

(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2016-516106
(P2016-516106A)

(43) 公表日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.

C08J 9/14 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

F 1

C08J 9/14
C09K 3/00

テーマコード(参考)

4 F O 7 4

1 1 1 B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2015-561518 (P2015-561518)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月4日 (2014.3.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月2日 (2015.11.2)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/020100
 (87) 國際公開番号 WO2014/137969
 (87) 國際公開日 平成26年9月12日 (2014.9.12)
 (31) 優先権主張番号 61/773,216
 (32) 優先日 平成25年3月6日 (2013.3.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 500575824
 ハネウェル・インターナショナル・インコ
 ーポレーテッド
 アメリカ合衆国ニュージャージー州079
 50, モ里斯・プレインズ, ティバー・ロ
 ード 115
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100101373
 弁理士 竹内 茂雄
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 4, 4, 4 -ヘキサフルオロ-2-ブテンを含む保存安定性発泡性組成物

(57) 【要約】

特定の非限定的な側面では、本発明はポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体の調製に好適な、保存安定性ポリオールプレミックスに関し、このプレミックスは発泡剤として少なくとも1, 1, 1, 4, 4, 4 -ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336m z z m)と、任意の1種以上の別の添加剤および/または補助発泡剤をポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体の調製に好適な量で含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) (i) 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (1336 m z z m) と、1種以上のポリオールと、1種以上の界面活性剤と、少なくとも1種の触媒とを含む発泡剤組成物を含む、発泡体製造のための保存安定性プレミックスを第1の時点で形成することと、

(b) 該第1の時点後少なくとも7日間、該1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (1336 m z z m) と該触媒との反応が実質的に起こらないことを確実にするのに有効な条件で形成した該保存安定性プレミックスから、該第1の時点の該少なくとも7日後である第2の時点で発泡体を形成することを含む、発泡体を形成する方法。 10

【請求項 2】

該発泡剤は、水、炭化水素、フッ化炭素、塩素化炭素、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アルコール、アルデヒド、ケトン、有機酸、気体生成材料、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される共発泡剤をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

該共発泡剤は、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパン、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン、水、CO₂ および / またはCOを発生する有機酸、ペンタン、ブタン、メチラール、ギ酸メチル、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (HFC - 365 m f c) ; 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン (HFC - 227 e a) 、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245 f a) ; トランス - 1, 2 - ジクロロエチレン ; 1, 1 - ジフルオロエタン (HFC - 152 a) ; 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項2に記載の方法。 20

【請求項 4】

該触媒はアミン触媒を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

該触媒は非アミン触媒を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

該界面活性剤はシリコーン界面活性剤を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

該第1の時点後少なくとも14日間、該1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (1336 m z z m) と該触媒との反応が実質的に起こらないことを確実にするのに有効な条件で形成した該保存安定性プレミックスから、該第1の時点の該少なくとも14日後である第2の時点で該発泡体を形成する、請求項1に記載の方法。 30

【請求項 8】

該第1の時点後少なくとも30日間、該1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (1336 m z z m) と該触媒との反応が実質的に起こらないことを確実にするのに有効な条件で形成した該保存安定性プレミックスから、該第1の時点の該少なくとも30日後である第2の時点で該発泡体を形成する、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

(a) (i) 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (1336 m z z m) と、1種以上のポリオールと、1種以上の界面活性剤と、少なくとも1種の触媒とを含む発泡剤組成物を含む、発泡体製造のための保存安定性プレミックスを第1の時点で形成することと、

(b) 該第1の時点後少なくとも7日間、該プレミックスの反応特性が実質的に低下しないことを確実にするのに有効な条件で形成された該保存安定性プレミックスから、該第1の時点の少なくとも7日後である第2の時点で発泡体を形成することを含む、発泡体を形成する方法。 40

【請求項 10】

1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパン、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロブ

10

20

30

40

50

ロペン、水、CO₂および／またはCOを生成する有機酸、ペンタン、ブタン、メチラール、ギ酸メチル、1,1,1,3,3-ペントフルオロブタン(HFC-365mf)；1,1,1,2,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC-227ea)、1,1,1,3,3-ペントフルオロプロパン(HFC-245fa)；トランス-1,2-ジクロロエチレン；1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)；及びこれらの組み合わせからなる群より選択される共発泡剤をさらに含む、請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

本願は、2013年3月6日に提出された米国特許仮出願第61/773,216号の優先権を主張し、その全内容を参照により本明細書に組み込む。 10

【技術分野】

【0002】

本発明は、発泡体及びそれらを調製する方法に関し、特に保存安定性発泡体、発泡性組成物、及びそれらを調製する方法に関する。 20

【背景技術】

【0003】

低密度の硬質から半硬質ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体として知られる発泡体類は、様々な断熱用途、例えば、屋根構造体、建築用パネル、建築外装用断熱材、吹き付け発泡体、一成分・二成分フロス発泡体、冷蔵庫・冷凍庫用断熱材や、緩衝及び安全性用途に用いられるいわゆるインテグラルスキン発泡体(integral skin foam)、例えば、操縦用ハンドル、その他の自動車・航空宇宙船の客室用部品、靴のソール、遊園地の乗り物用シートに用いられる。多くの硬質から半硬質ポリウレタン発泡体が商業的に大きな成功を収めているが、その重要な一因としては、これらの発泡体が様々な特性をバランス良く提供することができる事が挙げられる。一般に硬質ポリウレタン発泡体及びポリイソシアヌラート発泡体は、かなり低密度で断熱性、耐火性、及び構造的特性に優れることが知られている。インテグラルスキン発泡体は、丈夫で耐性のあるスキン外層と発泡セルの緩衝コア層を有することが知られている。 20

【0004】

周知のように、このような発泡体に必要な発泡セル構造を形成するのに発泡剤が用いられる。通常、使用が容易であること、また機械特性及び断熱性に優れた発泡体を提供することができる事から、液体フッ化炭素発泡剤が用いられてきた。フッ化炭素は、その揮発性から発泡剤として作用するだけでなく、硬質発泡体の独立気泡構造に封入または混入され、一般に硬質ウレタン発泡体の熱伝導性を下げるのに大きく貢献する。断熱性発泡体用途での商業的に入手可能な好ましい膨張剤または発泡剤としてフッ化炭素が用いられるが、これは一部には製造される発泡体と関連づけられるkファクターに基づいている。kファクターにより、発泡体の、発泡体材料を伝達する熱に対する耐性が求められる。kファクターが低下するにつれて、その発泡体材料は熱伝達に対してより高い耐性を有し、従って断熱目的ではより良い発泡体が得られることを意味する。よって、低kファクターの発泡体を製造する材料が望ましく、有益である。 30

