

(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2016-520701
(P2016-520701A)

(43) 公表日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8G 18/20 (2006.01)		CO8G 18/20		4 J 0 3 4
CO8G 18/00 (2006.01)		CO8G 18/00	H	
CO8G 18/22 (2006.01)		CO8G 18/00	G	
CO8G 18/18 (2006.01)		CO8G 18/22		
CO8G 101/00 (2006.01)		CO8G 18/18		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2016-516691 (P2016-516691)	(71) 出願人	500307340 アーケマ・インコーポレイテッド アメリカ合衆国19406ペンシルベニア州キング・オブ・プロシア、ファースト・アベニュー900 900 First Avenue, King of Prussia, Pennsylvania 19406 U. S. A.
(86) (22) 出願日	平成26年5月20日 (2014.5.20)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	平成27年12月24日 (2015.12.24)	(72) 発明者	ベンジャミン・ビン・チェン アメリカ合衆国19087ペンシルベニア州ウェイン、パークシャー・テラス3
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/038690		
(87) 国際公開番号	W02014/193689		
(87) 国際公開日	平成26年12月4日 (2014.12.4)		
(31) 優先権主張番号	61/827, 816		
(32) 優先日	平成25年5月28日 (2013.5.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化オレフィン発泡剤を含有する安定化ポリウレタンポリオールブレンド

(57) 【要約】

本発明は、ハイドロクロロフルオロオレフィン(HCFO) HCFO-1233zdなどの、低地球温暖化係数(GWP)ハロゲン化オレフィン発泡剤の存在下でのポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム触媒としてのイミダゾールおよび/またはその誘導体に関する。より具体的には、本発明は、イミダゾールおよび/またはその誘導体を含む触媒組成物に関する。本発明はさらに、安定なブレンド調合物および結果として生じるポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームに関する。熱硬化性フォームブレンドの安定化方法は、(a)ポリイソシアネートおよび、任意選択的に、イソシアネート相溶性原材料と；(b)ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤および触媒を含むポリオールプレミックス組成物とを組み合わせる工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、および触媒組成物を含む安定なポリオールプレミックス組成物であって、前記触媒組成物が C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 2】

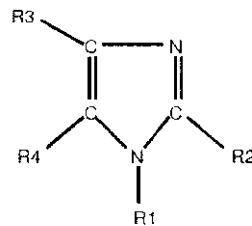
C 2 以上の置換を前記 N 1 窒素に有する前記置換イミダゾール触媒が、N - ヒドロキシプロピル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、N - ヒドロキシプロピル - 2 - メチルイミダゾール、N - ヒドロキシプロピル - 4 - メチルイミダゾール、N - ヒドロキシエチル - 4 - メチルイミダゾール、N - ヒドロキシエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、N - ヒドロキシエチル - 2 - メチルイミダゾール、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

10

【請求項 3】

C 2 以上の置換を前記 N 1 窒素に有する前記置換イミダゾール触媒が、少なくとも 1 つの酸素原子を含有し；前記酸素原子が、エーテル基、ヒドロキシル基またはエーテル基およびヒドロキシル基の両方の形態で存在し、前記置換イミダゾール触媒が、化学構造

【化 1】



20

(式中：

R 1 は、C 2 ~ C 10 アルキル基、または $-C_n H_{2n-1} (OH) R' 1$ 、または $-C_n H_{2n} O C_m H_{2m-1} (OH) R' 1$ または 2 ~ C 10 アルケニル、または C 7 ~ C 17 アリールであり；R' 1 は、H、または C 1 ~ C 10 の直鎖、分岐、もしくは環状アルキル基または C 2 ~ C 10 アルケニル、または C 7 ~ C 17 アリールであり；R 2、R 3、および R 4 は、H、または OH、または C 1 ~ C 10 アルキル基、または $-C_n H_{2n-1} (OH) R' 1$ 、または $-C_n H_{2n} O C_m H_{2m-1} (OH) R' 1$ または C 2 ~ C 10 アルケニル、または C 7 ~ C 17 アリールであり；ここで、R' 1 は、H、または C 1 ~ C 8 アルキル基、直鎖、もしくは分岐もしくは環状アルキル基、または C 2 ~ C 10 アルケニル、または C 7 ~ C 17 アリールであり、n および m はそれぞれ独立して 1 ~ 6 である)

30

を有する、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 4】

前記ハロゲン化オレフィン発泡剤が、ハロゲン化ハイドロオレフィンおよび 1 つ以上の炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル/ジエーテル、または $C O_2$ 発生材料を含む、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

40

【請求項 5】

前記ハロゲン化オレフィン発泡剤が、ハイドロフルオロオレフィン (HFO)、ハイドロクロロフルオロオレフィン (HCFO)、ハイドロフルオロカーボン (HFC)、ハイドロフルオロエーテル (HFE)、およびそれらの混合物からなる群から選択されるハロゲン化ハイドロオレフィンを含む、請求項 4 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 6】

前記界面活性剤がシリコーンまたは非シリコーン界面活性剤である、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 7】

50

前記界面活性剤が、ポリシロキサン・ポリオキシアルキレンブロックコポリマーシリコン界面活性剤である、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 8】

前記プレミックス組成物が 1 つ以上の金属塩をさらに含む、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 9】

前記金属塩がギ酸マグネシウムを含む、請求項 8 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 10】

前記触媒組成物が 1 つ以上のアミン触媒をさらに含む、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

10

【請求項 11】

前記置換イミダゾール触媒が前記触媒組成物の合計の 50 重量%超を占める、請求項 10 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 12】

前記アミン触媒が、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル; N, N-ジメチルエタノールアミン; N-エチルモルホリン; N-メチルモルホリン; N, N, N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル; N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N, N-ジイソプロパノールアミン; N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン; 2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール; N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン; および 2, 2'-ジモルホリノジエチルエーテル、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

20

【請求項 13】

前記界面活性剤がシリコンまたは非シリコン界面活性剤である、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 14】

前記界面活性剤が、ポリシロキサン・ポリオキシアルキレンブロックコポリマーシリコン界面活性剤である、請求項 13 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 15】

30

前記プレミックス組成物が 1 つ以上の金属塩をさらに含む、請求項 1 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 16】

前記金属塩がギ酸マグネシウムを含む、請求項 15 に記載の安定なポリオールプレミックス組成物。

【請求項 17】

(a) ポリイソシアネートおよび、任意選択的に、1 つ以上のイソシアネート相溶性原材料と;

(b) ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、および C2 以上の置換を N1 窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含むポリオールプレミックス組成物とを含む安定化熱硬化性フォームブレンド。

40

【請求項 18】

C2 以上の置換を前記 N1 窒素に有する前記置換イミダゾール触媒が、N-ヒドロキシプロピル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシプロピル-2-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシプロピル-4-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシエチル-4-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシエチル-2-メチルイミダゾール、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 17 に記載の安定化熱硬化性フォームブレンド。

【請求項 19】

50

前記触媒組成物が1つ以上のアミン触媒をさらに含む、請求項17に記載の安定化熱硬化性フォームブレンド。

【請求項20】

前記置換イミダゾール触媒が前記触媒組成物の合計の50重量%超を占める、請求項19に記載の安定化熱硬化性フォームブレンド。

【請求項21】

前記アミン触媒が、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル；N,N-ジメチルエタノールアミン；N-エチルモルホリン；N-メチルモルホリン；N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル；N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N,N-ジイソプロパノールアミン；N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン；2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール；N,N,N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン；および2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項19に記載の安定化熱硬化性フォームブレンド。

10

【請求項22】

前記ハロゲン化オレフィン発泡剤が、ハロゲン化ハイドロオレフィンおよび1つ以上の炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル/ジエーテル、もしくはCO₂発生材料、またはそれらの組み合わせを含む、請求項17に記載の安定化熱硬化性フォームブレンド。

【請求項23】

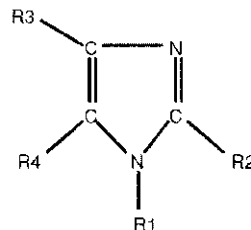
(a)ポリイソシアネートおよび、任意選択的に、1つ以上のイソシアネート相溶性原材料と；(b)ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、およびC2以上の置換をN1窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含むポリオールプレミックス組成物とを組み合わせる工程を含む熱硬化性フォームブレンドの安定化方法。

