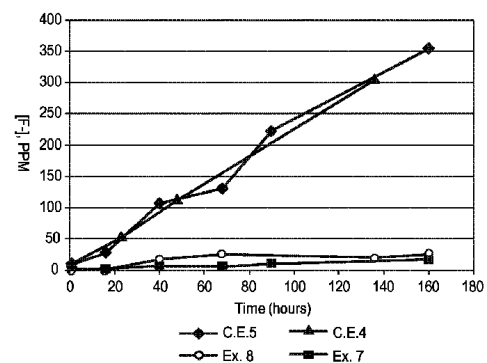


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの発泡剤と、少なくとも 1 つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と、成核剤と、を含み、前記成核剤が、フッ素化オキシランを含む、発泡性組成物。

【請求項 2】

前記フッ素化オキシランが、最高 3 個までの水素原子を含む、請求項 1 に記載の発泡性組成物。

【請求項 3】

前記フッ素化オキシランが、炭素原子に結合している水素原子を実質的に含有しない、請求項 2 に記載の発泡性組成物。

10

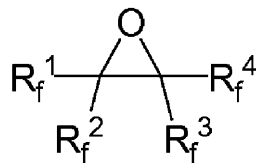
【請求項 4】

前記フッ素化オキシランが、合計約 4 ～ 約 12 個の炭素原子を有する、請求項 1 に記載の発泡性組成物。

【請求項 5】

前記フッ素化オキシランが、以下の式を有する、請求項 1 に記載の発泡性組成物：

【化 1】



20

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基から選択され、前記 R_f 基の炭素原子の合計は、2 ～ 10 個であり、前記 R_f 基のうちの任意の 2 個が結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい)。

【請求項 6】

前記成核剤及び発泡剤が、1 : 9 未満のモル比である、請求項 1 に記載の発泡性組成物。

【請求項 7】

前記発泡剤が、約 5 ～ 約 7 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、約 5 ～ 約 7 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素、炭化水素エステル、及び水からなる群から選択される、請求項 1 に記載の発泡性組成物。

30

【請求項 8】

少なくとも 1 つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と成核剤との存在下で、少なくとも 1 つの液体若しくは気体状の発泡剤を蒸発させるか、又は少なくとも 1 つの気体状発泡剤を発生させる工程を含む、ポリマー発泡体を調製するプロセスであって、前記成核剤がフッ素化オキシランを含む、プロセス。

【請求項 9】

前記フッ素化オキシランが、最高 3 個までの水素原子を含む、請求項 8 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセス。

40

【請求項 10】

前記フッ素化オキシランが、炭素原子に結合している水素原子を実質的に含有しない、請求項 9 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセス。

【請求項 11】

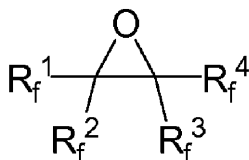
前記フッ素化オキシランが、合計約 4 ～ 約 12 個の炭素原子を有する、請求項 8 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセス。

【請求項 12】

前記フッ素化オキシランが、以下の式を有する、請求項 8 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセス：

50

【化 2】



(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基から選択され、前記 R_f 基の炭素原子の合計は、2～10個であり、前記 R_f 基のうちの任意の2個が結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい)。

10

【請求項 13】

前記成核剤及び発泡剤が、1：9未満のモル比である、請求項8に記載のポリマー発泡体を調製するプロセス。

【請求項 14】

発泡剤と成核剤とを含み、前記成核剤が、フッ素化オキシランを含む、組成物。

【請求項 15】

前記フッ素化オキシランが、最高3個までの水素原子を含む、請求項14に記載の組成物。

【請求項 16】

前記フッ素化オキシランが、炭素原子に結合している水素原子を実質的に含有しない、請求項15に記載の組成物。

20

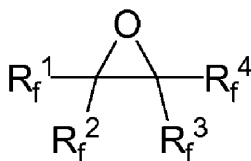
【請求項 17】

前記フッ素化オキシランが、合計約4～約12個の炭素原子を有する、請求項14に記載の組成物。

【請求項 18】

前記フッ素化オキシランが、以下の式を有する、請求項14に記載の組成物：

【化 3】



30

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基から選択され、前記 R_f 基の炭素原子の合計は、2～10個であり、前記 R_f 基のうちの任意の2個が結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい)。

【請求項 19】

前記成核剤及び発泡剤が、1：9未満のモル比である、請求項14に記載の組成物。

40

【請求項 20】

請求項1に記載の発泡性組成物で製造された、発泡体。

【請求項 21】

請求項8に記載のプロセスに従って製造された、発泡体。

【請求項 22】

請求項14に記載の組成物で製造された、発泡体。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

50

本開示は、ポリマー発泡体の製造、特に、ポリウレタン発泡体及びフェノール発泡体の製造における成核剤としてのフッ素化オキシランの使用に関する。

【0002】

[背景]

「Cellular Materials」, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 3, pages 1~59, (2d ed. John Wiley & Sons, 1985)によれば、発泡プラスチックは、実質的にその塊を通して配置される多数のセルの存在によって見掛け密度が低下するプラスチックとして定義されている。発泡プラスチックにおける気相は、一般的に、セル中に分布しており、前記セルは、好ましくは、良好な断熱性を提供するために非常に細かい。

10

【0003】

発泡剤は、例えば、発泡断熱材を製造するための発泡性ポリマー材料においてセルを生じさせるために用いられる気体を生成させる。物理的発泡剤は、相変化によってセルを形成し、例えば、液体は揮発し得るか、又は高圧下でポリマーに溶解している気体であり得る。低沸点（例えば、典型的には80 未満、より典型的には約50 未満）の液体、特に、クロロフルオロカーボン（CFC）及びヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）は、発泡プラスチックを製造するために世界中で大規模に用いられてきた。しかし、CFC及びHCFCは、地球の保護オゾン層の破壊に関連している。

20

【0004】

商業的に重要な液体発泡剤としては、脂肪族及び脂環式の炭化水素、並びにこれらのクロロ-及びフルオロ-誘導体が挙げられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、及びヘプタンの異性体は、非常に低密度のポリスチレン発泡体の製造において主に用いられる。これら液体は、安価であり、且つ毒性が低い傾向があるが、可燃性が高い。触媒、発泡剤、加工助剤、又は添加剤の存在下におけるセルラーポリウレタンエラストマー及び軟質、半硬質又は硬質ポリウレタン発泡体等のセルラープラスチック製品の製造は、多くの特許及び文献中の刊行物に記載されている。

【0005】

本質的に、セルラーポリウレタンを製造するために以下の2種類の発泡剤が用いられる：（1）発熱性重合プロセスの影響下で蒸発する低沸点不活性液体、例えば、ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、若しくはシクロペンタン等のアルカン類、塩化メチレン、ジクロロモノフルオロメタン、及びトリクロロフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素若しくはハロゲン化フルオロカーボン、又はこれらの混合物、並びに（2）水と反応して二酸化炭素を生成するイソシアネート基等の化学反応又は熱分解を用いて気体状発泡剤を形成する化学化合物。

30

【0006】

クロロフルオロカーボン（「CFC」）製造の段階的廃止後、発泡剤としてHCFC-141b（ CCl_2FCH_3 ）を用いて多くのポリマー発泡体が製造されている。この発泡剤の段階的廃止が迫っていることから、多くの製造業者は、発泡剤としてシクロペンタン等の炭化水素の使用を模索している。発泡体の製造業者は、これら発泡剤の比較的高い引火性を安全に取り扱い得ることを発見しているが、得られる発泡体は、これら発泡剤にとって重大な欠点である比較的高い熱伝導率を呈する。シクロペンタン又は CO_2 （水とイソシアネートとの反応を介してその場で生成される）等の非ハロゲン化発泡剤を用いて製造される発泡体は、典型的に、HFC-245fa（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ ）等のハロゲン化発泡剤を用いて製造されるものよりも10~15パーセント高い熱伝導率を呈する。