【0005】

1種以上の発泡剤、1種以上の触媒、及び1種以上の界面活性剤の存在下で1種以上のポリイソシアナートを1種以上のポリオールと反応させることにより硬質から半硬質のポリウレタン発泡体及びポリイソシアヌラート発泡体を製造することが当該分野で周知である。このような系では、通常、発泡剤として水が用いられる。使用されている他の発泡剤としては、炭化水素、フッ化炭素、塩素化炭素、クロロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アルデヒド、アルコール、ケトン、有機酸または有機ガス(最も多くはCO₂)生成材料などが挙げられる。ポリイソシアナートがポリオールと反応すると熱を発生し、この熱が液体混合物に含まれる発泡剤を気化させる傾向がある。これにより、発泡反応が進むにつれて気泡がこの混合物中 40

に形成される。気体発生材料の場合、熱分解により、あるいはポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体を製造するのに用いた1種以上の成分との反応によりガス状種が生成される。重合反応が進むにつれて、液体混合物が発泡セル固体となり、発泡セルが形成されるに従ってその中に発泡剤を取り込む。

【0006】

発泡性組成物中の界面活性剤は、優れた断熱性に貢献する発泡セル構造の確実な形成を補助するために用いられる。界面活性剤は、液体発泡性混合物が固化するに従って発泡体内に発泡剤を保持し、それにより、より小さく均一な発泡セルの形成を補助する傾向がある。界面活性剤を発泡組成物に用いない場合、気泡が液体混合物を通り抜けて単に発泡体が形成されない、あるいは望ましくないほど大きく不均一な気泡セルの発泡体が形成される。

10

【0007】

上記の重要な性能特性に加えて、発泡性組成物に用いる発泡剤が、低い地球温暖化係数を有することが重要になってきている。従来の用途では、望ましい発泡剤としてヒドロハロオレフィン(HFO)、特にトランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロパン(HFO-1234ze(E))及びトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(HFCO-1233zd(E))の使用が示されている。米国特許第7,230,146号及び7,189,884号には、トランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロパンの製造方法が開示されている。米国特許第6,844,475号及び6,403,847号には、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンの製造方法が開示されている。

20

【0008】

ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体用の成分を予備混合配合物として提供することは、多くの用途で利便性がある。この発泡体配合物は二成分に予備混合することが最も一般的である。ポリイソシアナーと、必要に応じてイソシアナーと混和原料(特定の発泡剤及び非反応性界面活性剤を含むが、これらに限定されない)は、一般に「A」成分または「Aサイド」と呼ばれる第1の成分を構成する。ポリオールまたはポリオールの混合物、1種以上の界面活性剤、1種以上の触媒、1種以上の発泡剤、及びその他の任意成分(難燃剤、着色剤、混和剤、及び可溶化剤を含むが、これらに限定されない)は、一般に「B」成分または「Bサイド」と呼ばれる第2の成分を構成する。従って、ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体は、AサイドとBサイドを、少量の調製の場合は手で、好ましくは機械混合技術で混合してブロック、スラブ、積層体、現場注入発泡パネル(pour-in-place panels)及びその他の部材や吹き付け発泡体、フロスなどを形成することにより容易に調製される。必要に応じて、難燃剤、着色剤、補助発泡剤、その他のポリオール等、他の成分を混合ヘッドや反応サイトに添加することができる。しかしながら、最も簡便なのは、これらをすべて、B成分として1つに統合することである。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

40

【特許文献1】米国特許第7,230,146号明細書

【特許文献2】米国特許第7,189,884号明細書

【特許文献3】米国特許第6,844,475号明細書

【特許文献4】米国特許第6,403,847号明細書

【発明の概要】

【0010】

上記ヒドロハロオレフィンは発泡剤として用いた場合に多くの利点や特性を有するが、発明者らは、これらヒドロハロオレフィンの特定のものを用いた特定の発泡体系では重大な欠点があることを認識するに至った。発明者らは、特にヒドロフルオロオレフィン、特にHFO-1234ze(E)やHFCO-1233zd(E)などの特定のヒドロフル

50

オロオレフィンを発泡剤として用いた発泡系の長期安定性、ひいては保存可能期間に問題が生じる場合があることを見出した。

【0011】

上述の通り、これまで発泡系のBサイド中に発泡剤、触媒、及び界面活性剤と一緒に混合することが一般的であった。発明者らは、特にHFO-1234ze(E)及びHFCO-1233zd(E)を含むヒドロフルオロオレフィンが、特定の条件で好ましくない程長時間、通常多くのBサイド配合物に用いられる特定の触媒(特にアミン含有触媒)の存在下に晒されると分解または反応する可能性があることを見出した。発明者らは、このような有害な分解が起こる可能性のある条件の一つは、これまで一般的にこのような発泡剤系に用いられていた量の水が組成物中に存在することを見出した。

10

【0012】

従って、発明者らは、特定の状況および/または系で、特に水またはその他の極性溶媒がその系または発泡剤組成物中に添加物として存在する場合、組成物の長期安定性が非常に有害な程度まで著しく低下する可能性があることを理解するに至った。発明者らは必ずしも何らかの動作理論に拘束されるわけではないが、水が一般的な共発泡剤量で存在する場合、分解反応速度は実質的に加速すると考える。従って、添加した水が、例えばBサイド組成の約1重量%超の量で存在すると、ヒドロフルオロオレフィンと触媒有効量のアミン含有触媒と一緒に存在することから生じる安定性の問題を大きく悪化させる傾向にある。

20

【0013】

さらに、発明者らはまた、上述したヒドロハロオレフィンとアミンの相互作用が、このような組成物に存在する、特にシリコーン含有界面活性剤を含む界面活性剤の性能に負の効果を及ぼすことを見出した。ここでもまた発明者らは何らかの特定の動作理論に拘束されるわけではないが、この分解反応によって副生物としてフッ素イオンが生成され、またこのようなフッ素イオンに界面活性剤化合物、特にシリコーン界面活性剤化合物が晒されると、徐々に界面活性剤の分子量が低下し、その結果、適正な気泡セル形成を促進する界面活性剤の能力に負の効果を及ぼすと考える。