20

【請求項24】

C2以上の置換を前記N1窒素に有する前記置換イミダゾール触媒が、化学構造：

【化2】



30

(式中：

R1は、C2~C10アルキル基、または-C_nH_{2n-1}(OH)R'1、または-C_nH_{2n}OC_mH_{2m-1}(OH)R'1またはC2~C10アルケニル、またはC7~C17アリーールであり；R'1は、H、またはC1~C10の直鎖、分岐、もしくは環状アルキル基、またはC2~C10アルケニル、またはC7~C17アリーールであり；R2、R3、およびR4は、H、またはOH、またはC1~C10アルキル基、または-C_nH_{2n-1}(OH)R'1、または-C_nH_{2n}OC_mH_{2m-1}(OH)R'1またはC2~C10アルケニル、またはC7~C17アリーールであり；ここで、R'1は、H、またはC1~C8アルキル基、直鎖、もしくは分岐もしくは環状アルキル基、またはC2~C10アルケニル、またはC7~C17アリーールであり、nおよびmはそれぞれ独立して1~6である)を有する、請求項23に記載の熱硬化性フォームブレンドの安定化方法。

40

【請求項25】

前記触媒組成物がさらに、1つ以上のアミン触媒を含む、請求項23に記載の熱硬化性フォームブレンドの安定化方法。

【請求項26】

50

前記置換イミダゾール触媒が、前記触媒組成物の合計の50重量%超を占める、請求項25に記載の熱硬化性フォームブレンドの安定化方法。

【請求項27】

前記アミン触媒が、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル；N,N-ジメチルエタノールアミン；N-エチルモルホリン；N-メチルモルホリン；N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル；N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N,N-ジイソプロパノールアミン；N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン；2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール；N,N,N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン；および2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項23に記載の熱硬化性フォームブレンドの安定化方法。

10

【請求項28】

置換イミダゾールがC2以上の置換を前記N1窒素に有し、発泡剤がハロゲン化ハイドロオレフィンおよび1つ以上の炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル/ジエーテル、またはCO₂発生材料を含む、請求項23に記載の熱硬化性フォームブレンドの安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハイドロクロロフルオロオレフィン(HCFO)HCFO-1233zdなどの、低地球温暖化係数(GWP)またはハロゲン化オレフィン発泡剤の存在下でのポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム触媒としての置換イミダゾールおよび/またはその誘導体に関する。より具体的には、本発明は、C2以上の置換をN1窒素に有する置換イミダゾールおよび/またはその誘導体を含む触媒組成物に関する。本発明はさらに、安定なブレンド調合物および結果として生じるポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームに関する。

20

【背景技術】

【0002】

硬質ポリウレタン(PUR)またはポリイソシアヌレート(PIR)フォームは、それが1950年代後半に鉱物繊維に取って代わるために先ず使用され、絶縁体および構造支持体の両方を提供して以降、建築および建設ならびに電化製品産業の不可欠な部分であった。フルオロカーボン発泡剤の使用は、必要な膨張を提供したが、より重要なことには、秀でた絶縁特性をフォームに提供した。

30

【0003】

しかし、フルオロカーボンは問題なしではなかった。1970年代中頃に、クロロフルオロカーボン(CFC)が上層大気中のオゾン層に影響を及ぼすことが発見された。このようにして、モントリオール議定書によって1990年代中頃にCFCの段階的廃止がスタートして、これらの材料のより高いレベルの監視および規制が始まった。その段階的廃止以降、硬質ポリウレタンフォーム業界は、常に変化する異なる発泡剤の入手可能性および使用の変動期に直面している。これらの規制は、新しい発泡剤が許容できるように機能する、かつ、製品が様々な規制に適合することを確保する必要性のためにシステム供給業者およびフォーム製造業者にかなりの費用負担を課してきたが、業界は、製品の特性および性能属性の理解をはるかにより大きく深めながら、これらの変化に対応し続けている。この同じ期間中に、エネルギー消費に関して同様に監視されるようになった。1970年代および1980年代後半に、幾つかの州が、家庭用冷蔵庫に関するエネルギー効率基準を導入した。それから1990年に、エネルギー省は、家庭冷蔵に関する連邦最低エネルギー性能基準(Minimum Energy Performance Standards(MEPS))を導入した。そのとき以降、これらの基準は、より厳しいエネルギー要件を添えて定期的に更新されている。

40

【0004】

50

熱硬化フォームのための現在使用されている発泡剤は、比較的高い地球温暖化係数を有する、HFC-134a、HFC-245fa、HFC-365mfc、および引火性であり、かつエネルギー効率が低い、ペンタン異性体などの炭化水素を含む。それ故、新規な代替りの発泡剤が探求されつつある。ハイドロフルオロプロペンおよび/またはハイドロクロフルオロプロペンなどのハロゲン化ハイドロオレフィン材料は、HFCの代替品として関心をもたれている。下層大気におけるこれらの材料の固有の化学的不安定性は、低い地球温暖化係数および所望のゼロまたはほぼゼロのオゾン層破壊特性を提供する。

【0005】

ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームのための成分をブレンド調合物で提供することは多くの用途において便利である。最も典型的には、フォーム調合物は、2つの成分へとブレンドされる。ポリイソシアネートおよび任意選択のイソシアネート相溶性原材料は、一般にA側成分と言われる、第1成分を構成する。ポリオールまたはポリオールの混合物、界面活性剤、触媒、発泡剤、および他のイソシアネート反応性および非反応性成分は、一般にB側成分と言われる、第2成分を構成する。したがって、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームは、ブロック、スラブ、ラミネート、現場注入パネルおよび他の品目、スプレー適用フォーム、フロスなどを形成するために小製造については手動混合または、好ましくは、機械混合技法によってのどちらかでA側およびB側成分を一緒にすることによって容易に製造される。

10

【0006】

HFO-1234zeおよびHCFE-1233zdなどのある種のハイドロハロオレフィンを含む、B側組成物は貯蔵寿命の低下を示すことが分かった。ポリオールプレミックス組成物がハロゲン化オレフィン発泡剤を含むし、そしてB側がポリイソシアネート、A側と混合される前に熟成される場合、フォームはより低い品質のものであり、フォームの形成中に崩壊さえする場合もあることが分かった。本発明者らは、不十分なフォーム構造が、発泡剤の部分的な分解そして、その後、B側に典型的には存在する高分子シリコーン界面活性剤の望ましくない変性をもたらす、ある種の触媒と、HFO-1234zeおよびHCFE-1233zdなどの、ある種のハイドロハロオレフィンとの反応に起因することを見いだした。

20

【0007】

この問題を克服するための一方法は、発泡剤、界面活性剤、および触媒を分離し、そしてA側またはB側成分とは別個の流れを用いてそれらを導入することであり得よう。しかし、そのような再調合またはプロセス変更は好ましい解決策ではない。本発明者らは、発泡剤に対してより低い反応性を有する触媒を利用するというより有利な方法を発見した。

30

【0008】

ポリウレタン化学のための一般に使用される触媒は、2つの幅広いカテゴリー：アミン化合物および金属塩へ分類することができる。アミン触媒は、それらが、多官能性イソシアネートがポリオールと反応してポリウレタンを形成する、重合反応（ゲル化触媒作用）を推進するか、イソシアネートが水と反応してポリウレアおよび二酸化炭素を形成する、発泡触媒作用（ガス生成触媒作用）を推進するかどうかに基づいて一般に選択される。アミン触媒はまた、イソシアネート三量化反応を推進することができる。幾つかのアミン触媒はすべての3つの反応をある程度推進するため、それらは多くの場合、それらが1つの反応に対して別の反応よりもどの程度有利に作用するかに基づいて選択される。

40

【0009】

米国特許出願公開第2009/0099274号明細書は、ハイドロハロオレフィンと低い反応性を有する立体障害のあるアミンの使用を開示している。パラグラフ[0031]、[0032]、および[0033]において、イミダゾール、n-メチルイミダゾール、および、1,2-ジメチルイミダゾールが有用な立体障害のあるアミンとして引用された。立体障害のあるアミンはゲル化触媒であることが知られている。ゲル化触媒は、それらが発泡すなわちウレア反応よりもゲル化すなわちウレタン反応を触媒するのにより高い選択性を有することを特徴とする。そのような触媒は、それらがイソシアネートの方へ