40

【0007】

発泡剤は、最終発泡体において生じるセルとなる発泡性樹脂における空隙を形成するための本質的な体積を提供するが、成核剤は、発泡剤が空隙を形成する開始部位を提供することができる。成核剤の選択によって、より少ない比較的大きな空隙を有する発泡体及び

50

より多い比較的小さな空隙を有する発泡体を製造することができる。

【 0 0 0 8 】

C_5F_{12} 、 C_6F_{14} 及び $C_5F_{11}NO$ 等の低濃度のペルフルオロ化合物は、発泡体においてより小さなセルサイズを生じさせるための成核剤として用いることができると報告されている。結果として、このような発泡体は、より低い熱伝導率を呈し得る。しかし、ペルフルオロ化合物は大気寿命が長く、且つ地球温暖化係数が高いことから、それを成核剤として使用することは、環境的に望ましくない。 HFP 二量体 $[(CF_3)_2CF-CF=CF-CF_3]$ 等の不飽和ペルフルオロ化合物も、成核剤として見込みがあることが示されており、ペルフルオロ化合物と比べてより優れた環境特性を提供している。しかし、不飽和ペルフルオロ化合物は、発泡体制剤で用いられる三級アミン触媒の一部と反応することが見出されている。したがって、その使用は、適合性触媒を含有する発泡体制剤、又は発泡直前に成核剤を製剤に導入し得るプロセスに限定されている。

10

【 0 0 0 9 】

別の選択肢は、他の用途において $CFCl$ 、 $HCFCl$ 、及び $PFCl$ の代替物として導入されている部分フッ素化合物を使用することである。 $3M$ $NOVEC$ ブランドの $HFE-7100$ 及び $HFE-7200$ ($3M$ $Company, St. Paul, MN$ から入手可能) 等の代替材料は、望ましい環境的及び毒物学的特性を有するが、発泡体における成核剤として許容可能な性能を提供することができていない。

【 0 0 1 0 】

[概要]

20

したがって、所望の環境的及び毒物学的特性を呈し、且つ許容可能な成核剤として機能し、且つより高性能のポリマー発泡体を得られる成核剤が必要とされている。ポリマー発泡体を調製するための発泡性組成物、ポリマー発泡体を調製するプロセス、ポリマー発泡体を調製するための発泡剤組成物、及びそれを用いて製造される発泡体を提供する。提供された発泡性組成物は、本明細書に記載する通り、少なくとも1つの発泡剤と、少なくとも1つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と、少なくとも1つの成核剤と、を含む。提供されたプロセスは、本明細書に記載する通り、少なくとも1つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と少なくとも1つの成核剤との存在下で、少なくとも1つの液体若しくは気体状の発泡剤を蒸発させるか、又は少なくとも1つの気体状発泡剤を発生させる工程を含むポリマー発泡体を調製するプロセスを含む。提供される発泡剤組成物は、本明細書に記載する通り、少なくとも1つの発泡剤と少なくとも1つの成核剤とを含む。

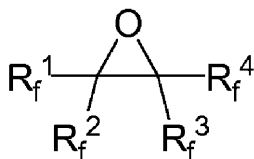
30

【 0 0 1 1 】

1つの態様では、少なくとも1つの発泡剤と、少なくとも1つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と、成核剤とを含み、前記成核剤がフッ素化オキシランを含む発泡性組成物を提供する。幾つかの実施形態では、フッ素化オキシランは、最高3個の水素原子を含み得る。他の実施形態では、フッ素化オキシランは、炭素原子に結合している水素原子を実質的に含有し得ない。フッ素化オキシランは、合計4～約12個の炭素原子を有し得、幾つかの実施形態では、以下の式を有し得る：

【 化 1 】

40



(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、前記 R_f 基の炭素原子の合計は、2～10個であり、前記 R_f 基のうちの任意の2個が結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい)。成核剤及び発泡剤は、1：9未満のモル比であってもよい。発泡剤は、約5～約7個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、約5～7個の炭素原子を有する脂環式炭化水素

50

、炭化水素エステル及び水からなる群から選択することができる。

【0012】

別の態様では、少なくとも1つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と成核剤との存在下で、少なくとも1つの液体若しくは気体状の発泡剤を蒸発させるか又は少なくとも1つの気体状発泡剤を発生させる工程を含む、ポリマー発泡体を調製するプロセスであって、前記成核剤がフッ素化オキシランを含むプロセスを含む。フッ素化オキシランは、上に開示した通りの組成を有し得る。

【0013】

更に別の態様では、発泡剤と成核剤とを含む組成物であって、前記成核剤がフッ素化オキシランを含む組成物を提供する。

10

【0014】

本開示において、

「鎖内ヘテロ原子」とは、炭素 - ヘテロ原子 - 炭素鎖を形成するように、炭素鎖内で炭素原子に結合している炭素以外の原子（例えば、酸素及び窒素）を意味する。

【0015】

「不活性」とは、一般に、通常の使用状況下では化学的に反応しない化学的組成物を意味する。

【0016】

「フッ素化」とは、C - F結合に置換された1以上のC - H結合を有する炭化水素化合物を指す。

20

【0017】

「オキシラン」とは、少なくとも1つのエポキシ基を含有する、置換された炭化水素を指す。

【0018】

「ペルフルオロ - 」(例えば、「ペルフルオロアルキレン」又は「ペルフルオロアルキルカルボニル」又は「ペルフルオロ化」の場合のように基又は部分に関して)とは、特記しない限り、炭素に結合している、フッ素で置換可能な水素原子が存在しないように、完全にフッ素化されていることを意味する。

【0019】

成核剤として有用な性能を提供することに加えて、本明細書で有用なフッ素化オキシランは、使用の安全性及び環境適合性において更なる重要な利点を提供し得る(例えば、オゾン層破壊係数がゼロである、及びペルフルオロアルカン類と比べて大気寿命が短い等)。本明細書に記載するフッ素化オキシランは、オゾン層を破壊せず、下層大気で分解される結果として大気寿命が短く、また、地球温暖化を著しく助長するとは予測されない。更に、本発明に従って製造されるポリマー発泡体は、優れた断熱特性を有する。

30

【0020】

上記の概要は、本発明のすべての実施のそれぞれの開示される実施形態を説明することを目的としたものではない。「図面の簡単な説明」及びこれに続く「詳細な説明」において、実例となる実施形態をより詳しく例示する。

【図面の簡単な説明】

40

【0021】

【図1】2つの比較例及び2つの代表的な発泡性組成物の時間の関数としてのフッ化物イオン濃度のグラフ。

【0022】

[詳細な説明]

以下の説明において、本明細書の説明の一部を構成し幾つかの特定の実施形態が例として示される添付の一連の図面を参照する。本発明の範囲又は趣旨を逸脱せずに、その他の実施形態が考えられ、実施され得ることを理解すべきである。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で解釈されるべきではない。

【0023】

50

特に断らないかぎり、本明細書及び添付の「特許請求の範囲」で使用される構造のサイズ、量、及び物理的特性を表わす数字はすべて、いずれの場合においても「約」なる語によって修飾されているものとして理解されるべきである。それ故に、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の「特許請求の範囲」で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。終点による数の範囲の使用は、その範囲内（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）の全ての数及びその範囲内の任意の範囲を含む。