20

【0014】

ところが驚くべきことに、思いがけず、発明者らは1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロオロ-2-ブテン(1336mzzm)は分解しない、あるいは上記の相互作用を受けないことを見出した。従って、本発明の一側面では、発明者らは、発泡剤として少なくとも1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)を含む、保存安定性発泡体形成組成物、系、及び方法を開発した。非限定的な特定の側面において、本発明は、ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体の調製に好適な、保存安定性を有するポリオールプレミックスに関し、これらプレミックスは少なくとも発泡剤として1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)と、必要に応じて1種以上の別の添加剤および/または補助発泡剤とをポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体の調製に好適な量で含む。

30

【0015】

この目的及び特定の好ましい側面を達成するため、本発明は、発泡剤として少なくとも1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)と、1種以上のポリオール、1種以上の界面活性剤、及び触媒系を含む、保存安定性発泡性組成物及び発泡体プレミックスに関する。

40

【0016】

さらなる側面によれば、本発明は、微細で均一な発泡セル構造で特徴づけられ、ほとんどまたは全く崩壊しない、硬質から半硬質のポリウレタン発泡体及びポリイソシアヌラート発泡体を形成する方法に関する。該発泡体は、有機ポリイソシアナートと、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)を含む発泡剤、ポリオール、界面活性剤、及び触媒系の組み合わせを含むポリオールプレミックス組成物とから製造されることが好ましい。

50

【0017】

本明細書を通して用語「保存安定性を有する」または「保存安定性プレミックス」は、1週間超、特定の側面では2週間超、さらなる側面では1ヶ月超の間、周囲条件下で保存後、発泡体成分の反応特性に及ぼす任意の実質的に有害な効果が実質的ないことを意味する。この定義のために、「発泡体成分の反応特性に及ぼす任意の実質的に有害な効果」とは、クリーム時間、ゲル化時間、膨張時間のいずれかが少なくとも10%増加するよう発泡体成分の反応性が低下することを意味する。

【0018】

本明細書を通して用語「クリーム時間」は、イソシアナートとポリオールとの発泡反応の初期を測定したものを意味する。通常、反応が生じ始めると液体の色に変化が見られるという特徴がある。すなわち、発泡体形成成分を混合してから混合物の色が変わりはじめまるまでを測定したものである。本明細書を通して用語「ゲル化時間」は、ポリオールとイソシアナートを混合してから非流動性で半固体のジェリー状系が形成されるまでの時間を意味する。本明細書を通して用語「膨張時間」は、ポリオールとイソシアナートを混合してから、発泡体の膨張が止まるまで時間を意味する。よって、発泡体形成成分の混合から始まり、発泡体の膨張が停止するまでの時間を意味する。クリーム時間、ゲル化時間、及び膨張時間のそれぞれの基準はASTM D7487に記載されたものであってもよく、その全内容を参照により本明細書に組み込む。

10

【0019】

本発明のさらなる側面、態様、及び利点は、当業者にとっては本明細書の記載から自明である。

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の好ましい側面は、発泡剤、1種以上のポリオール、1種以上のシリコーン界面活性剤、及び触媒の組み合わせを含む、保存安定性を有するポリオールプレミックス組成物を提供する。この発泡剤は、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)と、必要に応じて炭化水素、フッ化炭素、塩素化炭素、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アルコール、アルデヒド、ケトン、有機酸、気体生成材料、またはこれらの組み合わせを含む。

30

【0021】

本発明のその他の好ましい態様は、有機ポリイソシアナートをポリオールプレミックス組成物と反応させることと、必要に応じて第3の化学成分として水を添加することとを含む、ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体を調製する方法を提供する。

【0022】

特定の側面の本発明は、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)を含む発泡剤組成物を提供する。本明細書を通して用語「1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン」または「1336mzzm」は、シス型、トランス型に拘わらず総称としての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを意味する。本明細書を通して用語「シス-1336mzzm」及び「トランス-1336mzzm」は、それぞれシス型及びトランス型の1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを記載するのに用いられる。用語「1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン」または「1336mzzm」は、従って、その範囲内にシス-1336mzzm、トランス-1336mzzm、これらのすべての組み合わせ及び混合物を含む。特定の側面では、シス-1336mzzmとトランス-1336mzzmの混合物が、シス-1336mzzmが1~99重量%、トランス-1336mzzmが1~99重量%、さらなる側面ではシス-1336mzzmが約10~90重量%、トランス-1336mzzmが10~90重量%、さらなる側面ではシス-1336mzzmが20~80重量%、トランス-1336mzzmが20~80重量%の量で提供されてもよい。

40

【0023】

50

この発泡剤組成物はまた、炭化水素、フッ化炭素、塩素化炭素、フルオロクロロカーボン、ハロゲン化炭化水素、エーテル、フッ化エーテル、エステル、アルコール、アルデヒド、ケトン、有機酸、気体生成材料、またはこれらの組み合わせのうち、少なくとも1種を含む別の発泡剤または共発泡剤を1種以上含んでいてもよい。

【0024】

好ましい発泡剤組成物の地球温暖化係数(GWP)は、150以下、より好ましくは100以下、さらにより好ましくは75以下である。本明細書を通して「GWP」は、「オゾン層破壊の科学アセスメント2002：世界気象協会の地球オゾン調査および観測計画の報告」(その内容を参照により本明細書に組み込む)に定義されているように、評価期間100年として二酸化炭素のGWPに対して測定されたものである。好ましい発泡剤組成物はまた、オゾン層破壊係数(ODP)が好ましくは0.05以下、より好ましくは0.02以下、さらにより好ましくは約ゼロである。本明細書を通して「ODP」は「オゾン層破壊の科学アセスメント2002：世界気象協会の地球オゾン調査および観測計画の報告」(その内容を参照により本明細書に組み込む)と同様に定義される。10

【0025】

好ましい任意の発泡剤の例としては、これらに限定されるものではないが、水、CO₂および/またはCOを生成する有機酸、炭化水素；エーテル、ハロゲン化エーテル；エステル、アルコール、アルデヒド、ケトン、ペンタフルオロブタン；ペンタフルオロプロパン；ヘキサフルオロプロパン；ヘプタフルオロプロパン；トランス-1,2-ジクロロエチレン；メチラール、ギ酸メチル；1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン(HCFC-124)；1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)；1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)；1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)；1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC-142b)；1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)；1,1,1,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)；トリクロロフルオロメタン(CFC-11)；ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)；ジクロロフルオロメタン(HCFC-22)；1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)；1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236e)；1,1,1,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)、ジフルオロメタン(HFC-32)；1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)；1,1,1,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)；ブタン；イソブタン；ノルマルペントン；イソペントン；シクロペントン、1,3,3,3-テトラフルオロプロペソ(HFO-1234ze)、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペソ(HCFO-1233zd)、またはこれらの組み合わせが挙げられる。特定の態様では、共発泡剤は、水および/またはノルマルペントン、イソペントンあるいはシクロペントンのうちの1種またはこれらの組み合わせを含み、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)と共に提供されてもよい。20