50

水を活性化することができないため、高い濃度の水を含有する系で十分に機能しないと予期される。したがって、立体障害のあるアミンは、ゲル化触媒として良好な機能性を有するが、バランスの取れた発泡およびゲル化触媒作用を必要とするポリウレタン系においては十分に機能しない。そのような系においては、必要な反応性を維持するために、使用される触媒の量は増やさなければならない。さらに、典型的に使用されるアミン触媒はポリマーフォームに化学結合していないため、触媒は、健康悪影響を引き起こす可能性がある揮発性有機化合物（VOC）としてポリマーフォームから最終的に離れるであろう。こうして、熱硬化性フォームブレンドの安定化方法、結果として生じる安定なプレミックスブレンド調合物、および良好なフォーム構造を有する環境にやさしいポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームが依然として非常に望ましい。

10

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0010】**

C2以上の置換をN1窒素に有する置換イミダゾール触媒および/またはそれらの誘導体が従来の触媒よりも少ないハドロオレフィンとの反応性を有し、かつ立体障害のあるアミン触媒よりも良好な触媒性能を有することが今回発見された。具体的には、C2以上の置換基をN1窒素に有するイミダゾールを含む触媒組成物が、バランスの取れた触媒活性をまた提供しながら、ハロゲン化オレフィン発泡剤を有するブレンドなどの、熱硬化性フォームブレンドにおける安定なポリオールプレミックスB側を提供することが今回発見された。この安定化方法は、プレミックスの貯蔵寿命を延ばし、かつ得られたフォームのフォーム特性を向上させることが分かった。

20

【0011】

したがって、C2以上の置換基をN1窒素に有する置換イミダゾールを含む触媒組成物は、ポリオールB側プレミックスブレンドの成分として、従来の触媒の、ならびにジメチルシクロヘキシルアミン（DMCHA）およびペンタメチルジエチルトリアミン（PMDETA）などの、立体障害のあるアミン触媒の有利な代替品である。本発明の方法はプレミックスブレンドを意外にも安定させ、長い貯蔵寿命を提供し、バランスの取れた触媒活性を提供することが分かり。本発明の得られたフォームは向上したフォーム特性を有することが分かり、低いまたはゼロオゾン層破壊係数、より低い地球温暖化係数、低いVOC含有量、および低い毒性という要求を満たし、それによってそれらを環境にやさしいものにするために用いることができる。

30

【0012】

一実施形態においては、本発明は、ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、およびC2以上の置換をN1窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含むポリオールB側プレミックス組成物を提供する。別の実施形態においては、本発明は、ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、およびC2以上の置換をN1窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含むポリオールB側プレミックス組成物を提供する。触媒組成物は、2つ以上のアミン触媒を含んでもよい。そのような場合には、C2以上の置換をN1窒素に有する置換イミダゾール触媒は好ましくは、アミン触媒の合計の50重量%超を占める。すなわち、2つ以上のアミン触媒が存在する場合、C2以上の置換をN1窒素に有する1つ以上の置換イミダゾール触媒は、合計で、触媒組成物中のアミン触媒の50重量%未満を占める。

40

【0013】

発泡剤は、ハロゲン化ハドロオレフィンを、任意選択的に、炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル/ジエーテル、もしくはCO₂発生材料、またはそれらの組み合わせなどの共発泡剤と組み合わせ含んでもよい。界面活性剤は、シリコンまたは非シリコン界面活性剤であってもよい。幾つかの実施形態においては、本発明は、たとえば、アルカリ土類カルボキレート、アルカリカルボキシレート、ならびにビスマス（Bi）、亜鉛（Zn）、コバルト（Co）、スズ（Sn）、セリウム（Ce）、ランタン（La）、アルミニウム（Al）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）、銅（Cu）、

50

ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、クロム (Cr)、スカンジウム (Sc)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のカルボキシレ - トなどの、金属塩をさらに含んでもよい。これらの金属塩は、典型的なポリオールプレミックス中へ容易に調合することができる。

【0014】

別の実施形態においては、本発明は、(a) ポリイソシアネートおよび、任意選択的に、イソシアネート相溶性原材料、A 側と；(b) ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、および C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含むポリオールプレミックス組成物とを含む安定化熱硬化性フォームブレンドを提供する。少なくとも 1 つの実施形態においては、安定化熱硬化性フォームブレンドの触媒組成物は、2 つ以上のアミン触媒を含んでもよい。そのような場合には、C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒は好ましくは、アミン触媒の合計の 5 0 重量%超を占める。

10

【0015】

さらなる実施形態においては、本発明は、(a) ポリイソシアネートおよび、任意選択的に、イソシアネート相溶性原材料と；(b) ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、および C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含むポリオールプレミックス組成物とを組み合わせる工程を含む熱硬化性フォームブレンドの安定化方法である。少なくとも 1 つの実施形態においては、ポリオールプレミックスの触媒組成物は、2 つ以上のアミン触媒を含んでもよい。そのような場合には、C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒は、アミン触媒の合計の 5 0 重量%超を占める。

20

【0016】

C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒は従来の触媒よりも少ないハロゲン化オレフィン発泡剤との反応性を有することが意外にも発見された。C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒はまた、立体障害のあるアミン触媒などの、他の触媒よりも良好な触媒性能を有することが意外にも分かった。ポリオールプレミックスブレンド組成物での C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒の使用は、貯蔵寿命安定性のより長い熱硬化ブレンド組成物を意外にも生成した。本発明の発明者らは、たとえば、アルカリ土類カルボキシレ - ト、アルカリカルボキシレ - ト、ならびにビスマス (Bi)、亜鉛 (Zn)、コバルト (Co)、スズ (Sn)、セリウム (Ce)、ランタン (La)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、クロム (Cr)、スカンジウム (Sc)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のカルボキシレ - トなどの、金属塩が良好なフッ化水素酸 (HF) 捕捉剤活性を有し、かつ置換イミダゾールアミン触媒の安定化効果を増大させることをさらに見いだした。たとえば、1 つ以上の官能性カルボキシル基を有する金属塩が HF 捕捉剤として用いられてもよい。そのような金属塩としては、たとえば、ギ酸マグネシウム、安息香酸マグネシウム、オクタン酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、オクタン酸カルシウム、オクタン酸亜鉛、オクタン酸コバルト、オクタン酸第一スズ、およびジブチルスズジラウレート (DBTDL) が挙げられてもよい。任意選択的に、溶媒が、ポリオールブレンド組成物と混合するための金属塩を溶解させるために利用されてもよい。さらに、ポリオールプレミックスブレンド組成物をポリイソシアネートと混合することにより、本発明に従って製造されたフォームが、泡崩壊がほとんどないかまたはまったくない一様な気泡構造を有することは意外であり、予想外である。

30

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

ポリウレタン発泡は、一般に HCF O - 1 2 3 3 z d とされる、ハイドロクロロフルオロオレフィン 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンなどのハロゲン化オレフ

50

イン発泡剤を使用することによって研究された。ポリウレタンフォーム用のブレンドは、典型的には、ポリオール、界面活性剤、アミン触媒、ハロゲン化オレフィン、および二酸化炭素(CO₂)発生材料を含む。本発明に使用される、C₂以上の置換をN₁窒素に有する置換イミダゾール触媒が、経時的にフォームブレンドの安定性の向上をもたらすことが今回意外にも見いだされた。さらに、得られたフォームは、泡崩壊がほとんどないかまたはまったくない様な気泡構造を有することが意外にも分かった。さらに、フォームブレンドは、アルカリ土類塩などの、金属塩も使用されるときに予想外のさらに向上した安定性を示した。

【0018】

理論に縛られることなく、2成分系、とりわけHCF₃O-1233zdなどのハロゲン化オレフィン発泡剤を使用するものの貯蔵寿命安定性の低下という問題は、ハロゲン化オレフィンとアミン触媒との反応に関係していると考えられる。この反応は、シリコン界面活性剤をその場で攻撃するフッ化水素酸(HF)を生成する。この副反応は、水素、フッ素、およびケイ素核磁気共鳴(NMR)スペクトルならびにガスクロマトグラフィー-質量分析法(GC-MS)によって確認された。この影響は、HCF₃O-1233zdハロゲン化オレフィンのC₁へのアミン触媒の求核攻撃としてまとめることができる。本発明は、C₂以上の置換をN₁窒素に有する置換イミダゾール触媒を使用することで、HCF₃O-1233zdハロゲン化オレフィンとアミン触媒との反応性を低下させることによって、そのような有害な相互作用を低減する。オレフィンの分解の減少は、本発明のC₂以上の置換をN₁窒素に有する置換イミダゾール触媒の構造に関係していると考えられる。