【0024】

少なくとも1つの発泡剤と、少なくとも1つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と、成核剤と、を含む発泡性組成物を提供する。成核剤は、フッ素化オキシランを含む。提供される発泡性組成物では、ポリマーを発泡させるために蒸発する液体又は気体状の発泡剤、あるいはポリマーを発泡させるために、その場で生成される気体状発泡剤を含む様々な発泡剤を用いることができる。

10

【0025】

発泡剤の例示的な例としては、クロロフルオロカーボン（CFC）、ヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、ヒドロフルオロカーボン（HFC）、ヒドロクロロカーボン（HCC）、ヨードフルオロカーボン（IFC）、炭化水素、及びヒドロフルオロエーテル（HFE）が挙げられる。提供される発泡性組成物において使用するための発泡剤は、大気圧で約 - 45 ～ 約 100 の沸点を有し得る。典型的に、大気圧では、発泡剤は、少なくとも約 15 の沸点を有し、より典型的には、約 20 ～ 約 80 の沸点を有する。発泡剤は、約 30 ～ 約 65 の沸点を有し得る。

20

【0026】

本発明で用いることができる発泡剤の代表的な例としては、約 5 ～ 約 7 個の炭素原子を有する脂肪族及び脂環式の炭化水素（例えば、n - ペンタン及びシクロペンタン）、エステル類（例えば、ギ酸メチル）、CFC（例えば、CFC1₃（CFC - 11）及びCCl₂FCCLF₂（CFC - 113））、HFC（例えば、CF₃CF₂CHFCHF₂CF₃、CF₃CH₂CF₂H、CF₃CH₂CF₂CH₃、CF₃CF₂H、CH₃CF₂H（HFC - 152a）、CF₃CH₂CH₂CF₃及びCHF₂CF₂CH₂F）、HCFC（例えば、CH₃CCl₂F、CF₃CHCl₂、及びCF₂HCl）、HCC（例えば、2 - クロロプロパン）、及びIFC（例えば、CF₃I）、及びHFE（例えば、C₄F₉OCH₃）が挙げられる。特定の製剤では、水とイソシアネート等の発泡剤前駆体との反応から生じるCO₂を発泡剤として用いることができる。

30

【0027】

また、提供される発泡性組成物は、少なくとも1つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物を含む。提供される発泡性組成物で用いるのに好適な発泡性ポリマーとしては、ポリオレフィン、例えば、ポリスチレン、ポリ（塩化ビニル）、及びポリエチレンが挙げられる。発泡体は、従来の押出成形法を用いてスチレンポリマーから調製することができる。発泡剤組成物は、発泡体を形成するために押出成形する前に、押出成形機内の熱可塑性スチレンポリマー流に注入し、それと混合してもよい。好適なスチレンポリマーの代表的な例としては、スチレン、 α - メチルスチレン、環アルキル化スチレン、及び環ハロゲン化スチレンの固体ホモポリマーに加えて、これらモノマーと微量の他の容易に共重合可能なオレフィン性モノマー（例えば、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸、N - ビニルカルバゾール、ブタジエン、及びジビニルベンゼン）とのコポリマーが挙げられる。好適な塩化ビニルポリマーとしては、塩化ビニルホモポリマー、及び塩化ビニルと他のビニルモノマーとのコポリマーが挙げられる。エチレンホモポリマー、及びエチレンと、例えば2 - ブテン、アクリル酸、プロピレン、又はブタジエンとのコポリマーも有用である。異なる種類のポリマーの混合物を使用してもよい。

40

【0028】

50

提供された発泡性組成物で用いるのに好適な発泡性ポリマーの前駆体としては、フェノール性ポリマー、シリコーンポリマー、及びイソシアネート系ポリマー（例えば、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート、ポリウレア、ポリカルボジイミド、及びポリイミド）の前駆体が挙げられる。典型的に、イソシアネート系ポリマーの前駆体は、ポリウレタン又はポリイソシアヌレート発泡体を調製するための発泡剤として利用される。

【0029】

提供される発泡性組成物で用いるのに好適なポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環式、アリール脂肪族、芳香族、若しくは複素環式のポリイソシアネート、又はこれらの組合せが挙げられる。ポリマー発泡体の製造において用いるのに好適な任意のポリイソシアネートを利用してもよい。特に重要なのは、純粹、修飾、又は粗形態のトルエン及びジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートである。MDI変異形（ウレタン、アロファネート、ウレア、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、又はイソシアヌレート残基の導入によって修飾されたジフェニルメタンジイソシアネート）、及びジフェニルメタンジイソシアネートと粗又はポリマーMDIとして当該技術分野において公知であるそのオリゴマー（ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート）との混合物が特に有用である。

【0030】

好適なポリイソシアネートの代表的な例としては、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-及び-1,4-ジイソシアネート（及びこれら異性体の混合物）、ジイソシアナト-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、2,4-及び2,6-トルレンジイソシアネート（及びこれら異性体の混合物）、ジフェニルメタン-2,4'-及び/又は-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、4当量の前述のイソシアネート含有化合物と2つのイソシアネート反応性基を含有する化合物との反応生成物、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、m-及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、ペルクロロ化アリールポリイソシアネート、カルボジイミド基を含有するポリイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、アロファネート基を含有するポリイソシアネート、イソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート、ウレタン基を含有するポリイソシアネート、アクリレート化ウレア基を含有するポリイソシアネート、ビウレット基を含有するポリイソシアネート、テロメル化反応によって生成されるポリイソシアネート、エステル基を含有するポリイソシアネート、上述のジイソシアネートとアセタールとの反応生成物、ポリマー脂肪酸エステルを含有するポリイソシアネート、及びこれらの混合物が挙げられる。また、イソシアネート基を有する蒸留残渣（イソシアネートの市販製品で得られる）は、単独で、又は1以上の上述のポリイソシアネートの溶液でも用いることができる。

【0031】

本発明の好ましい発泡性組成物で用いるのに好適な反応性水素含有化合物は、好ましくはヒドロキシルの形態の少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子、一級又は二級アミン、カルボン酸、若しくはチオール基、又はこれらの組合せを有するものである。ポリオール、すなわち、1分子当たり少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物は、ポリイソシアネートとの望ましい反応性により、特に好ましい。このようなポリオールは、例えば、ポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリエステルアミド、又はこれら化合物のヒドロキシル含有プレポリマー、及び化学量論的量未満のポリイソシアネートであってもよい。

【0032】

好適な反応性水素含有化合物の代表的な例は、例えば、J. H. Saunders and K. C. Frisch (High Polymers, Volume XVI, "Polyurethanes," Part I, pages 32~54及び65~88