【0026】

発泡剤成分は、通常、ポリオールプレミックス組成物中にポリオールプレミックス組成物の重量に対して約1重量%～約30重量%、好ましくは約3重量%～約25重量%、より好ましくは約5重量%～約25重量%の量で存在する。1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)と任意の発泡剤の両方が存在する場合、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(1336mzzm)成分は、発泡剤成分中に発泡剤成分の重量に対して約5重量%～約90重量%、好ましくは約7重量%～約80重量%、より好ましくは約10重量%～約70重量%の量で存在し、任意の発泡剤は通常、発泡剤成分中に発泡剤成分の重量に対して約95重量%～約10重量%、好ましくは約93重量%～約20重量%、より好ましくは約90重量%～約30重量%の量で存在することが好ましい。40

【0027】

ポリオール成分(ポリオールの混合物を含んでいてもよい)は、ポリウレタン発泡体ま50

たはポリイソシアヌラート発泡体の調製において周知の方法でイソシアナートと反応するいずれのポリオールであることができる。有益なポリオールは、ポリオールを含有する1種以上のショ糖；フェノール、ポリオールを含有するフェノールホルムアルデヒド；ポリオールを含有するグルコース；ポリオールを含有するソルビトール；ポリオールを含有するメチルグルコシド；芳香族ポリエステルポリオール；グリセリン；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；ポリエーテルポリオールのビニル重合体とのグラフト共重合体；ポリエーテルポリオールのポリ尿素との共重合体；1種以上の化合物(b)と縮合した1種以上の化合物(a)：(a)グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ペンタエリトリトール、大豆油、レシチン、トール油、バーム油、ヒマシ油；(b)酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化エチレンと酸化プロピレンの混合物；またはこれらの組み合わせを含む。ポリオール成分は、ポリオールプレミックス組成物中にポリオールプレミックス組成物の重量に対して約60重量%～約95重量%、好ましくは約65重量%～約95重量%、より好ましくは約70重量%～約90重量%の量で存在することが好ましい。

10

【0028】

ポリオールプレミックス組成物はまた、少なくとも1種のシリコーン含有界面活性剤を含有していてもよい。シリコーン含有界面活性剤を用いて混合物から発泡体を形成するのを補助し、所望の発泡セル構造の発泡体が得られるように発泡体の気泡の寸法を制御する。好ましくは、均一な寸法の小さい気泡や発泡セルを有する発泡体が望ましい。というのも、そのような発泡体は圧縮強度、熱伝導性など最も望ましい物性を有しているからである。また、発泡体の膨張中に崩壊しない、安定した発泡セルを有する発泡体であることが重要である。

20

【0029】

ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体の調製に用いるシリコーン界面活性剤は、当業者に周知の多数の商品名で入手可能である。そのような材料は、均一な発泡セルを形成して最大限ガスを取り込んで非常に低密度の発泡体構造を実現する広範囲の配合物に利用できることがわかった。好ましいシリコーン界面活性剤は、ポリシロキサン・ポリオキシアルキレン・ブロック共重合体を含む。本発明に有用な、いくつかの代表的なシリコーン界面活性剤としては、モメンティブ社のL-5130、L-5180、L-5340、L-5440、L-6100、L-6900、L-6980、及びL-6988；エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社のDC-193、DC-197、DC-5582、及びDC-5598；及びゴールドシュミット社（ドイツ、エッセン）のB-8404、B-8407、B-8409、及びB-8462がある。その他の材料が、米国特許第2,834,748号、2,917,480号、2,846,458号、及び4,147,847号に開示されている。シリコーン界面活性剤成分は、ポリオールプレミックス組成物中にポリオールプレミックス組成物の重量に対して約0.5重量%～約5.0重量%、好ましくは約1.0重量%～約4.0重量%、より好ましくは約1.5重量%～約3.0重量%の量で存在していてもよい。

30

【0030】

ポリオールプレミックス組成物はまた（あるいはシリコーン界面活性剤に代えて）、非シリコーン界面活性剤、非イオン性界面活性剤などの非シリコーン界面活性剤を含んでいてもよい。このような非シリコーン界面活性剤としては、オキシエチル化アルキルフェノール、オキシエチル化脂肪アルコール、パラフィン油、ヒマシ油エステル、リシノール酸エステル、ロート油、落花生油、パラフィン、脂肪アルコールなどが挙げられる。好ましい非イオン性非シリコーン界面活性剤は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から市販されているLK-443である。非イオン性非シリコーン界面活性剤を用いる場合、通常、ポリオールプレミックス組成物中にポリオールプレミックス組成物の重量に対して約0.25重量%～約3.0重量%、好ましくは約0.5重量%～約2.5重量%、より好ましくは約0.75重量%～約2.0重量%の量で存在する。

40

【0031】

50

本発明のポリオールプレミックス組成物は触媒または触媒系を含有することが好ましい。特定の側面では、触媒系はアミン触媒を含む。このアミン触媒は、アミノ基を含み、本明細書で提供される触媒活性を示す1種以上の化合物を含んでいてもよい。そのような化合物は、事実上、直鎖状または環状の非芳香族または芳香族であってもよい。本発明の特定の側面では、一級アミン触媒、二級アミン触媒、三級アミン触媒が有益である。例えば、有益な三級アミン触媒としては、これらに限定されるものではないが、N,N,N',N",N"-ペンタメチルジエチルトリアミン(Polycat 5、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社)、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン；N,N-エチルジソプロピルアミン；N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン；N,N-ジメチルイソプロピルアミン；N-メチル-N-イソプロピルベンジルアミン；N-メチル-N-シクロベンジルベンジルアミン；N-イソプロピル-N-sec-ブチル-トリフルオロエチルアミン；N,N-ジエチル-(-フェニルエチル)アミン、N,N,N-トリ-n-プロピルアミン、またはこれらの組み合わせが挙げられる。例えば、有益な二級アミン触媒としては、これらに限定されるものではないが、ジシクロヘキシルアミン；t-ブチルイソプロピルアミン；ジ-t-ブチルアミン；シクロヘキシル-t-ブチルアミン；ジ-sec-ブチルアミン、ジシクロベンジルアミン；ジ-(-トリフルオロメチルエチル)アミン；ジ-(-フェニルエチル)アミン；またはこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0032】

例えば、有益な一級アミン触媒としては、トリフェニルメチルアミン及び1,1-ジエチル-n-プロピルアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