【0019】

この影響を克服する公知の方法は、フッ化水素酸の捕捉剤として機能する様々な安定剤の使用に焦点を合わせてきた。これらの安定剤としては、とりわけ、アルケン、ニトロアルカン、フェノール類、有機エポキシド、アミン、プロモアルカン、プロモアルコール、およびアルファ-メチルスチレンが挙げられる。最近になって、方法は、立体障害のあるアミンおよび有機酸の使用に焦点を合わせてきたが、これらは触媒活性を犠牲にする。

【0020】

本発明の発明者らは、従来の触媒よりも、HCF₃O-1233zd(Eおよび/またはZ)ならびにHF₃O-1234ze(Eおよび/またはZ)などの、ハロゲン化オレフィンとの著しく低下した反応性と、立体障害のあるアミン触媒よりも良好な触媒活性とを有することが分かった、N-ヒドロキシプロピル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシプロピル-4-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシエチル-4-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシプロピル-2-メチルイミダゾール、N-ヒドロキシエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、および、N-ヒドロキシエチル-2-メチルイミダゾールなどの、C₂以上の置換をN₁窒素に有する置換イミダゾール触媒の有利な使用を今回発見した。本発明の発明者らは、たとえば、アルカリ土類カルボキシレート、アルカリカルボキシレート、ならびにビスマス(Bi)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、スズ(Sn)、セリウム(Ce)、ランタン(La)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、クロム(Cr)、スカンジウム(Sc)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、およびバリウム(Ba)のカルボキシレートなどの、金属塩が良好なフッ化水素酸(HF)捕捉剤活性を有し、かつC₂以上の置換をN₁窒素に有する置換イミダゾール触媒の安定化効果を増大させることをさらに見いだした。たとえば、1つ以上の官能性カルボキシル基を有する金属塩がHF捕捉剤として用いられてもよい。そのような金属塩としては、たとえば、ギ酸マグネシウム、安息香酸マグネシウム、オクタン酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、オクタン酸カルシウム、オクタン酸亜鉛、オクタン酸コバルト、オクタン酸第一スズ、およびジブチルスズジラウレート(DBTDL)が挙げられてもよい。

【0021】

10

20

30

40

50

本発明はしたがって、ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、および C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含む、ポリオールプレミックス組成物、B 側を提供する。別の実施形態においては、本発明は、ハロゲン化オレフィン発泡剤、ポリオール、界面活性剤、および C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒を含む触媒組成物を含むポリオールプレミックス組成物を提供する。触媒組成物は、2 つ以上のアミン触媒を含んでもよい。そのような場合には、C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒は好ましくは、アミン触媒の合計の 50 重量%超を占める。すなわち、C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する 1 つ以上の置換イミダゾール触媒は、合計で、触媒組成物中の全アミン触媒の 50 重量%超である。

【0022】

別の実施形態においては、本発明は、(a) ポリイソシアネートおよび、任意選択的に、イソシアネート相溶性原材料、A 側と；(b) ポリオールプレミックス、B 側組成物とを含む安定化熱硬化性フォームブレンドを提供する。その上別の実施形態においては、本発明は、(a) ポリイソシアネートおよび、任意選択的に、イソシアネート相溶性原材料と；(b) ポリオールプレミックス組成物とを組み合わせる工程を含む、熱硬化性フォームブレンドの安定化方法である。本方法による混合物は、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームを形成するために使用することができる安定な発泡性の熱硬化性組成物を生成する。

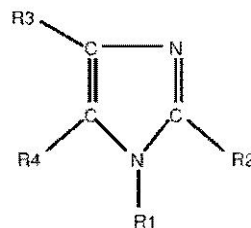
【0023】

ポリウレタン化学のために一般に使用される触媒は、2 つの幅広いカテゴリー：アミン化合物および有機金属塩へ大まかに分類することができる。従来のアミン触媒はこれまで、トリエチレンジアミン (TEDA)、ジメチルシクロヘキシルアミン (DMCHA)、およびジメチルエタノールアミン (DETA) などの、第三級アミンであった。アミン触媒は、それらがゲル化反応かそれとも発泡反応を推進するかに基づいて一般に選択される。ゲル化反応においては、多官能性イソシアネートはポリオールと反応してポリウレタンを形成する。発泡反応においては、イソシアネートは水と反応してポリウレアおよび二酸化炭素を形成する。アミン触媒はまた、イソシアネート三量化反応を推進することができる。これらの反応は異なる速度で起こり；反応速度は、温度、触媒レベル、触媒タイプおよび様々な他の因子に依存する。しかし、高品質フォームを製造するために、競合するゲル化および発泡反応の速度は、適切にバランスさせなければならない。

【0024】

本発明の C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒としては、エチル、プロピル基、および類似の基などの置換基を有するそれらのイミダゾールが挙げられる。好ましくは、基の 1 つは、エーテルおよび / またはヒドロキシル基をさらに含有する。たとえば、置換イミダゾール触媒は、アルカノール置換イミダゾールまたはエーテル含有置換イミダゾールであってもよい。一実施形態においては、触媒分子中に存在するイミダゾール基のすべてが第三級アミン基である。本触媒は、一実施形態においては、少なくとも 1 つの酸素原子を好ましくは含有してもよく；これらの酸素原子は、エーテル基、ヒドロキシル基またはエーテル基およびヒドロキシル基の両方の形態で存在してもよい。たとえば、式：

【化 1】



(式中、R 1 は、C 2 ~ C 10 アルキル基、または $-C_n H_{2n-1} (OH) R' 1$ 、または $-C_n H_{2n} O C_m H_{2m-1} (OH) R' 1$ 、または C 2 ~ C 10 のアルケニル、または C 7 ~

10

20

30

40

50

C 17のアリールであり；ここで、R' 1は、H、または直鎖、分岐、もしくは環状のC 1 ~ C 8のアルキル基、またはC 2 ~ C 10のアルケニル、またはC 7 ~ C 17のアリールであり；nおよびmはそれぞれ独立して1 ~ 6である。R 2、R 3、およびR 4は、H、またはOH、または直鎖、もしくは分岐のC 1 ~ C 10アルキル基、もしくは環状の、または $-C_nH_{2n-1}(OH)R' 1$ 、または $-C_nH_{2n}OC_mH_{2m-1}OH)R' 1$ またはC 2 ~ C 10のアルケニル、またはC 7 ~ C 17のアリールであり；ここで、R' 1は、H、または直鎖、もしくは分岐のC 1 ~ C 8アルキル基、もしくは環状の、またはC 2 ~ C 10のアルケニル、またはC 7 ~ C 17のアリールであり、nおよびmはそれぞれ独立して1 ~ 6である)

のイミダゾールである。

【0025】

上記の通り、触媒は、フォーム形成中にゲル化および発泡反応を制御するおよびバランスさせるように機能する。第三級アミン触媒は、ゲル化、発泡、および架橋活性などのこれらの独自の特有な触媒特性を有する。当業者によって十分理解されるであろうように、これらの触媒活性は、上昇プロフィール、発泡効率、成形性、生産性、および結果として生じるフォームの他の特性と強い関係を有する。したがって、本発明のC 2以上の置換をN 1窒素に有する置換イミダゾール触媒は、発泡、ゲル化、および三量化触媒作用反応をバランスさせ、そして所望の特性を有するフォームを生成するために他のアミンまたは非アミン触媒と一緒にさらに使用することができる。本発明の触媒組成物は、C 2以上の置換をN 1窒素に有する置換イミダゾール触媒から完全になってもよい。あるいは、本発明の触媒組成物は、C 2以上の置換をN 1窒素に有する置換イミダゾール触媒と組み合わせて1つ以上のアミンまたは非アミン触媒をさらに含んでもよい。

【0026】

本発明のC 2以上の置換をN 1窒素に有する置換イミダゾール触媒の量の使用できる範囲は、他のアミン触媒が用いられるときの、任意の他のアミン触媒に関して変わることができる。たとえば、C 2以上の置換をN 1窒素に有する置換イミダゾール触媒が別のアミン触媒と組み合わせられるとき、本発明の触媒組成物は、50重量%超のC 2以上の置換をN 1窒素に有する置換イミダゾール触媒を好ましくは含む。