、Interscience, New York (1962)) によって記載されている。また、このような化合物の混合物も有用であり、場合によっては、独国特許第2,706,297号(Bayer AG)に記載の通り、低融点及び高融点のポリヒドロキシル含有化合物を互いに結合することが特に有利である。有用なポリオールとしては、エチレングリコール、1,2-及び1,3-プロピレングリコール、1,4-及び2,3-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタジオール、ネオペンチルグリコール、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、ジプロモブテンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、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、高級ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、高級ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、高級ポリブチレングリコール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、及びジヒドロキシメチルヒドロキノンが挙げられる。他の好適なポリオールとしては、多塩基酸とポリオールとの縮合生成物、例えば、アジピン酸ポリエチレン及びポリカプロラクトン系ポリオールに加えて、ヒドロキシアルデヒドとヒドロキシケトンとの混合物(「ホルモース」)、並びに触媒としてのメタル化合物及び共触媒としてのエンジオールを形成することができる化合物の存在下におけるホルムアルデヒド水和物の自己縮合において形成される、還元によってそれから得られる多価アルコール(「ホルミトール」)が挙げられる(例えば、米国特許第4,341,909号(Schneiderら)、同第4,247,653号(Wagner)、同第4,221,876号(Wagner)、同第4,326,086号(Mohringら)、及び同第4,205,138号(Mullerら)、並びにカナダ特許第1,088,523号(Bayer AG)を参照されたい)。低分子量の多価アルコール中のポリイソシアネート重付加生成物の溶液、特に、イオン性基を含有するポリウレタンウレアの溶液及び/又はポリヒドラゾジカルボンアミドの溶液を用いてもよい(例えば、独国特許第2,638,759号を参照されたい)。

10

20

【0033】

イソシアネート反応性水素原子を含有する多くの他の化合物が、ポリウレタン科学及び技術の分野の当業者に明らかである通り、本発明の好ましい発泡性組成物において有用である。

30

【0034】

提供される発泡性組成物において用いるのに好適なフェノール性ポリマー前駆体としては、触媒の存在下におけるフェノールとアルデヒドとの反応生成物が挙げられる。本発明のフェノール性発泡体の例示的な用途としては、「Thermal Insulation」, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 14, pages 648~662 (4th ed., John Wiley & Sons, 1995)に記載されている通り、屋根用断熱材のための使用、建築用途のための外壁断熱材のための被覆材料として、並びに工業用途のためのパイプ及びブロック断熱材等の成形部品のために挙げられる。

40

【0035】

典型的なポリマー発泡体は、上記のような成核剤、少なくとも1つの有機ポリイソシアネート、及び少なくとも2つの反応性水素原子を含有する少なくとも1つの化合物の存在下で、少なくとも1つの発泡剤を蒸発させることによって(例えば、前駆体反応の熱を利用することによって)、提供される発泡性組成物で調製することができる。ポリイソシアネート系発泡体の製造において、ポリイソシアネート、反応性水素含有化合物、及び発泡剤組成物は、一般的に、合わせ、十分に混合し(例えば、様々な公知の種類の混合ヘッド及び噴霧装置のいずれかをを用いて)、膨張させ、硬化させて、セルラーポリマーにすることができる。ポリイソシアネートと反応性水素含有化合物との反応前に発泡性組成物の特定の成分を予めブレンドすることが便利であることが多いが、必須ではない。例えば、ポリイソシアネートを除く、反応性水素含有化合物、発泡剤組成物、及び任意の他の成分(

50

例えば、界面活性剤)をまずブレンドし、次いで、得られた混合物をポリイソシアネートと結合させることが有用であることが多い。あるいは、発泡性組成物の全ての成分を別々に導入してもよい。また、反応性水素含有化合物の全て又は一部とポリイソシアネートとを予め反応させてプレポリマーを形成することもできる。

【0036】

提供される発泡性組成物としては、フッ素化オキシランを含む成核剤が挙げられる。The Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Daniel Klempner and Kurt C. Frisch, ed., (Oxford University Press, 1991)には、均一で細かいセルラー構造の形成が、成核剤とも呼ばれる「ニュークリアザイト(nucleazites)」を用いることによって得られ得ることが開示されている。上記ハンドブックでは、「ニュークリアザイト」をその作用機序に基づいて以下のように3つのカテゴリーに分類している：(1)発泡性組成物において過飽和気体を生成し、発泡剤(例えば、二酸化炭素、窒素、重炭酸ナトリウム、クエン酸、及びクエン酸ナトリウム)による作用前に細かい泡を形成する気体及び液体状化合物、(2)いわゆる「ホットスポット」を形成する細かく分散した有機、無機、又は金属粉末、並びに(3)発泡剤が気相に変換する成核中心を提供する細かく分散した化合物(例えば、タルク、二酸化ケイ素、二酸化チタン、珪藻土、カオリン等)。

10

【0037】

提供された組成物及びプロセスにおいて有用であるフッ素化オキシランは、完全にフッ素化されている(ペルフルオロ化されている)炭素骨格を有する、すなわち、炭素骨格における水素原子の実質的に全てがフッ素で置換されているオキシラン、又は幾つかの実施形態では、最高3つの水素原子を有する完全に又は部分的にフッ素化されている炭素骨格を有し得るオキシランであってもよい。

20

【0038】

提供されたフッ素化オキシランを、エポキシ化剤で酸化されたフッ素化オレフィンから抽出することができる。提供されるフッ素化オキシラン組成物において、炭素骨格は、最長炭化水素鎖(主鎖)と、該主鎖から分岐する任意の炭素鎖とを含む、炭素骨格全体を含む。それに加えて、酸素、窒素、又は、例えば、エーテル若しくは六価硫黄官能基といった硫黄原子等の、炭素骨格を中断する1以上の連結したヘテロ原子が存在し得る。連結したヘテロ原子は、オキシラン環に直接結合しない。これらの場合では、炭素骨格は、ヘテロ原子と、ヘテロ原子に結合した炭素骨格とを含む。

30

【0039】

典型的に、炭素骨格に結合しているハロゲン原子の大部分がフッ素であり、最も典型的には、オキシランがペルフルオロ化オキシランであるように、ハロゲン原子の実質的に全てがフッ素である。提供されたフッ素化オキシランは、合計4~12個の炭素原子を有し得る。提供されたプロセス及び組成物において用いるのに好適なフッ素化オキシラン化合物の代表的な例としては、2,3-ジフルオロ-2,3-ビス-トリフルオロメチル-オキシラン、2,2,3-トリフルオロ-3-ペンタフルオロエチル-オキシラン、2,3-ジフルオロ-2-(1,2,2,2-テトラフルオロ-1-トリフルオロメチル-エチル)-3-トリフルオロメチル-オキシラン、2-フルオロ-2-ペンタフルオロエチル-3,3-ビス-トリフルオロメチル-オキシラン、1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-デカフルオロ-7-オキサ-ビシクロ[4.1.0]ヘプタン、2,3-ジフルオロ-2-トリフルオロメチル-3-ペンタフルオロエチル-オキシラン、2,3-ジフルオロ-2-ノナフルオロブチル-3-トリフルオロメチル-オキシラン、2,3-ジフルオロ-2-ヘプタフルオロプロピル-3-ペンタフルオロエチル-オキシラン、2-フルオロ-3-ペンタフルオロエチル-2,3-ビス-トリフルオロメチル-オキシラン、2,3-ビス-ペンタフルオロエチル-2,3-ビス-トリフルオロメチル-オキシラン、2,3-ビス-トリフルオロメチル-オキシラン、2-ペンタフルオロエチル-3-トリフルオロメチル-オキシラン、2-(1,2,2,2-テトラフルオロ-1-トリフルオ

40

50

ロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - ノナフルオロプロチル - 3 - ペンタフルオロエチル - オキシラン、2, 2 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - ヘプタフルオロイソプロピルオキシラン、2 - ヘプタフルオロプロピルオキシラン、2 - ノナフルオロプロチルオキシラン、2 - トリデカフルオロヘキシルオキシラン、並びに 2 - ペンタフルオロエチル - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3, 3 - ビス - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 2 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3 - ヘプタフルオロプロピル - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン及び 2 - (1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - プロピル) - 2, 3, 3 - トリス - トリフルオロメチル - オキシランを含む H F P 三量体のオキシランが挙げられる。