その他の有益なアミンとしては、モルホリン、イミダゾール、エーテル含有化合物などが挙げられる。例えば、

ジモルホリノジエチルエーテル

N-エチルモルホリン

N-メチルモルホリン

ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル

イミダゾール

n-メチルイミダゾール

1,2-ジメチルイミダゾール

ジモルホリノジメチルエーテル

30

N,N,N',N',N",N"-ペンタメチルジエチレントリアミン

N,N,N',N',N",N"-ペンタエチルジエチレントリアミン

N,N,N',N',N",N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン

ビス(ジエチルアミノエチル)エーテル

ビス(ジメチルアミノプロピル)エーテルなどが挙げられる。

【0033】

特定の好ましい態様では、アミン触媒は、ポリオールプレミックス組成物中にポリオールプレミックス組成物の重量に対して約0.001重量%～約5.0重量%、0.01重量%～約3.0重量%、好ましくは約0.3重量%～約2.5重量%、より好ましくは約0.35重量%～約2.0重量%の量で存在する。これらは通常の量であるが、上記触媒の量は大きく変動させることができ、当業者であれば適切な量を容易に決めることができる。

40

【0034】

また、アミン触媒に加えて(あるいは特定の態様ではアミン触媒の代わりに)、本発明の触媒系は少なくとも1種の非アミン触媒を含む。特定の態様では、非アミン触媒は、非有機金属化合物または有機金属化合物である。有益な非有機金属化合物または有機金属化合物としては、遷移金属、ポスト遷移(卑)金属、希土類金属(例えばランタノイド類)、半金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属等のいずれかの金属の有機塩、ハロゲン化ルイス酸等が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の特定の広い側面によると、これら金属としては、ビスマス、鉛、スズ、亜鉛、クロム、コバルト、銅、鉄、マンガン、

50

マグネシウム、カリウム、ナトリウム、チタン、水銀、亜鉛、アンチモン、ウラン、カドミウム、トリウム、アルミニウム、ニッケル、セリウム、モリブデン、バナジウム、ジルコニウム、またはこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。このような非金属触媒または有機金属触媒の非排他的な例としては硝酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛、塩化第二鉄、三塩化アンチモン、グリコール酸アンチモン、カルボン酸のスズ塩、カルボン酸のジアルキルスズ塩、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、カルボン酸のカリウム塩、カルボン酸の亜鉛塩、2-エチルヘキサン酸亜鉛、グリシン塩、アルカリ金属カルボン酸塩、N-(2-ヒドロキシ-5-ノニルフェノール)メチル-N-メチルグリシン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸スズ(II)、ジラウリン酸ブチルスズ、またはこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。特定の好ましい態様では、触媒は、ポリオールプレミックス組成物中にポリオールプレミックス組成物の重量に対して約0.001重量%~約5.0重量%、0.01重量%~約3.0重量%、好ましくは約0.3重量%~約2.5重量%、より好ましくは約0.35重量%~約2.0重量%の量で存在する。これらは通常の量であるが、上記触媒の量は大きく変動させることができ、当業者であれば適切な量を容易に決めることができる。

10

【0035】

本発明の他の態様では、非アミン触媒はカルボン酸四級アンモニウムである。有益なカルボン酸四級アンモニウムとしては、2-エチルヘキサン酸(2-ヒドロオキシプロピル)トリメチルアンモニウム(エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社が販売するTMR(登録商標))、ギ酸(2-ヒドロオキシプロピル)トリメチルアンモニウム(エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社が販売するTMR-2(登録商標))等が挙げられるが、これらに限定されない。これらカルボン酸四級アンモニウム触媒は、通常、ポリオールプレミックス組成物中にポリオールプレミックス組成物の重量に対して約0.25重量%~約3.0重量%、好ましくは約0.3重量%~約2.5重量%、より好ましくは約0.35重量%~約2.0重量%の量で存在する。これらは通常の量であるが、上記触媒の量は大きく変動させることができ、当業者であれば適切な量を容易に決めることができる。

20

【0036】

本明細書で記載した組成物を用いたポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体の調製は、当該分野でよく知られた方法のいずれかに従ってもよい。用いることができる方法としては、「ポリウレタン化学及び技術」第I巻、第II巻、サンダース、フリッシュ、1962、ジョン・ウィリー&サンズ、ニューヨーク州ニューヨーク;「反応ポリマー」、ガム、リーズ、ウーリッヒ、1992、オックスフォード大学出版、ニューヨーク州ニューヨーク;または「高分子発泡体及び発泡体技術」、クレンプナー及びセンディジャレヴィック、2004、ハンサー・ガードナー出版、オハイオ州シンシナティを参照のこと。一般に、ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体は、イソシアナートと、ポリオールプレミックス組成物と、その他の材料(任意の難燃剤、着色剤、その他の添加剤等)とを混合することにより調製される。これら発泡体は、硬質発泡体、柔軟発泡体、または半硬質発泡体であることができ、また独立発泡セル構造、連続発泡セル構造、または連続発泡セルと独立発泡セルが混在した構造を有することができる。

30

【0037】

ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体用の成分を予備混合配合物として提供することは、多くの用途で利便性が高い。発泡体配合物は二成分に予備混合することが最も一般的である。イソシアナートと、必要に応じてその他のイソシアナート混和性原料(発泡剤と特定のシリコーン界面活性剤を含むが、これらに限定されない)は、一般に「A」成分と呼ばれる第1の成分を構成する。界面活性剤、触媒、発泡剤、及び任意の他の成分を含むポリオール混合組成物は、一般に「B」成分と呼ばれる第2の成分を構成する。ある任意の応用では、この「B」成分は上で挙げた成分すべてを含有していないともよく、例えば、難燃性が要求されない発泡体の場合、数種の配合物は難燃剤を含んでいない。従って、ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体は、Aサイド

40

50

とBサイドを、少量の調製の場合は手で、好ましくは機械混合技術で混合してブロック、スラブ、積層体、現場注入発泡パネル及びその他の部材や吹き付け発泡体、フロスなどを形成することにより容易に調製される。必要に応じて、難燃剤、着色剤、補助発泡剤、水、その他のポリオール等、その他の成分を流として混合ヘッドや反応サイトに添加することができる。しかしながら最も便利なのは、上述したように、これらをすべて、B成分として1つに統合することである。