【0027】

C 2以上の置換をN 1窒素に有する1つ以上の置換イミダゾール触媒を含有する本発明の触媒組成物は、向上した触媒性能を有し、そして貯蔵寿命安定性のより長い熱硬化ブレンド組成物を生成する。その上他のアミン触媒は、使用される場合、所望のゲル化および発泡反応を制御するのに役立ち得る。C 2以上の置換をN 1窒素に有する置換イミダゾール触媒は、所望の触媒性能および熱硬化ブレンドの貯蔵寿命安定性の延長を与える。本発明の触媒組成物は、ハロゲン化オレフィンとアミン触媒との間の反応性を低下させることによって、安定性を低下させ得る有害な相互作用を低減する。

【0028】

例示的なアミン触媒としては、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル；N, N-ジメチルエタノールアミン；N-エチルモルホリン；N-メチルモルホリン；N, N, N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル；N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N, N-ジイソプロパノールアミン；N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン；2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール；N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン；および2, 2'-ジモルホリノジエチルエーテル、ならびにそれらの混合物が挙げられる。例示的なアミン触媒としては：N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N, N-ジイソプロパノールアミン、N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン、1, 3-プロパンジアミン、N'-(3-ジメチルアミノ)プロピル-N, N-ジメチル-、トリエチレンジアミン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 3-プロパンジアミン、N'-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N, N-ジメチル-、N, N, N'-N'-テトラメチルヘキサンジアミン、N, N'', N''-トリメチルアミノエチルピペラ

10

20

30

40

50

ジン、N, N, N', N'テトラメチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン (DMCHA)、ビス (N, N - ジメチルアミノエチル) エーテル (BDMAFE)、1, 4 - ジアザジシクロ [2, 2, 2] オクタン (DABCO)、2 - ((2 - ジメチルアミノエトキシ) - エチルメチル - アミノ) エタノール、1 - (ビス (3 - ジメチルアミノ) - プロピル) アミノ - 2 - プロパノール、N, N', N'' - トリス (3 - ジメチルアミノ - プロピル) ヘキサヒドロトリアジン、ジモルホリノジエチルエーテル (DMDEE)、N, N - ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタアメチルジプロピレントリアミン、N, N' - ジエチルピペラジン、ジシクロヘキシルメチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、メチルイソプロピルベンジルアミン、メチルシクロペンチルベンジルアミン、イソプロピル - 第二ブチル - トリフルオロエチルアミン、ジエチル - (フェニエチル) アミン、トリ - n - プロピルアミン、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、デ - 第二ブチルアミン、ジシクロペンチルアミン、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、トリフェニルメチルアミン、および 1, 1 - ジエチル - n - プロピルアミンが挙げられる。他のアミンとしては、モルホリン類、イミダゾール類、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などのエーテル含有化合物、N, N, N', N', N'', N'' - ペンタメチルジプロピレントリアミン、およびビス (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、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0029】

例示的な非アミン触媒としては、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート (DGTDL)、ジブチルスズメルカプチド、プロピオン酸フェニル水銀、オクタン酸鉛、カリウムアセテート/オクタノエート、酢酸マグネシウム、シュウ酸チタニル、シュウ酸チタニルカリウム、ギ酸第四級アンモニウム、および第二鉄アセチルアセトネート、ならびにそれらの組み合わせなどの、ピスマス、鉛、スズ、アンチモン、カドミウム、コバルト、鉄、トリウム、アルミニウム、水銀、亜鉛、ニッケル、セリウム、モリブデン、チタン、バナジウム、銅、マンガン、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、またはそれらの組み合わせを含有する有機金属化合物が挙げられる。

【0030】

ピスマスおよび亜鉛カルボキシレ - トは、米国では危険有害性廃棄物としての水銀および鉛触媒ならびに触媒された物質の毒性および廃棄処分の必要性のために、水銀および鉛ベースの触媒よりも有利に用いられる可能性がある。しかし、これらは、ポットライフにおよびある種の気候条件または用途において欠点を有する可能性がある。アルキルスズカルボキシレ - ト、酸化物およびメルカプチド酸化物は、すべてのタイプのポリウレタン用途に使用されている。有機金属触媒は、2成分ポリウレタン系において有用である。これらの触媒は、イソシアネート - 水反応ではなくイソシアネート - ヒドロキシル反応に向けて非常に選択的であるように設計される。

【0031】

当業者によって十分理解されるであろうように、本発明の C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒は、バランスの取れたゲル化および発泡反応速度を生成するために、温度などの様々な因子に基づいて、選択されてもよい。2つの競合反応をバランスさせると、高品質フォーム構造が生成するであろう。当業者は、本発明の C 2 以上の置換を N 1 窒素に有する置換イミダゾール触媒が、結果として生じるフォーム構造の所望の機能特性および特質を達成するために、単独で、または他のアミン触媒もしくは有機金属触媒と組み合わせ用いられてもよいことをさらに十分理解するであろう。これには、ゲル化または発泡反応機能性を有する他の触媒が含まれるが、それらに限定されない。

【 0 0 3 2 】

本発明の一実施形態において熱硬化性フォームブレンド中のハロゲン化オレフィン発泡剤としては、任意選択的に炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル/ジエーテルまたは二酸化炭素発生材料をさらに含む、ハイドロフルオロオレフィン(HFO)、ハイドロクロロフルオロオレフィン(HCFO)、またはそれらの混合物などの不飽和ハロゲン化ハイドロオレフィンを挙げることができる。本発明の熱硬化性フォームブレンドにおける好ましい発泡剤は、単独でまたは組み合わせて、ハイドロフルオロオレフィン(HFO)またはハイドロクロロフルオロオレフィン(HCFO)である。好ましいハイドロフルオロオレフィン(HFO)発泡剤は、3、4、5、または6個の炭素を含有し、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン(HFO 1225ye)などの、ペンタフルオロプロペン; 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン(HFO 1234ze、EおよびZ異性体)、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン(HFO 1234yf)、および1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロペン(HFO 1234ye)などの、テトラフルオロプロペン; 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン(1243zf)などの、トリフルオロプロペン; (HFO 1345)などの、テトラフルオロブテン異性体; (HFO 1354)などの、ペンタフルオロブテン異性体; (HFO 1336)などの、ヘキサフルオロブテン異性体; (HFO 1327)などの、ヘプタフルオロブテン異性体; (HFO 1447)などの、ヘプタフルオロペンテン異性体; (HFO 1438)などの、オクタフルオロペンテン異性体; (HFO 1429)などの、ノナフルオロペンテン異性体; ならびに1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン(HCFO - 1233zd)(EおよびZ異性体)、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン(HCFO - 1233xf)、HCFO 1223、1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエテン(EおよびZ異性体)、3, 3 - ジクロロ - 3 - フルオロプロペン、2 - クロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブテン - 2 (EおよびZ異性体)、および2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブテン - 2 (EおよびZ異性体)などの、ハイドロクロロフルオロオレフィンを含むが、それらに限定されない。本発明の熱硬化性フォームブレンドにおける好ましい発泡剤は、約60未満の標準沸点の不飽和ハロゲン化ハイドロオレフィンを含む。好ましいハイドロクロロフルオロオレフィン発泡剤は、Eおよび/またはZ 1233zd; 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン; ならびにEおよび/またはZ 1234zeを含むが、それらに限定されない。

【 0 0 3 3 】

本発明の熱硬化性フォームブレンドにおける発泡剤は、単独でまたは

(a) ジフルオロメタン(HFC 32); 1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロエタン(HFC 125); 1, 1, 1 - トリフルオロエタン(HFC 143a); 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン(HFC 134); 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン(HFC 134a); 1, 1 - ジフルオロエタン(HFC 152a); 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン(HFC 227ea); 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン(HFC 245fa); 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン(HFC 365mfc)および1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン(HFC 4310mee)を含むが、それらに限定されないハイドロフルオロカーボン;

(b) ペンタン異性体およびブタン異性体を含むが、それらに限定されない炭化水素;

(c) $C_4F_9OCH_3$ (HFE - 7100)、 $C_4F_9OC_2H_5$ (HFE - 7200)、 $CF_3CF_2OCH_3$ (HFE - 245cb2)、 $CF_3CH_2CHF_2$ (HFE - 245fa)、 $CF_3CH_2OCF_3$ (HFE - 236fa)、 $C_3F_7OCH_3$ (HFE - 7000)、2 - トリフルオロメチル - 3 - エトキシドデコフルオロヘキサン(HFE 7500)、1, 1, 1, 2, 3 - ヘキサフルオロ - 4 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロポキシ) - ペンタン(HFE - 7600)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 5, 5, 5 - デカフルオロ - 3 - メトキシ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン(HFE - 7300)、エチルノナフルオロイソブチルエーテル/エチルノナフルオロブチルエーテル(HFE 8200)、 CHF_2OCHF_2 、 $CHF_2 - OCH_2F$ 、 $CH_2F - OCH_2F$ 、 CH_2