10

【0040】

提供されるフッ素化オキシラン化合物は、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、又は、例えば、メタクロロ過安息香酸若しくはペルオキシ酢酸等のペルオキシカルボン酸といった他の周知のエポキシ化剤等の酸化剤を用いて、対応するフッ素化オレフィンのエポキシ化によって調製し得る。フッ素化オレフィン前駆体は、例えば、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4 - オクタフルオロ - ブタ - 2 - エン (2, 3 - ジフルオロ - 2, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシランの作製のため)、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロ - ペンタ - 2 - エン (2, 3 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 3 - ペンタフルオロエチルオキシランの作製のため)、又は 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - シクロヘキセン (1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 - デカフルオロ - 7 - オキサ - ビシクロ [4.1.0] ヘプタンの作製のため) の場合、直接入手可能である。他の有用なフッ素化オレフィン性前駆体としては、二量体及び三量体等のヘキサフルオロプロペン (H F P) 及びテトラフルオロエチレン (T F E) のオリゴマーが挙げられる。H F P オリゴマーは、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロペン (ヘキサフルオロプロペン) を、アルカリ金属、四級アンモニウム、及び四級ホスホニウムのシアン化物、シアン酸塩、及びチオシアン酸塩からなる群から選択される触媒又は触媒の混合物と、例えば、アセトニトリル等の極性非プロトン性溶媒の存在下で接触させることによって調製され得る。これらの H F P オリゴマーの調製は、例えば、

20

30

【0041】

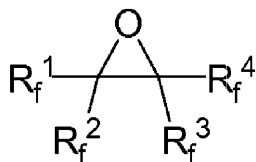
提供されたフッ素化オキシラン化合物は、約 0 ~ 約 170 の範囲の沸点を有し得る。幾つかの実施形態では、フッ素化オキシラン化合物は、約 0 ~ 約 130 の範囲の沸点を有し得る。他の実施形態では、フッ素化オキシラン化合物は、約 20 ~ 約 55 の沸点範囲を有し得る。幾つかの代表的な材料及びそれらの沸点範囲を、後述の実施例の項に開示する。

40

【0042】

本発明において有用なフルオロオキシランとしては、主に炭素主鎖に結合したフッ素を有するオキシランが挙げられる。より具体的には、本フッ素化オキシランは、以下の式を有する：

【化 2】



(I)

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 、及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から、好ましくは、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基から選択され、前記ペルフルオロオキシランの炭素原子の合計は、2～10個である)。幾つかの実施形態では、前記 R_f 基のうちの任意の2つが結合して、フルオロシクロアルキル環、好ましくは、ペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい。 $C_4 \sim C_{12}$ フルオロオキシランは、3個以下の水素原子を有し、典型的には、実質的に炭素-水素結合を有しない。

10

【0043】

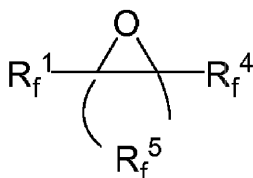
また、本発明において有用なフルオロオキシランは、炭素主鎖に結合した1～3個の水素原子を有するオキシランを挙げることができる。より具体的には、有用なフッ素化オキシランは、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 、及び R_f^4 が、それぞれ、フッ素原子、水素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、水素原子の合計が1～3個であり、フッ素化オキシランの炭素原子の合計が4～12個である式(I)のフッ素化オキシランである。

20

【0044】

幾つかの実施形態では、前記 R_f 基のうちの任意の2つが結合して、以下の式：

【化 3】



(II)

30

(式中、 R_f^1 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、 R_f^5 は、2～5個の炭素原子のフルオロアルキレン基であり、炭素原子の合計は4～12個である)のフルオロシクロアルキル環を形成してもよい。好ましくは、 R_f^1 及び R_f^4 は、それぞれ、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基から選択される。

【0045】

式(I)及び(II)に関して、 $R_f^1 \sim R_f^4$ は、それぞれ、F、又は1～5個のフッ素化若しくはペルフルオロ化炭素原子を有する一価フルオロアルキル基であり、所望により、1以上のカテナリー(鎖内)ヘテロ原子(例えば、二価酸素、六価硫黄、又は炭素原子にのみ結合している三価窒素)を含有し、このようなヘテロ原子は、フルオロ脂肪族基のフルオロカーボン部分間の化学的に安定な結合であり、フルオロ脂肪族基の不活性な特徴に干渉しない。典型的な実施形態では、 $R_f^1 \sim R_f^4$ は、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基である。 $R_f^1 \sim R_f^4$ の骨格鎖は、直鎖、分枝鎖、及び十分に大きい場合は、フルオロ脂環式基等の環状、例えば、式(II)に示す通りの R_f^5 等であってもよい。幾つかの実施形態では、 $R_f^1 \sim R_f^4$ のうちの少なくとも1つは、分枝鎖ペルフルオロ脂肪族基である。

40

【0046】

50

幾つかの実施形態では、 $R_f^1 \sim R_f^5$ 基のうちの 1 以上のフッ素原子は、1、2、又は更には 3 個の水素原子によって置換されてもよく、例えば、ペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレン基は、モノ -、ジ -、若しくはトリ - ヒドリドペルフルオロアルキル又はモノ -、ジ -、若しくはトリ - ヒドリドペルフルオロアルキレンであってもよい。このような置換では、1 又は 2 個のフッ素原子のみが置換されて、モノ - 又はジヒドリドペルフルオロオキシランを提供するのが典型的である。

【0047】

HFPオリゴマーは、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロペン (ヘキサフルオロプロペン) を、例えばアセトニトリル等の極性非プロトン性溶媒の存在下で、アルカリ金属、四級アンモニウム、及び四級ホスホニウム塩のシアニ化物、シアン酸塩、及びチオシアン酸塩からなる群から選択される触媒又は触媒の混合物と接触させることによって調製され得る。これらの HFPオリゴマーの調製は、例えば、米国特許第 5, 254, 774 号 (Prokop) に開示される。有用なオリゴマーとしては、HFP三量体又は HFP二量体が挙げられる。HFP二量体としては、 C_6F_{12} の異性体の混合物が挙げられる。HFP三量体には、 C_9F_{18} の異性体の混合物が挙げられる。

10

【0048】

また、上記のような 1 以上の成核剤と上述のような 1 以上の発泡剤とを含む組成物も提供する。成核剤の発泡剤に対するモル比は、典型的に、約 1 : 9 である。幾つかの実施形態ではより高い比率 (例えば、約 1 : 7 のモル比) の成核剤を用いてもよいが、典型的には、より高価になる。幾つかの実施形態では、より低い比率 (例えば、1 : 25 又は更には 1 : 50) の成核剤を用いてもよい。

20

【0049】

発泡体制剤の他の従来の成分が、所望により、本発明の発泡性組成物中に存在してもよい。例えば、架橋又は鎖伸長剤、発泡体安定化剤又は界面活性剤、触媒、及び難燃剤を利用してもよい。他の可能な成分としては、充填剤 (例えば、カーボンブラック)、着色剤、抗かび剤、殺菌剤、酸化防止剤、補強剤、帯電防止剤、及び当業者に公知の他の添加剤又は加工助剤が挙げられる。