【0038】

ポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体を形成するのに好適な発泡性組成物は、有機ポリイソシアナーと、上記のポリオールプレミックス組成物とを反応させることにより形成してもよい。脂肪族ポリイソシアナー、芳香族ポリイソシアナーを含むいずれの有機ポリイソシアナーもポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体合成に用いることができる。好適な有機ポリイソシアナーとしては、ポリウレタン化学の分野で周知の、脂肪族イソシアナー、脂環族イソシアナー、芳香族脂肪族イソシアナー、芳香族イソシアナー、複素環イソシアナーなどが挙げられる。これらは、例えば米国特許第4,868,224号、3,401,190号、3,454,606号、3,277,138号、3,492,330号、3,001,973号、3,394,164号、3,124,605号、及び3,201,372号に記載されている。種類として好ましいものは芳香族ポリイソシアナーである。

【0039】

代表的な有機ポリイソシアナーは以下の一般式で表される：



式中、Rは脂肪族、アラルキル、芳香族、またはこれらの混合物である多価有機基であり、zはRの原子価に対応する整数であって、少なくとも2である。本明細書で期待される有機ポリイソシアナーの代表例としては、例えば、2,4-トルエンジイソシアナー、2,6-トルエンジイソシアナー、2,4-トルエンジイソシアナーと2,6-トルエンジイソシアナーの混合物、粗トルエンジイソシアナー、メチレンジフェニルジイソシアナー、粗メチレンジフェニルジイソシアナー等の芳香族ジイソシアナー；4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアナー、2,4,6-トルエントリイソシアナー等の芳香族トリイソシアナー；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等の芳香族テトライソシアナー；キシリレンジイソシアナー等のアリールアルキルポリイソシアナー；ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナー、リシンジイソシアナートメチルエステル等の脂肪族ポリイソシアナー；及びこれらの混合物等が挙げられる。その他の有機ポリイソシアナーとしては、ポリメチレン=ポリフェニルジイソシアナー、水添メチレン=ジフェニルジイソシアナー、m-フェニレンジイソシアナー、ナフチレン-1,5-ジイソシアナー、1-メトキシフェニレン-2,4-ジイソシアナー、4,4'-ビフェニレンジイソシアナー、3,3'-ジメタル-4,4'-ビフェニルジイソシアナー、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナー等が挙げられる。典型的な脂肪族ポリイソシアナーは、トリメチレンジイソシアナー、テトラメチレンジイソシアナー、及びヘキサメチレンジイソシアナー、イソホロンジイソシアナー、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルジイソシアナー)等のアルキレンジイソシアナーである。典型的な芳香族ポリイソシアナーとしては、m-フェニレンジイソシアナー及びp-フェニレンジイソシアナー、ポリメチレン=ポリフェニルイソシアナー、2,4-トルエンジイソシアナー及び2,6-トルエンジイソシアナー、ジアニシジンジイソシアナー、ビトリレンジイソシアナー、ナフチレン-1,4-ジイソシアナー、ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン、ビス(2-メチル-4-イソシアナトフェニル)メタン等が挙げられる。好ましいポリイソシアナーは、ポリメチレン=ポリフェニルイソシアナー、特に、約30～約85重量%のメチレンビス(フェニルイソシアナー)と、残りが官能性が2超のポリメチレン=ポリフェニルポリイソシアナーを含む混合物との混合物である。これら

10

20

30

40

50

ポリイソシアナートは、当該分野で周知されている従来の方法により調製される。本発明では、ポリイソシアナートとポリオールを、NCO/OHの化学量論比が約0.9～約5.0になるような量で用いる。本発明では、NCO/OH当量比が約1.0以上、約3.0以下であることが好ましく、理想的な範囲は約1.1～約2.5である。特に好適な有機ポリイソシアナートとしては、ポリメチレン=ポリフェニルイソシアナート、メチレンビス(フェニルイソシアナート)、トルエンジイソシアナート、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0040】

ポリイソシアヌラート発泡体の調製では、過剰なA成分と併せて混合物をポリイソシアヌラート・ポリウレタン発泡体に変換する目的で3量体化触媒を用いる。用いる3量体化触媒は、当業者に周知のいずれの触媒であることができ、グリシン塩、3級アミン3量体化触媒、カルボン酸四級アンモニウム、アルカリ金属カルボン酸塩、及び各種触媒の混合物等を含むが、これらに限定されない。これら種類の中で好ましい種は酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、及びN-(2-ヒドロキシ-5-ノニルフェノール)メチル-N-メチルグリシナートである。

10

【0041】

また、好ましくは反応物の約20重量%以下の量で、従来の難燃剤を組み込むこともできる。任意の難燃剤としては、リン酸トリス(2-クロロエチル)、リン酸トリス(2-クロロプロピル)、リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)、リン酸トリス(1,3-ジクロロプロピル)、リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)、リン酸トリクレジル、リン酸トリス(2,2-ジクロロイソプロピル)、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルリン酸ジエチル、メチルリン酸ジメチル、リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)、リン酸トリス(1,3-ジクロロプロピル)、ニリン酸テトラキス(2-クロロエチル)エチレン、リン酸トリエチル、リン酸ニアノモニウム、各種ハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル、メラミン等が挙げられる。その他の任意成分としては、0～約7パーセントの水を含むことができ、水はイソシアナートと化学的に反応して二酸化炭素を生成する。この二酸化炭素は補助発泡剤として作用する。本発明の場合、この水をポリオールブレンドに添加することはできないが、使用する場合は別の化学流として添加することができる。また、ギ酸を用いて、イソシアナートと反応させて二酸化炭素を生成し、必要に応じてギ酸を「B」成分に添加する。

20

【0042】

発泡体の調製には、上記の成分に加えて、染料、充填剤、顔料等、その他の成分を含めることができる。分散剤及び発泡セル安定化剤を本ブレンドに組み込むことができる。本明細書で用いる従来の充填剤としては例えば、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ガラス繊維、カーボンブラック、シリカ等が挙げられる。充填剤を用いる場合は、充填剤は通常、ポリオール100重量部に対して約5重量部から100重量部の範囲の量で存在する。本明細書で用いることができる顔料は、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アンチモン、クロムグリーン、黄鉛、紺青、シェンナ、モリブデンオレンジ、及び有機顔料(パラレッド、ベンジジンイエロー、トルイジンレッド、トナー、フタロシアニン等)等の任意の従来の顔料であることができる。

30

【0043】

製造するポリウレタン発泡体またはポリイソシアヌラート発泡体の密度は、約0.5ポンド/立方フィートから約60ポンド/立方フィート、好ましくは約1.0～20.0ポンド/立方フィート、最も好ましくは約1.5～6.0ポンド/立方フィートの範囲で変動することができる。得られた密度は、本発明で開示した発泡剤または発泡剤混合物と補助発泡剤(水またはその他の共発泡剤等)がA成分および/またはB成分に存在する量、あるいはこれらが発泡体の調整時に添加された量を示す関数である。これらの発泡体は、硬質発泡体、柔軟発泡体、または半硬質発泡体であることができる。また、独立発泡セル