F - O - CH₃、シクロ - CF₂CH₂CF₂ - O、シクロ - CF₂CF₂CH₂ - O、CHF₂ - CF₂CHF₂、CF₃CF₂ - OCH₂F、CHF₂ - O - CHF₂CF₃、CHF₂ - OCF₂CHF₂、CH₂F - O - CF₂CHF₂、CF₃ - O - CF₂CH₃、CHF₂CHF - O - CHF₂、CF₃ - O - CHFCH₂F、CF₃CHF - O - CH₂F、CF₃ - O - CH₂CHF₂、CHF₂ - O - CH₂CF₃、CH₂FCF₂ - O - CH₂F、CHF₂ - O - CF₂CH₃、CHF₂CF₂ - O - CH₃ (HFE 254 pc)、CH₂F - O - CHFCH₂F、CHF₂ - CHF - O - CH₂F、CF₃ - O - CHFCH₃、CF₃CHF - O - CH₃、CHF₂ - O - CH₂CHF₂、CF₃ - O - CH₂CH₂F、CF₃CH₂ - O - CH₂F、CF₂HCF₂CF₂ - O - CH₃、CF₃CHF₂CF₂ - O - CH₃、CHF₂CF₂CF₂ - O - CH₃、CHF₂CF₂CH₂ - OCH₂F、CF₃CF₂CH₂ - O - CH₃、CHF₂CF₂ - O - CH₂CH₃、(CF₃)₂CF - O - CH₃、(CF₃)₂CH - O - CHF₂、および(CF₃)₂CH - O - CH₃、ならびにそれらの混合物などのハイドロフルオロエーテル(HFE) ; ならびに

(d) C1 ~ C5 アルコール、C1 ~ C4 アルデヒド、C1 ~ C4 ケトン、C1 ~ C4 エーテルおよびジエーテルならびに二酸化炭素発生材料を含むがそれらに限定されない、他の発泡剤と組み合わせて使用することができる。

【0034】

本発明の熱硬化性フォームブレンドは、概して気泡構造を有するフォームを形成することができる1つ以上の成分および発泡剤を含む。熱硬化性組成物の例としては、ポリウレタンおよびポリイソシアヌレートフォーム組成物、好ましくは可撓性または剛性の、低密度フォームが挙げられる。

【0035】

本発明に従って熱硬化性フォーム調合物から製造される、フォーム、好ましくは独立気泡フォームは、安定化量のエステルをさらにも含む。エステルが用いられるとき、発泡剤およびエステルが形成されるおよび/または発泡性組成物に添加される順番およびやり方は、本発明の操作性に一般に影響を及ぼさない。

【0036】

ある種の実施形態においては、ポリウレタンポリオールフォームの製造で、B側ポリオールプレミックスは、ポリオール、シリコンまたは非シリコンベースの界面活性剤、置換イミダゾール触媒、難燃剤または鎮火剤、酸捕捉剤、ラジカル捕捉剤、充填剤、および他の安定剤または阻害剤を含むことができる。

【0037】

ポリオールの混合物を含むことができる、ポリオール成分は、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームを製造する際にイソシアネートと公知のやり方で反応するあらゆるポリオールであり得る。例示的なポリオールとしては：Carpol (登録商標) GP - 700、GP - 725、GP - 4000、GP - 4520などのグリセリンベースのポリエーテルポリオール；Carpol (登録商標) TEAP - 265およびEDAP - 770、Jeffol (登録商標) AD - 310などのアミンベースのポリエーテルポリオール；Jeffol (登録商標) SD - 360、SG - 361、およびSD - 522、Voranol (登録商標) 490、およびCarpol (登録商標) SPA - 357などの、サッカロースベースのポリエーテルポリオール；Jeffol (登録商標) R - 425XおよびR - 470Xなどの、Mannichベースのポリエーテルポリオール；Jeffol (登録商標) S - 490などの、ソルビトールベースのポリエーテルポリオール；ならびにTerate (登録商標) 2541および3510、Stepanpol (登録商標) PS - 2352、およびTerol (登録商標) TR - 925などの芳香族ポリエステルポリオールが挙げられる。

【0038】

ポリオールプレミックス組成物はまた、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、所望の気泡構造のフォームが得られるように、混合物からフォームを形成するために、ならびにフォームの泡のサイズを制御するために使用される。典型的には、一様なサイズの

その中に小さい泡または気泡を持ったフォームは、それが圧縮強度および熱伝導性などの最も望ましい物理的特性を有するので望ましい。また、発泡前にまたはフォーム上昇中に崩壊しない安定な気泡のフォームを手にするのは決定的に重要である。ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造での使用のためのシリコン界面活性剤は、当業者に公知の多数の商品名で入手可能である。そのような材料は、非常に低い密度のフォーム構造を達成するために一様な気泡形成および最大ガス閉じ込めを可能にする広範囲の調合物にわたって適用できることが分かった。

【0039】

例示的なシリコン界面活性剤としては、Goldschmidtから入手可能なB8404、B8407、B8409、B8462およびB8465；Air Productsから入手可能なDC-193、DC-197、DC-5582、およびDC-5598；ならびにMomentiveから入手可能なL-5130、L5180、L-5340、L-5440、L-6100、L-6900、L-6980、およびL6988などのポリシロキサン・ポリオキシアルキレンブロックコポリマーが挙げられる。例示的な非シリコン界面活性剤としては、スルホン酸の塩、脂肪酸のアルカリ金属塩、脂肪酸、オレイン酸、ステアリン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジナフチルメタンジスルホン酸、リシノール酸のアンモニウム塩、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、パラフィンオイル、ヒマシ油エステル、リシノール酸エステル、Turkey Red Oil、落花生油、パラフィン脂肪アルコール、またはそれらの組み合わせが挙げられる。界面活性剤の典型的な使用レベルは、ポリオールプレミックスの約0.4 ~ 6重量%、好ましくは約0.8 ~ 4.5重量%、より好ましくは約1 ~ 3重量%である。

10

20

【0040】

例示的な難燃剤としては、トリクロロプロピルホスフェート(TCPP)、トリエチルホスフェート(TEP)、ジエチルエチルホスフェート(DEEP)、ジエチルビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、臭素化酸無水物ベースのエステル、ジプロモネオペンチルグリコール、臭素化ポリエーテルポリオール、メラミン、アンモニウムポリホスフェート、アルミニウム三水和物(ATH)、トリス(1,3-ジクロロイソプロピル)ホスフェート、トリ(2-クロロエチル)ホスフェート、トリ(2-クロロイソプロピル)ホスフェート、クロロアルキルホスフェート/オリゴマーホスホネート、オリゴマーカークロアルキルホスフェート、ペンタプロモジフェニルエーテルに基づく臭素化難燃剤、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、オリゴマーホスホネート、およびそれらの誘導体が挙げられる。

30

【0041】

ある種の実施形態においては、酸捕捉剤、ラジカル捕捉剤、および/または他の安定剤/阻害剤がプレミックス中に含まれる。例示的な安定剤/阻害剤としては、1,2-エポキシブタン；グリシジルメチルエーテル；d1-リモネン、1-リモネン、d-リモネンなどの環状テルペン；1,2-エポキシ-2,2-メチルプロパン；ニトロメタン；ジエチルヒドロキシシルアミン；アルファメチルスチレン；イソブレン；p-メトキシフェノール；m-メトキシフェノール；d1-リモネンオキシド；ヒドラジン類；2,6-ジ-tert-ブチルフェノール；ヒドロキノン；カルボン酸、ジカルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸、スルファミン酸、ヒドロキサム酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カブロン酸、イソカプロチック酸、2-エチルヘキサ酸、カプリル酸、シアノ酢酸、ピルピン酸、安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの有機酸、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0042】