【0050】

典型的に、本発明の発泡性組成物は、少なくとも 1 つの界面活性剤を含み得る。好適な界面活性剤としては、フルオロケミカル界面活性剤、オルガノシリコン界面活性剤、長鎖アルコールのポリエチレングリコールエーテル、長鎖アルキル酸硫酸エステル、三級アミン又はアルカノールアミン塩、アルキルスルホネートエステル、アルキルアリアルスルホン酸、脂肪酸アルコキシレート、及びこれらの混合物が挙げられる。界面活性剤は、一般的に、大きく、且つ凹凸のあるセルの崩壊及び形成に対して発泡反応混合物を安定化させるのに十分な量で使用される。典型的に、この目的のためには、約 0.1 ~ 5 重量 % の界面活性剤で十分である。オルガノシリコン界面活性剤及びフルオロケミカル界面活性剤が好ましい。更に、界面活性剤は、成核剤を発泡性組成物に分散又は乳化させるのを補助し得る。

30

【0051】

また、発泡性組成物は、典型的に、触媒も含有する。提供される発泡性組成物で用いるのに好適な触媒としては、反応性水素含有化合物 (又は架橋若しくは鎖伸長剤) とポリイソシアネートとの反応を大きく加速させる化合物が挙げられる。用いる場合、触媒は、一般的に、触媒的に有効であるのに十分な量で存在する。好適な触媒としては、有機金属化合物 (好ましくは、有機スズ化合物) が挙げられ、これは、単独で用いてもよく、又は好ましくは、アミン類と併用してもよい。これら及び他の種類の好適な触媒の代表的な例は、米国特許第 4, 972, 002 号 (Volker) に記載されている。

40

【0052】

提供される発泡性組成物から調製される発泡体は、室内装飾材料用途において有用な非常に軟質のタイプから、構造材又は断熱材として有用な硬質のタイプまで質感が変動し得る。発泡体は、例えば、自動車、造船、航空機、家具、及び運動競技用器材の産業で用い

50

ることができ、建築及び冷凍産業における断熱材として特に有用である。

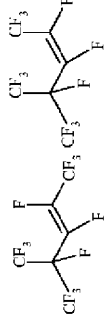
【 0 0 5 3 】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

【 0 0 5 4 】

【表 1 - 1】

表 1 材料

試薬	説明	供給元
DESMODUR 44V-20	31.5重量%のイソシアネート含量及び25°Cで200±40cpsの粘度を有するポリマーイソシアネート。	Bayer AG
BAYTHERM VP-PU 1751 A/2	425mg KOH/gのヒドロキシル当量、4.6重量部の水含量、及び3.7重量部の触媒含量、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミンを有するポリエーテルポリオール。	Bayer AG
BAYTHERM VP-PU 1832 A/2	520mg KOH/gのヒドロキシル当量、1.9部の水含量、及び3.7重量部の触媒含量、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミンを有するポリエーテルポリオール。	Bayer AG
Polyol KP-990	ポリエーテルポリオール	Korea Polyol, Seoul Korea
シリコーン界面活性剤B-8423		T. H. Goldschmidt, Berlin, Germany
FC-4430	NOVECフッ素系界面活性剤FC-4430	3M Company(St. Paul, MN)
POLYCAT 5	ペンタメチルジエチレントリアミン触媒	Air Products, Allentown, PA
POLYCAT 41	N, N', N''-トリス(ジメチルアミノ)プロピル)-sym-ヘキサヒドロトリアジン	Air Products, Allentown, PA
TISAB IIバッファ	総イオン強度調整バッファ	Thermo Scientific, Boston, MA
1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5-ノナフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンタ-2-エン	<p>HFP二量体-2異性体:</p> 	3M Foam Additive FA-188, 3M, St. Paul, MN

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

試薬	説明	供給元
(表 1 の続き)	HFP三量体-6異性体; <div data-bbox="260 1081 978 1283"> </div>	米国特許第5,254,774号
HFP三量体		
HFPDO	HFP二量体のオキシラン	予備実施例1
HFPTO	HFP三量体のオキシラン	予備実施例2
過酸化水素(50%)	H ₂ O ₂	GFS Chemicals, Inc., Powell, OH
水酸化カリウム	KOH	Sigma Aldrich(Milwaukee, WI)
アセトニトリル	CH ₃ CN	Honeywell Burdick & Jackson, Morristown, NJ
1N硫酸	H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich(Milwaukee, WI)
インプロパノール	(CH ₃) ₂ CHOH	Sigma Aldrich(Milwaukee, WI)
1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンタ-2-エン、及び150グラムの50%水酸化カリウムを添加した。リアクター温度を、リアクター冷却ジャケットを使用して0 に制	CF ₃ CF ₂ CF(OCH ₃)CF(CF ₃)CF ₃	Novec 7300 Engineered Fluid, 3M, St. Paul, MN

10

20

30

40

50

【0056】

予備実施例 1 - 2, 3 - ジフルオロ - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシランの合成 (C₆F₁₂O、HFPDO)。

ミキサ及び冷却ジャケットを取り付けた 1.5 リットルガラスリアクター内に、400 グラムのアセトニトリル、200 グラムの 1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - ペンタ - 2 - エン、及び 150 グラムの 50% 水酸化カリウムを添加した。リアクター温度を、リアクター冷却ジャケットを使用して 0 に制

御した。次に、100グラムの50%過酸化水素を、リアクター温度を0に制御しながら強力混合下でリアクターにゆっくりと添加した。全ての過酸化水素を約2時間以内に添加した後、ミキサを停止し、粗生成物を溶媒及び水性相から位相分離させた。155グラムの粗生成物を、底部の生成物相から収集した。粗生成物を次に、200グラムの水で洗浄して溶媒アセトニトリルを除去し、次に15まで冷却された凝縮器を伴う40 - トレーOldershaw分留カラム内で精製した。分留カラムは、還流速度(分留カラムへ戻る蒸留流速対生成物収集シリンダーへ向かう蒸留流速)が10:1であるように操作した。最終生成物を、分留カラム内のヘッド温度が52 ~ 53の間のときに、凝縮物として収集した。

【0057】

上述の方法から収集した90グラムの最終生成物を、376.3 MHz ^1H - NMRスペクトルによって分析したところ、2,3 - ジフルオロ - 2 - (1,2,2,2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロ - メチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、95.8%及び2.2%の2 - フルオロ - 2 - ペンタフルオロエチル - 3,3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシランの混合物として同定された。

【0058】

予備実施例2 - C₉ オキシランの合成及びHFP三量体 - オキシラン(C₉F₁₈O、HFP TO)の精製。

ミキサ及び冷却ジャケットを取り付けた1.5リットルガラスリアクター内に、400グラムのアセトニトリル、200グラムのHFP三量体(C₉F₁₈)、及び150グラムの50%水酸化カリウムを添加した。リアクター温度を、リアクター冷却ジャケットを使用して0に制御した。次に、100グラムの50%過酸化水素を、リアクター温度を0 ~ 20の間に制御しながら強力混合下でリアクターにゆっくりと添加した。全ての過酸化水素を約2時間以内に添加した後、ミキサを停止し、粗生成物を溶媒及び水性相から位相分離させた。180グラムの粗生成物を、底部の生成物相から収集した。次に、粗生成物を、200グラムの水で洗浄して溶媒アセトニトリルを除去し、次に15まで冷却された凝縮器を伴う40 - トレーOldershaw分留カラム内で精製した。分留カラムは、還流速度(分留カラムへ戻る蒸留流速対生成物収集シリンダーへ向かう蒸留流速)が10:1であるように操作した。最終生成物を、分留カラム内のヘッド温度が120 ~ 122の間のときに、凝縮物として収集した。

【0059】

上述の方法から収集した150グラムの最終生成物を、376.3 MHz ^1H - NMRスペクトルによって分析したところ、5異性体を伴うHFP三量体(C₉F₁₈O)のオキシランとして同定された。全5異性体の和は、99.4%の純度を有した。