40

50

構造、連続発泡セル構造、または連続発泡セルと独立発泡セルの混在した構造を有することができる。これらの発泡体は、断熱、緩衝、浮遊、梱包、接着剤、空隙の充填、工芸、装飾、衝撃吸収等を含む周知の様々な用途に用いられるが、これらに限定されない。

【0044】

以下の非限定的な例を用いて本発明を説明する。

【実施例】

【0045】

実施例1(比較例)

以下の表1に示す配合に従ってすべてのポリオールブレンドを調製した。ポリオールブレンド(50°F)と同じ重量のイソシアナートLupranate M20S(70°F)と反応させて初期反応性を記録し、指標107を得た。熟成過程を速めるため、ポリオールブレンドをフィッシャー・ポーター管に装填し、54(130°F)のオープンで14日間加熱した。安定性についてフィッシャー・ポーター管を62時間目、5日目、7日目、及び14日目に評価した。その結果を以下の表2に示す。

10

20

30

【0046】

【表1】

配合

| | |
|----------------------|-------|
| ボラノール(登録商標)490-ポリオール | 50 |
| ボラノール(登録商標)270-ポリオール | 50 |
| Niax L6900 | 1.5 |
| Polycat 5-触媒 | 1.2 |
| 水 | 1.5 |
| 1233zd(E) | 8 |
| 合計 | 112.2 |

【0047】

【表2-1】

| 試料 | 汎用ポリオール標準一初期 | 汎用ポリオール標準一 130°Fで62時間熟成 | 汎用ポリオール標準一 130°Fで5日間熟成 | 汎用ポリオール標準一 130°Fで7日間熟成 | 汎用ポリオール標準一 130°Fで14日間熟成 |
|----------------|--------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| ボラノール490-ポリオール | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ボラノール270-ポリオール | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 水 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Niax L6900 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Polycat 5-触媒 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| 1233zd(E) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

【0048】

【表2-2】

| | | | | | |
|-------------------------------|--|---|--|---|---|
| B成分合計 | 112.2 | 112.2 | 112.2 | 112.2 | 112.2 |
| M20S Iso (指標110) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| 温度 POLY/ISO | 50/70 | 50/70 | 50/70 | 50/70 | 50/70 |
| 反応性ークリーム／グル／非粘着ー単位：秒 | im*/95/184 | im*/125/247 | im*/135/275 | im*/145/340 | NA** |
| 圧力管に装填した(70g)ポリ／BA | 65/5 | 65/5 | 65/5 | 65/5 | 65/5 |
| 備考 | 汎用ポリオール標準ー初期。ポリオールはごく淡い透明な黄色で、初期よりより暗い黄色であった。発泡体は正常で、発泡セルの崩壊がなく、微細な発泡セル構造を有していた。 | 汎用ポリオール標準ー62時間熟成。ポリオールは透明で、初期よりより暗い黄色であった。発泡体は正常で、発泡セルの崩壊がなく、微細な発泡セル構造を有していた。 | 汎用ポリオール標準ー5日間熟成。ポリオールは透明で、初期より暗い黄色であった。発泡体は正常で、発泡セルの崩壊がなく、微細な発泡セル構造を有していた。 | 汎用ポリオール標準ー7日間熟成。ポリオールは透明な暗黄色であった。発泡体にはわずかに癒着が見られた。また、わずかに粗い発泡セル構造を有していた。発泡セルの30-50%が崩壊したと推察される。 | 汎用ポリオール標準ー14日間熟成。ポリオールは透明な暗黄色であった。発泡体は100%崩壊した。 |
| im* : 瞬時 | | | | | |
| NA** : 発泡体が完全に崩壊したため測定できなかった。 | | | | | |

【0049】

実施例2(発泡体試験)

以下の表3に示す配合物に従ってすべてのポリオールブレンドを調製した。ポリオールブレンド(50°F)と同じ重量のイソシアナートLupranate M20S(70°F)と反応させて初期反応性を記録し、指標107を得た。熟成過程を速めるため、ポリオールブレンドをフィッシャー・ポーター管に装填して、54(130°F)のオーブンで19日間加熱した。安定性についてフィッシャー・ポーター管を7日目、9日目、12日目、14日目、及び19日に評価した。その結果を以下の表4に示す。

【0050】

10

20

30

40

50

【表3】

配合

| | |
|---------------------------|-------|
| ボラノール(登録商標) 4 90-ポリオール | 50 |
| ボラノール(登録商標) 2 70-ポリオール | 50 |
| Niax L6900 | 1.5 |
| Polycat 5-触媒 | 1.2 |
| 水 | 1.5 |
| 1336mzzm | 8 |
| 合計 | 112.2 |

10

20

30

40

【0051】

【表4-1】

| 試料 | 汎用ポリ オール1 336- 初期 | 汎用ポリ オール1 336- 130° Fで7日 間 | 汎用ポリ オール1 336- 130° Fで9日 間 | 汎用ポリオ ール133 6-13 0°Fで1 2日間 | 汎用ポリオ ール133 6-13 0°Fで1 4日間 | 汎用ポリオ ール133 6-13 0°Fで1 9日間 |
|--------------------|----------------------------|---|---|--|--|--|
| ボラノール490 -ポリオール | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ボラノール270 -ポリオール | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 水 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Niax L6900 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Polycat 5-触媒 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| 1336mzzm | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| B成分合計 | 112.2 | 112.2 | 112.2 | 112.2 | 112.2 | 112.2 |

【0052】

【表4-2】

| M20S Iso (指標: 110) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
|--|---|---|---|---|--|--|
| 温度 POLY/ISO | 50/70 | 50/70 | 50/70 | 50/70 | 50/70 | 50/70 |
| 反応性-クリーム ノゲル/非粘着- 単位:秒 | im*/85/120 | im*/87/128 | im*/87/131 | im*/105/165 | im*/103/164 | im*/102/159 |
| 圧力管に装填した (70g) ポリ/B A | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 備考: zd (E) に より同じ実験で 5 0 % の発泡セルが 崩壊し、7日間に反 応性に有意な変化 が見られた。 | ポリオールは淡い 透明な黄色であつた。 発泡体は正常で微細な 発泡セルを有していた。 | ポリオールは初期と 同じ淡い透明な黄色であつた。 発泡体は初期と同じ正 常で微細な発泡セルを有 していた。 | ポリオールは初期と 同じ淡い透明な黄色であつた。 発泡体は初期と同じ正 常で微細な発泡セルを有 していた。 | ポリオールは淡い透明 な黄色で、初期の色より わずかに暗い色であつた。 発泡体は初期と同じ正 常で微細な発泡セルを有 していた。 | ポリオールは淡い透明 な黄色で、初期の色より わずかに暗い色であつた。 色は、12日目のものと 同じである。発泡体は初期 と同じ正常で微細な発泡セルを有 していた。 | ポリオールは淡い透明 な黄色で、初期の色より わずかに暗い色であつた。 色は、12日目のものと 同じである。発泡体は初期 と同じ正常で微細な発泡セルを有 していた。 |
| im*:瞬時 | | | | | | |