接着促進剤、帯電防止剤、酸化防止剤、充填剤、加水分解剤、滑剤、抗菌剤、顔料、粘度調整剤、耐UV剤などの他の添加剤がまた含まれてもよい。これらの添加剤の例とし

50

ては、立体障害のあるフェノール；ジフェニルアミン類；ベンゾフラノン誘導体；ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）；炭酸カルシウム；硫酸バリウム；ガラス繊維；炭素繊維；微小球；シリカ；メラミン；カーボンブラック；ワックスおよび石鹸；アンチモン、銅、およびヒ素の有機金属誘導体；二酸化チタン；酸化クロム；酸化鉄；グリコールエーテル；ジメチルAGSエステル；プロピレンカーボネート；ならびにベンゾフェノンおよびベンゾトリアゾール化合物が挙げられる。

【0043】

本発明の幾つかの実施形態においては、エステルが任意選択的に熱硬化性フォームブレンドに添加されてもよい。エステルの添加は、プレミックスの貯蔵寿命の延長、および得られたフォームの特性の向上におけるように、経時的にブレンドの安定性をさらに向上させることが発見された。本発明に使用されるエステルは、式 $R-C(O)-O-R'$ [式中、RおよびR'は $C_aH_{c-b}G_b$ （ここで、Gは、F、Cl、Br、Iなどのハロゲンである）であり得、 $a=0\sim 15$ 、 $b=0\sim 31$ 、および $c=1\sim 31$ である]を有し、ジカルボン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、スルホン酸、スルファミン酸、ヒドロキサム酸またはそれらの組み合わせの生成物であるエステルを含む。好ましいエステルは、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソ-ブタノール、ペンタノール、イソ-ペンタノールおよびそれらの混合物などのアルコールと；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、イソカプロン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、シアノ酢酸、ビルビン酸、安息香酸、シュウ酸、トリフルオ酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸およびそれらの混合物などの酸との生成物である。より好ましいエステルは、ヘキサン酸アリル、酢酸ベンジル、ギ酸ベンジル、酢酸ボルニル、酪酸ブチル、酢酸エチル、酪酸エチル、ヘキサン酸エチル、桂皮酸エチル、ギ酸エチル、ヘプタン酸エチル、イソ吉草酸エチル、乳酸エチル、ノナン酸エチル、ペンタン酸エチル、酢酸ゲラニル、酪酸ゲラニル、ペンタン酸ゲラニル、酢酸イソブチル、ギ酸イソブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソプロピル、酢酸リナリル、酪酸リナリル、ギ酸リナリル、酢酸メチル、アントラニル酸メチル、安息香酸メチル、酪酸メチル、桂皮酸メチル、ギ酸メチル、ペンタン酸メチル、プロパン酸メチル、フェニル酢酸メチル、サリチル酸メチル、カプリル酸ノニル、酢酸オクチル、酪酸オクチル、酢酸アミル/酢酸ペンチル、酪酸ペンチル/酪酸アミル、ヘキサン酸ペンチル/カプロン酸アミル、ペンタン酸ペンチル/吉草酸アミル、エタン酸プロピル、イソ酪酸プロピル、酪酸テルペニルおよびそれらの混合物である。最も好ましいエステルは、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、および酢酸エチル、ならびにそれらの混合物である。

【0044】

エステルは、当該技術分野において公知の様々な手段によって熱硬化性フォームブレンドへ発泡剤と組み合わせて添加することも、発泡剤とは別々に添加することもできる。エステルの典型的な量は、熱硬化性フォームブレンドの約0.1重量%~10重量%であり、エステルの好ましい量は、熱硬化性フォームブレンドの約0.2重量%~7重量%であり、エステルのより好ましい量は、熱硬化性フォームブレンドの約0.3重量%~5重量%である。

【0045】

本明細書に記載される組成物を使用するポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造は、当該技術分野において周知の方法のいずれかに従ってもよく、用いることができる。一般に、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームは、イソシアネート、ポリオールプレミックス組成物、および任意選択の難燃剤、着色剤、または他の添加剤などの他の材料を組み合わせることによって製造される。これらのフォームは、剛性、可撓性、または半剛性であり得、独立気泡構造、開放気泡構造または開放気泡と独立気泡との混合物を有することができる。

【0046】

ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームのための成分を、ブレンドされ

た調合物で提供することが多くの用途において便利である。最も典型的には、フォーム調合物は、2つの成分へブレンドされる。イソシアネートおよび任意選択的に他のイソシアネート相溶性原材料が、一般にA側成分と言われる、第1成分を構成する。界面活性剤、触媒、発泡剤、および任意選択の他の原料を含む、ポリオール混合組成物が、一般にB側成分と言われる、第2成分を構成する。あらゆる所与の用途において、B側成分は、上にリストされた成分すべてを含有しなくてもよく、たとえば、幾つかの調合物は難燃剤を、その特性が所要のフォーム特性ではない場合には除外する。したがって、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームは、ブロック、スラブ、ラミネート、現場注入パネルおよび他の品目、スプレー適用フォーム、フロスなどを形成するために小製造については手動混合および、好ましくは、機械混合技法によってのどちらかでA側およびB側成分を一緒にすることによって容易に製造される。任意選択的に、難燃剤、着色剤、補助発泡剤、水、およびさらには他のポリオールなどの他の原料は、混合ヘッドまたは反応部位に流れとして添加することができる。しかし、最も便利には、それらは、上記の通り1つのB側成分中へすべて組み込まれる。幾つかの状況においては、A側およびB側は、水が取り除かれている1つの成分中へ調合し、混合することができる。これは、たとえば、容易な適用のために一成分フォーム混合物を含有するスプレーフォーム小型缶にとっては典型的である。

10

【0047】

ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームを形成するために好適な発泡性組成物は、有機ポリイソシアネート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って形成されてもよい。脂肪族および芳香族ポリイソシアネートを含めて、任意の有機ポリイソシアネートを、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム合成に用いることができる。好適な有機ポリイソシアネートとしては、ポリウレタン化学の分野においてよく知られている脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族、および複素環イソシアネートが挙げられる。

20

【実施例】

【0048】

本発明は、以下の例を参照することによってさらに例示される。

【0049】

例1

164.2グラムの2-メチルイミダゾールを1.5リットルのフラスコ中の400ミリリットルのトルエンに添加した。116.0グラムの酸化プロピレンを次に、1時間にわたって凝縮塔を備えたフラスコに添加した。この期間の間ずっと、フラスコをかき混ぜ、おおよそ80に維持した。271.8グラムのN-ヒドロキシプロピル-2-メチルイミダゾールを、反応物から溶媒を除去した後に回収した。

30

【0050】

例2

136.2グラムのイミダゾールを、1.5リットルのフラスコ中の300ミリリットルのトルエンに添加した。88.0グラムの酸化エチレンを次に、凝縮塔を備えたフラスコに添加した。フラスコをかき混ぜ、溶媒を除去した後に、206.1グラムのN-ヒドロキシエチルイミダゾールを反応物から回収した。

40

【0051】

【表 1】

表1 例1および2のまとめ

例 1	例 2
2-メチルイミダゾール: 164.2 g	イミダゾール: 136.2 g
酸化プロピレン: 116.0 g	酸化エチレン: 88.0 g
N-ヒドロキシプロピル-2-メチル イミダゾール: 271.8 g	N-ヒドロキシエチルイミダゾール: 206.1 g

10

【0052】

例 1 および 2 は、イミダゾールと酸化物との間のほぼ完全な反応を示す。

【0053】

例 3 - 比較例

製造フォームを、(a) Polycat 5 (ペンタメチルジエチレントリアミン、PMDETA) とともに Polycat 8 (ジメチルシクロヘキシルアミン) を使用して (b) 1, 2 - ジメチルイミダゾールおよびエチレングリコールを使用して製造し、比較した。A 側 (MDI) と表 2 に示されるような B 側 (ポリオール、界面活性剤、触媒、発泡剤、および添加剤の混合物) とをハンドミキサーで混合し、自由上昇フォームを形成するための容器へ分配した。試験される調合物はすべて、115 の ISO Index を有し、それぞれ Rubinate M、Huntsman から入手可能な高分子メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) ; Voranol 490、Dow Chemical 製のポリオール、Jeffol R-425-X、Huntsman 製のポリオール ; Stepan 2352、Stepan Company 製のポリオール、Evonik-Degussa から入手可能な Tegostab B 8465 界面活性剤を含有した。Antiblaze 80 は、Rhodia 製の難燃剤である。Polycat 8 (ジメチルシクロヘキシルアミン) および 5 (ペンタメチルジエチレントリアミン、PMDETA) は、Air Products から入手可能である。発泡は E-1233zd (トランス 1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン) であった。全体発泡レベルは 23.0 ml/g であった。