【0060】

実施例1 ~ 6及び比較例1 ~ 3

実施例1 ~ 6及び比較例1 ~ 3で用いる組成物を表2及び3に示す。フッ素化成核剤(3.5グラム)を、6000 rpmの高剪断ミキサを用いてBAYTHERM VP - PU 1751 A / 2 (118 g) 及びシリコン界面活性剤B - 8423 (3.5 g) に乳化させた。次いで、6000 rpmで15秒間混合しながらDESMODUR 44 V - 20 (225 g) をこのエマルジョンに添加した。得られた混合物を、50に予熱した350 cm x 350 cm x 60 cmのアルミニウム型に注いだ。型内で約30分間反応を続けた。ポリウレタンサンプルを型から外し、切断した。発泡体の熱伝導率(ラムダ)の値を、発泡体の上昇方向に対して垂直に、200 cm x 200 cm x 25 cmの試験サンプルにおいて測定した。±0.1ミリワット/メートル*ケルビンの再現性を有するHeston Lambda Control A - 50熱伝導率分析機を用いて、初期に23の温度で及び50で2週間熱老化させた後に熱伝導率を測定した。実施例及び比較例に記載したセルの直径の範囲を以下の通り指定した。

【0061】

10

20

30

40

【表 2】

非常に細かい	70～100マイクロメートル
細かい	100～150マイクロメートル
中程度	150～200マイクロメートル
大きい	200～300マイクロメートル
非常に大きい	>300マイクロメートル

【0062】

【表 3】

表2 水ブロンフォーム

	実施例1	実施例2	比較実施例1
ポリオール1751 A/2	118g	118g	118g
シリコン界面活性剤B-8423	3.5g	3.5g	3.5g
HFPDO	3.5g	—	—
HFPTO	—	3.5g	—
イソシアネート44 V-20	225g	225g	225g
発泡体密度(kg/m ³)	38.8	39.3	39.1
熱伝導率初期(mW/m ² K)	23.8	22.4	26.2
老化後(mW/m ² K)	31.4	30.2	36.5
平均セルサイズ	大きい	中程度	非常に大きい

【0063】

【表 4】

表3 炭化水素ブロンフォーム

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3
ポリオール1832 A/2	122g	122g	122g	122g	122g	122g
イソシアネート44 V-20	199g	199g	199g	199g	199g	199g
シクロペンタン	15g	15g	15g	—	15g	15g
シリコン界面活性剤B-8423	3.5g	3.5g	—	3.5g	3.5g	3.5g
ペンタン	—	—	—	15g	—	—
HFP-二量体	—	—	—	—	3.5g	—
HFPDO	3.5g	—	—	3.5g	—	—
HFPTO	—	3.5g	3.5g	—	—	—
FC-4430	—	—	3.5g	—	—	—
発泡体密度(kg/m ³)	25.5	26.1	25.9	24.9	25.4	25.8
熱伝導率初期(mW/m ² K)	20.5	20.1	20.6	22.5	20.3	22.3
老化後(mW/m ² K)	22	21.7	22.2	25.9	22	25.6
平均セルサイズ	細かい	細かい	細かい	細かい	細かい	中程度

【0064】

前述の実施例は、HFP二量体(HFPDO)及びHFP三量体(HFPTO)のオキシランが、水又は炭化水素発泡剤と共に発泡させた硬質ポリウレタン発泡体断熱材のセルサイズ及び熱伝導率を低下させることを示す。

【0065】

実施例7～8及び比較実施例4～5

以下の実施例では、ポリオール製剤内に成核剤のエマルジョンを形成し、経時的に精製するフッ化物イオンの濃度を測定することによって、フッ素化成核剤のアミン触媒との反応性を評価した。水、界面活性剤、及び触媒を含有するポリオールのマスターバッチを調製した。このマスターバッチから、表4に示す通りのそれぞれの濃度で、発泡剤及びフッ素化成核剤の混合物をポリオールに乳化させることによってサンプルを調製した。次いで、サンプルをフッ化物イオンの発生について調べ、初期測定は、サンプル調製直後に、更なる測定は、サンプルの老化と共に経時的に行った。

【 0 0 6 6 】

【表 5】

表 4 ポリオールエマルジョン製剤

ポリオール(KP-990)	100g
水	2.0g
シリコーン界面活性剤B-8423	2.0g
触媒(PC-5)	0.3g
触媒(PC-41)	0.8g
シクロペンタン	16.5g
成核剤	2.0g

10

【 0 0 6 7 】

1 g のポリオールエマルジョンを、1 g のイソプロパノールで希釈し、0.5 mL の 1 N H_2SO_4 を添加することによってフッ化物イオン濃度を測定した。これを混合し、次いで、1 g の水で更に希釈した。1 mL のこの水性混合物を、フッ化物特殊電極を用いてフッ化物測定用の T I S A B I I バッファ（総イオン強度調整バッファ）1 mL と合わせた。相対的 mV 読み取り値を記録し、その電極の較正式から F^- 濃度 (ppm) に変換した。ポリオールエマルジョン中のフッ化物イオンの濃度増加は、フッ素化成核剤がこの製剤中で不安定であり、且つ触媒の存在下で反応を受けることを示す。結果を表 5 及び図 1 に示す。

20

【 0 0 6 8 】

【表 6】

表 5 成核剤の安定性

時間 (時間)	実施例7 HFPDO [F-]、ppm	実施例8 HFPTO [F-]、ppm	比較例4 HFE7300 [F-]、ppm	比較例5 HFPD [F-]、ppm
1	0.3		6.9	7.7
16	2.0	16.5		26
23			52.4	
40	4.8	25.3		105
48			111	
68	4.6	19		129
90	9.3	25.4		221
136			305	
160	16.2	30.4		354

30

【 0 0 6 9 】

前述の実施例は、HFP二量体(HFPDO)及びHFP三量体(HFPTO)のオキシランが、アミン触媒との反応性低下を示し、且つ発泡体製剤とより適合性が高いことを示す。

【 0 0 7 0 】

以下は、本発明の態様に係るフッ素化オキシラン、その調製及び使用の方法を含むポリマー発泡体の代表的な実施形態である。

40

【 0 0 7 1 】

実施形態 1 は、少なくとも 1 つの発泡剤と、少なくとも 1 つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と、成核剤とを含み、前記成核剤が、フッ素化オキシランを含む、発泡性組成物である。

【 0 0 7 2 】

実施形態 2 は、フッ素化オキシランが、最高 3 個の水素原子を含む、実施形態 1 に記載の発泡性組成物である。

【 0 0 7 3 】

50

実施形態 3 は、フッ素化オキシランが、炭素原子に結合している水素原子を実質的に含有しない、実施形態 2 に記載の発泡性組成物である。

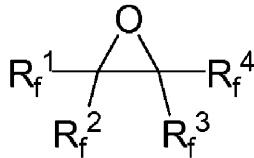
【 0 0 7 4 】

実施形態 4 は、フッ素化オキシランが、合計約 4 ～ 約 1 2 個の炭素原子を有する、実施形態 1 に記載の発泡性組成物である。

【 0 0 7 5 】

実施形態 5 は、フッ素化オキシランが以下の式を有する、実施形態 1 に記載の発泡性組成物である：

【 化 4 】



10

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基から選択され、前記 R_f 基の炭素原子の合計は、2 ～ 1 0 個であり、前記 R_f 基のうちの任意の 2 個が結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい)。