【0053】

上の表2及び表4に示すように、1223zd(E)を含有する樹脂は、熟成実験を開始するや否や色が暗くなり、初期の樹脂の淡い黄色が7日間加熱後には暗黄色になった。一方、1336mzzmを含有する樹脂は、熟成試験の間、基本的には淡い黄色のままであった(12日後にわずかに暗い色になり、その後は変化が見られなかった)。

【0054】

1233zd(E)を含有する樹脂のゲル化時間は、62時間の熟成後で30%超、増加した。この樹脂を130°Fで7日間加熱すると、ゲル化時間が50%超、増加すると共に発泡反応が遅くなった。2週間の熟成後、発泡反応は遅くなって、発泡体が完全に崩壊した。1336mzzmを含有する樹脂は、9日間の加速した熟成後も同じ反応性を維持していた。12日間の加熱後、ゲル化時間が約20%増加しただけで、熟成試験を継続してもさらに増加することはなかった。

【0055】

1336mzzmを含有する、より安定した系をさらに発泡体の発泡セル構造によって証明した。ゲル化時間は9日目と12日目の間でわずかに増加したが、その後は安定していたようであり、商業的に容認できる程度内に維持されていた。この樹脂を加速させて熟成しても、すべての発泡体が微細な発泡セル構造を有していた。1233zd(E)の場合のような粗発泡セルや崩壊は見られなかった。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US2014/020100 |
|---|---|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 9/06(2006.01)i, C08G 18/08(2006.01)i, C08G 18/16(2006.01)i, C08G 101/00(2006.01)n | | |
| 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 9/06; none ; C08G 18/10; C08G 18/18; C08G 18/32; C08J 9/00; C08G 18/08; C08G 18/16; C08G 101/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: foam, storage stable, blowing agent, 1,1,4,4-hexafluoro-2-butene, 1336mzzm, amine, catalyst, surfactant, co-blown agent | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2012-170912 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 13 December 2012 See abstract; claims 1-9; paragraphs [0013]-[0017], [0034]-[0036]. | 1-10 |
| A | KR 10-2010-0097110 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 02 September 2010 See abstract; claims 1-13; paragraphs [0015]-[0055]. | 1-10 |
| A | US 2011-0039964 A1 (WILLIAMS, D. J. et al.) 17 February 2011 See abstract; claims 1-29. | 1-10 |
| A | US 2003-0199599 A1 (BOGDAN, M. C. et al.) 23 October 2003 See abstract; claims 1-13. | 1-10 |
| A | US 2011-152392 A1 (VAN DER PUY, MICHAEL) 23 June 2011 See abstract; claims 1-28. | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 21 July 2014 (21.07.2014) | Date of mailing of the international search report 22 July 2014 (22.07.2014) | |
| Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140 | Authorized officer HONG, Sung Ran Telephone No. +82-42-481-5405 |  |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2014/020100

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| WO 2012-170912 A2 | 13/12/2012 | CA 2836514 A1 CN 103703042 A TW 201311752 A US 2012-0313035 A1 WO 2012-170912 A3 | 13/12/2012 02/04/2014 16/03/2013 13/12/2012 25/04/2013 |
| KR 10-2010-0097110 A | 02/09/2010 | CA 2702260 A1 CN 101952336 A EP 2197933 A2 JP 2011-500892 A JP 5444231 B2 US 2009-0099274 A1 WO 2009-048807 A2 WO 2009-048807 A3 | 16/04/2009 19/01/2011 23/06/2010 06/01/2011 19/03/2014 16/04/2009 16/04/2009 18/06/2009 |
| US 2011-0039964 A1 | 17/02/2011 | CA 2770673 A1 CN 102575045 A EP 2464684 A2 JP 2013-501844 A MX 2012001820 A WO 2011-019528 A2 WO 2011-019528 A3 | 17/02/2011 11/07/2012 20/06/2012 17/01/2013 01/06/2012 17/02/2011 09/06/2011 |
| US 2003-0199599 A1 | 23/10/2003 | AT 513008 T AU 2003-226375 A1 CN 101891900 A CN 1659219 A CN 1659219 C0 CZ 20041047 A3 EP 1495073 A1 EP 1495073 B1 EP 2267068 A1 ES 2233224 T1 ES 2233224 T3 JP 2005-523362 A KR 10-1002253 B1 KR 10-2005-0007303 A MY 134495 A PL 208262 B1 PL 373408 A1 US 6784150 B2 WO 03-089510 A1 | 15/07/2011 03/11/2003 24/11/2010 24/08/2005 24/08/2005 12/01/2005 12/01/2005 15/06/2011 29/12/2010 16/06/2005 10/10/2011 04/08/2005 20/12/2010 17/01/2005 31/12/2007 29/04/2011 22/08/2005 31/08/2004 30/10/2003 |
| US 2011-0152392 A1 | 23/06/2011 | CA 2784583 A1 CN 102753624 A EP 2513227 A2 JP 2013-514452 A KR 10-2012-0115982 A MX 2012006804 A | 14/07/2011 24/10/2012 24/10/2012 25/04/2013 19/10/2012 31/08/2012 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/020100

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| | | RU 2012130294 A WO 2011-084563 A2 WO 2011-084563 A3 | 27/01/2014 14/07/2011 20/10/2011 |

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,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 ヴァン ダー ピュイ,マイケル

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,モーリスタウン,コロンビア・ロード
101,ピー・オー・ボックス 2245,ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド,パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 ウィリアムズ,デーヴィッド・ジェイ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,モーリスタウン,コロンビア・ロード
101,ピー・オー・ボックス 2245,ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド,パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

F ターム(参考) 4F074 AA78 AH01 BA32 BA34 BA37 BA39 BA53 BA72 BB08 BC05

CC04Y CC05Z CC06Y CC22X DA32 DA33 DA40 DA59