20

30

【0054】

【表 2】

表2 調合物

Voranol 490	17.60
Jeffol R-425-X	10.63
Stepan 2352	7.13
PolyCat 5	0.16
PolyCat 8	0.50
Tegostab B8465	0.71
Antiblaze 80	2.36
水	0.70
HCFO1233zd	5.58
Rubinate M	52.60
A/B	1.11

10

20

【0055】

PolyCat 5およびPolycat 8を、1.40重量%（全処方を基準として）の70重量%の1,2-ジメチルイミダゾールと30重量%のエチレングリコールとの混合物と置き換えた調合物を調製した。初期反応性を、当業者に公知であろうハンドミキシング法を用いて測定し、表3にまとめる。

【0056】

【表 3】

表3

	PC5 + PC8	70重量%の1,2-ジメチルイミダゾール
クリーム時間、秒	12	22
ゲル化時間、秒	40	55
不粘着時間、秒	63	85

30

【0057】

表3のデータは、はるかにより高い用量での1,2-ジメチルイミダゾール含有フォームの反応性が、PolyCat 5とPolyCat 8との組み合わせである、対照フォームよりもはるかに低いことを示す。特に、クリーム時間は対照の2倍超である。

【0058】

例 4

2.0重量%（全処方を基準として）の70重量%の1,2-ジメチルイミダゾールと30重量%のエチレングリコールとの混合物が等重量の1-ヒドロキシプロピル-2-メチルイミダゾールで置き換えられている、例3におけるような調合物を調製することができた。初期反応性は、当業者に公知であろうハンドミキシング法を用いて測定することができ、期待される結果を表4にまとめる。

40

【0059】

【表 4】

表4

70重量%の1-ヒドロキシプロピル-2- メチルイミダゾール	
クリーム時間、秒	16
ゲル化時間、秒	49
不粘着時間、秒	65

10

【0060】

表4におけるような反応性データは、1-ヒドロキシプロピル-2-メチルイミダゾールを1,2-ジメチルイミダゾールの代わりに使用した場合にクリーム時間のかなりの向上があることを示す。クリーム時間は典型的には、水とMDIとの反応に関係する。さらに、ゲル化時間および不粘着時間は両方ともまた改善された。

【0061】

例 5

2つの異なる触媒パッケージ：1,2-ジメチルイミダゾール、ならびにPoly Cat 5および8を使って、例3に記載されたような調合物を調製した。用量は、例3および4に明記された通りであった。2つの調合物を15日間50℃で熟成し、例3に記載されたようにフォームを調製し、特性を表3のものと比較した。表5は、結果の%変化をまとめる。

20

【0062】

【表 5】

表5

	70重量%の1,2- ジメチルイミダゾール	PC 5およびPC 8
クリーム時間、 (% 変化)	+4.5	+58.3
ゲル化時間 (% 変化)	+5.4	+50.0
不粘着時間 (% 変化)	+5.8	+50.8

30

【0063】

表5のデータは、最も反応性の高い触媒パッケージ、PC 5および8が熟成後に反応性の著しい損失に見舞われたことを示す。1,2-ジメチルイミダゾールは熟成後にはるかにより小さい損失を示した。

【0064】

例 6

触媒1-ヒドロキシプロピル-2-メチルイミダゾールを使って、例3に記載されたような調合物を調製することができた。用量は、例3および4に明記された通りであった。調合物を15日間50℃で熟成し、例4に記載されたようにフォームを調製し、特性を表4のものと比較した。表6は、期待される結果の%変化をまとめる。

40

【0065】

【表 6】

表6

70重量%の1-ヒドロキシプロピル-2- メチルイミダゾール	
クリーム時間、 (% 変化)	<+10.0
ゲル化時間 (% 変化)	<+10.0
不粘着時間 (% 変化)	<+10.0

10

【 0 0 6 6 】

表 6 のデータは、1 - ヒドロキシプロピル - 2 - メチルイミダゾールの活性が 1 , 2 - ジメチルイミダゾールについてよりも高かったが、熟成後に 1 - ヒドロキシプロピル - 2 - メチルイミダゾールが、1 , 2 - ジメチルイミダゾールと同様に、1 0 % 未満の活性損失を示すことを示すものであろう。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 14/38690
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08J 11/04 (2014.01) CPC - C08J 11/08; C08J 11/06 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) IPC C08J 11/04 (2014.01) CPC C08J 11/08; C08J 11/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC 521/46.5,46,145 (Keyword limited, terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Patents, Google Scholar (NPL); Keywords: POLYURETHANE POLYOL HALOGENATED-OLEFIN BLOWING AGENT imidazole		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012/0220677 A1 (Williams et al.) 30 August 2012 (30.08.2012) para [0014], [0020], [0023], [0061]	1-28
Y	US 2007/0112085 A1 (Tokumoto et al.) 17 May 2007 (17.05.2007) para [0001], [0016], [0024]-[0025],[0076]	1-28
Y	WO 2012/150998 A1 (Chen et al.) 08 November 2012 (08.11.2012) pg 6, ln 2-22	9, 16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 21 October 2014 (21 October 2014)		Date of mailing of the international search report <div style="font-size: 1.5em; font-weight: bold; text-align: center;">30 OCT 2014</div>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 14/38690

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.	
Group I: Claims 1-22, directed to a stabilized thermosetting foam blend	
Group II: claims 23-28, directed to a method for stabilizing a thermosetting foam blend	
The inventions listed as Group I-II do not relate to a single special technical feature under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: --please see extra sheet --	
1. <input checked="" type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. <input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. <input type="checkbox"/>	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. <input type="checkbox"/>	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest	<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input checked="" type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 14/38690

Continuation of Box No. III

Common Technical Features:

Group I and II share the common technical feature of stabilized thermosetting foam blend which comprises: (a) a polyisocyanate and, optionally, one or more isocyanate compatible raw materials; and (b) a polyol pre-mix composition which comprises a halogenated olefinic blowing agent, a polyol, a surfactant, and a catalyst composition comprising a substituted imidazole having C2 or greater substitutions at the N1 nitrogen catalyst. However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art as being obvious over US 2012/0220677 A1 to Williams et al. (hereinafter "Williams") in view of US 2007/0112085 A1 to Tokumoto et al. (hereinafter "Tokumoto"). Williams teaches a stabilized thermosetting foam blend which comprises: (a) a polyisocyanate (para [0023]) and, optionally, one or more isocyanate compatible raw materials; and (b) polyol pre-mix composition (para [0014]) comprising a halogenated olefinic blowing agent (para [0014]), a polyol (para [0014]), a surfactant (para [0023]), and a catalyst composition (para [0014]) wherein said catalyst composition comprises a substituted imidazole (lower alkyl imidazole, para [0022]) at the N1 nitrogen catalyst (N-methylimidazole, para [0061]). Williams does not explicitly teach that the imidazole has C2 or greater substitutions at the N1 nitrogen. Tokumoto teaches imidazole catalysts having C2 or greater substitutions at the N1 nitrogen (para [0024]-[0025]). One of ordinary skill in the art would have been motivated to combine Williams and Tokumoto because they both teach preparation polyurethane foam from halogenated hydrocarbons (Williams, abstract, para [0014]; Tokumoto, abstract, para [0016]). It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to use the catalyst of Tokumoto in the composition of Williams because Williams suggested lower alkyl imidazoles (para [0020]) and Tokumoto suggested that the catalyst will improve the storage stability of the polyurethane (para [0012]).

As the shared technical features were known in the art at the time of the invention, they cannot be considered common technical features that would otherwise unify the groups. Therefore, Groups I-II lack unity under PCT Rule 13.

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 101:00

(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, RS, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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

(72) 発明者 ジョセフ・エス・コスタ

アメリカ合衆国 1 9 5 2 5 ペンシルベニア州ギルバーツビル、ボウ・レーン 5 1 5

Fターム(参考) 4J034 DA01 DB05 DC50 DG01 DG15 DG23 HA01 HA07 HC12 HC64
 HC67 HC71 KA01 KB02 KC02 KC04 KC07 KC08 KC12 KC13
 KC16 KC17 KC18 KC22 KC23 KC25 KC26 KC32 KC35 KD02
 KD03 KD07 KD08 KD11 KD21 KD24 KE02 MA16 NA02 NA03
 NA08 QB16 QC01 RA10