【 0 0 7 6 】

20

実施形態 6 は、成核剤及び発泡剤が、1 : 9 未満のモル比である、実施形態 1 に記載の発泡性組成物である。

【 0 0 7 7 】

実施形態 7 は、発泡剤が、約 5 ～ 7 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、約 5 ～ 約 7 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素、炭化水素エステル、及び水からなる群から選択される、実施形態 1 に記載の発泡性組成物である。

【 0 0 7 8 】

実施形態 8 は、少なくとも 1 つの発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と成核剤との存在下で、少なくとも 1 つの液体若しくは気体状の発泡剤を蒸発させるか、又は少なくとも 1 つの気体状発泡剤を発生させる工程を含むポリマー発泡体を調製するプロセスであって、前記成核剤がフッ素化オキシランを含むプロセスである。

30

【 0 0 7 9 】

実施形態 9 は、フッ素化オキシランが、最高 3 個の水素原子を含む、実施形態 8 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセスである。

【 0 0 8 0 】

実施形態 1 0 は、フッ素化オキシランが、炭素原子に結合している水素原子を実質的に含有しない、実施形態 9 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセスである。

【 0 0 8 1 】

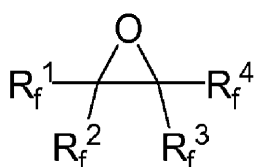
実施形態 1 1 は、フッ素化オキシランが、合計約 4 ～ 約 1 2 個の炭素原子を有する、実施形態 8 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセスである。

40

【 0 0 8 2 】

実施形態 1 2 は、フッ素化オキシランが、以下の式を有する、実施形態 8 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセスである：

【 化 5 】



50

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、前記 R_f 基の炭素原子の合計は、2 ~ 10 個であり、前記 R_f 基のうちの任意の 2 個が結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい)。

【0083】

実施形態 13 は、成核剤及び発泡剤が、1 : 9 未満のモル比である、実施形態 8 に記載のポリマー発泡体を調製するプロセスである。

【0084】

実施形態 14 は、発泡剤と成核剤とを含み、前記成核剤が、フッ素化オキシランを含む、組成物である。

【0085】

実施形態 15 は、フッ素化オキシランが、最高 3 個の水素原子を含む、実施形態 14 に記載の組成物である。

【0086】

実施形態 16 は、フッ素化オキシランが、炭素原子に結合している水素原子を実質的に含有しない、実施形態 15 に記載の組成物である。

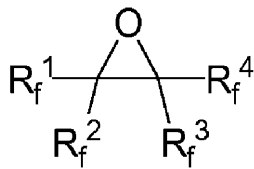
【0087】

実施形態 17 は、フッ素化オキシランが、合計約 4 ~ 約 12 個の炭素原子を有する、実施形態 14 に記載の組成物である。

【0088】

実施形態 18 は、フッ素化オキシランが以下の式を有する、実施形態 14 に記載の組成物である：

【化 6】



(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基から選択され、前記 R_f 基の炭素原子の合計は、2 ~ 10 個であり、前記 R_f 基のうちの任意の 2 個が結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい)。

【0089】

実施形態 19 は、成核剤及び発泡剤が、1 : 9 未満のモル比である、実施形態 14 に記載の組成物である。

【0090】

実施形態 20 は、実施形態 1 に記載の発泡性組成物で製造された、発泡体である。

【0091】

実施形態 21 は、実施形態 8 に記載のプロセスに従って製造された、発泡体である。

【0092】

実施形態 22 は、実施形態 14 に記載の組成物で製造された、発泡体である。

【0093】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な改変及び変更が当業者には明らかとなるであろう。本発明は、本明細書に記載される例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではない点、また、こうした実施例及び実施形態はあくまで例示を目的として示されるにすぎないのであって、本発明の範囲は本明細書において下に記載する「特許請求の範囲」によってのみ限定されるものである点は理解すべきである。本開示に引用される参考文献はすべて、その全体が本明細書に組み込まれる。

10

20

30

40

50

【 図 1 】

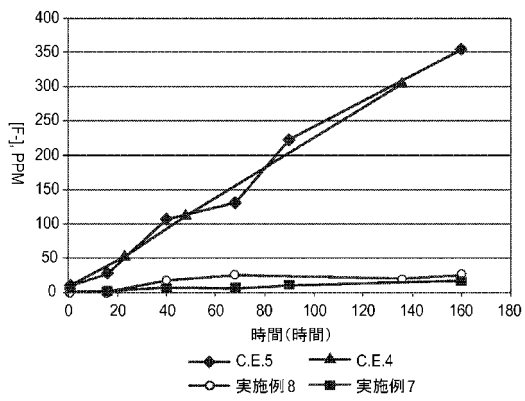


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/032827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J9/00 C08J9/14 C08K5/00 C08K5/1515 E04B1/76
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J C08K E04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 262 227 B2 (SHIBANUMA TAKASHI [JP] ET AL) 28 August 2007 (2007-08-28) claim 1; example 2; table 1 -----	1-22
X	US 2005/233934 A1 (SINGH RAJIV R [US] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) paragraphs [0027], [0028], [0043]; claims 1, 10, 11, 20 -----	1-22
A	EP 0 723 989 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]; MATSUSHITA REFRIGERATION [JP]) 31 July 1996 (1996-07-31) claim 10 -----	1-22
A	DE 43 33 171 A1 (SOLVAY [BE]) 31 March 1994 (1994-03-31) page 2, lines 45-51; claims 1-15 -----	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2012

Date of mailing of the international search report

24/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/032827

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7262227	B2	28-08-2007	AU 2003235127 A1 10-11-2003
			EP 1498439 A1 19-01-2005
			JP 3844081 B2 08-11-2006
			US 2005131091 A1 16-06-2005
			WO 03091305 A1 06-11-2003

US 2005233934	A1	20-10-2005	NONE

EP 0723989	A2	31-07-1996	AU 697505 B2 08-10-1998
			AU 4221796 A 08-08-1996
			CN 1138056 A 18-12-1996
			EP 0723989 A2 31-07-1996
			TW 404962 B 11-09-2000
			US 5721285 A 24-02-1998

DE 4333171	A1	31-03-1994	BE 1006190 A5 07-06-1994
			DE 4333171 A1 31-03-1994
			FR 2696173 A1 01-04-1994
			US 5366946 A 22-11-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 オーウェンス, ジョン ジー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
スリーエム センター

(72)発明者 ヅァン, ヅォンシン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
スリーエム センター

(72)発明者 ダムス, ルドルフ ジェイ.

ベルギー, ビー - 1831 ディーゲム, ヘルメスラーン 7

Fターム(参考) 4F074 AA78 AD05 AD17 AE08 AG20 AH04 BA39 BA53 BC02 BC11
CA12 CA13 CA23 CB52 CB53 CC04X CC04Y CC22X CC32X CC32Y
DA02 DA03 DA07 DA14 DA24 DA32 DA35 DA36 DA37
4J034 CA03 CA04 CA05 CB03 CB04 CB05 CB07 CC03 CC12 CC22
DF01 DF02 DF12 DF20 DG00 DG02 DG03 DG04 DG05 DG06
HA01 HA07 HA08 HA09 HB05 HB17 HC03 HC12 HC13 HC17
HC22 HC35 HC45 HC46 HC52 HC54 HC61 HC64 HC65 HC67
HC71 HC73 KA01 KB03 KB05 KD12 KE02 MA12 NA01 NA02
NA03 NA05 NA08 NA09 QA02 QB01 QB19 QC01 QC10 RA03
RA10 RA12 RA15