

(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2005-526157**(P2005-526157A)**(43) 公表日 **平成17年9月2日(2005.9.2)**(51) Int.Cl.⁷**C08G 18/63**// **C08F 290/06****(C08G 18/63****C08G 101:00)**

F I

C O 8 G 18/63

F

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

4 J 1 2 7

C O 8 F 290/06

C O 8 G 18/63

F

C O 8 G 101:00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-506384 (P2004-506384)

(86) (22) 出願日 平成15年5月22日 (2003.5.22)

(85) 翻訳文提出日 平成16年11月15日 (2004.11.15)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/005503

(87) 国際公開番号 W02003/097712

(87) 国際公開日 平成15年11月27日 (2003.11.27)

(31) 優先権主張番号 02253584.3

(32) 優先日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 390023685

シエル・インターナショナル・リサーチ
・マーチャツピイ・ペー・ウイSHELL INTERNATIONAL
E RESEARCH MAATSCHA
PPIJ BESLOTEN VENNO
OTSHAPオランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
ーグ, カレル・ヴァン・ビラントラン
30

(74) 代理人 100064355

弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーポリオール製造方法

(57) 【要約】

(1) 少なくとも1種のエチレン系不飽和モノマーを重合開始剤及びマクロマーの存在下、かつ、存在するポリマーの全量と比べてヒール中に存在するポリマー量に対し、0.5～50重量%のポリマーポリオールの存在下に、ベースポリマー中で重合することにより、種を製造する工程、(2) 工程(1)で得られた種に更にエチレン系不飽和モノマー及び任意に更にポリオールを添加する工程、及び(3) 工程(2)で得られた混合物を重合する工程を含むポリマーポリオールの回分式又は半回分式製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 少なくとも 1 種のエチレン系不飽和モノマーを、重合開始剤及びマクロマーの存在下、かつ、存在するポリマーの全量と比べてヒール中に存在するポリマー量に対し、0.5 ~ 50 重量%のポリマーポリオールが存在下に、ベースポリマー中で重合することにより、種を製造する工程、

(2) 工程(1)で得られた種に更にエチレン系不飽和モノマー及び任意に更にポリオールを添加する工程、及び

(3) 工程(2)で得られた混合物を重合する工程、

を含むポリマーポリオールの回分式又は半回分式製造方法。

10

【請求項 2】

最終生成物中に存在する、工程(1)から誘導されたポリマーの量が、3 ~ 30 重量%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ポリオールの公称分子量が、2500 ~ 15,000 の範囲であり、平均公称官能価(Fn)が少なくとも 2.0 である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

エチレン系不飽和モノマーが、モル比 50 : 50 ~ 100 : 0 のスチレン及びアクリロニトリルである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

マクロマーが、ポリオールを、重合性二重結合を含まない環式無水ジカルボン酸と反応させ、次いでこうして得られた付加体を、重合性二重結合含有エポキシド化合物と反応させることにより得られる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 6】

環式無水ジカルボン酸が無水フタル酸である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法に従って得られたポリマーポリオール及びポリイソシアネート成分を含む組成物を発泡させることにより得られる軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の軟質ポリウレタンフォームを含む造形物品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明は、ポリマーポリオールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーポリオールは、普通、軟質ポリウレタンフォームの製造に使用されている。軟質ポリウレタンフォームは、多数の用途に広く使用されている。主な用途分野は、自動車及び航空業界、ソファ、椅子などの覆いを取付けた家具、及び工業技術物品である。例えばフルフォームの座席、座席用の枕、及び背中や頭用のもたれ(restraint)は、いずれも軟質ポリウレタンフォームで作られたもので、自動車や飛行機に広く使われている。他の用途としては、じゅうたんの裏打ち材、ベッドやマットレス、モーターバイク用のフォーム座席サドル、車体とライト間のガasket、エンジン用エアフィルターの縁部シール、自動車部品上の絶縁層、及び音や振動を減らすためのエンジン部品としての軟質ポリウレタンフォームの利用が挙げられる。特定の各用途では、それ自体の要求を使用すべき軟質フォームに掛けていることは理解されよう。これに関連する重要な特性は、フォームの密度、硬さ、レジリエンス及び防振(damping)挙動であり、各用途に適合させるため、これらの特性は、最適に均衡、調節しなければならない。

40

50

【 0 0 0 3 】

ポリマーポリオール、即ち、ベースポリオール中でポリマーが安定に分散している系の製造で一般に遭遇する問題は、固体ポリマー含有量が比較的多く、しかも取扱を容易にするため十分低い粘度を有するポリマーポリオールを得ることである。このような特性の組合わせを有するポリマーポリオールは、一般にこのポリマーポリオールから作るポリウレタンフォームの特性に有利である。

【 0 0 0 4 】

EP - A - 6 9 8 6 2 8 は、回分式反応器において、最終ポリマーポリオール中のポリマー固体が 0 . 2 5 ~ 3 重量 % 生じるプレフォーム型ポリマーポリオールの存在下に、スチレンとアクリロニトリルとを重合させるポリマーポリオールの半回分式製造法を開示している。

10

【 0 0 0 5 】

EP - A - 7 6 8 3 2 4 は、第一工程において、(1) スチレンとアクリロニトリルとの混合物を、(2) ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールと(3) マクロマー (*macromer*) との混合物中、(4) フリーラジカル開始剤、(5) 適度の連鎖移動活性を有する溶剤及び任意に(6) 反応調節剤の存在下に反応させることにより、中間体を製造する、極めて安定で低密度の微細粉ポリマーポリオールの連続式製造法を開示している。

【 0 0 0 6 】

US - A - 5 2 2 3 5 7 0 は、粘度を著しく変動させることなく、粒度分布の広いグラフトポリマーを得るには、連続式及び半回分式操作の組合わせが必要であると教示している。このような組合わせは、連続式操作作用の装置及び半回分式操作作用の装置を必要とするので、関心がない。

20

【特許文献 1】EP - A - 6 9 8 6 2 8

【特許文献 2】EP - A - 7 6 8 3 2 4

【特許文献 3】US - A - 5 2 2 3 5 7 0

【特許文献 4】WO - A - 9 9 / 4 0 1 4 4

【特許文献 5】USP No . 5 , 0 1 1 , 9 0 8

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 0 7 】

発明の概要

本発明は、粒度分布が広いにも拘わらず、比較的多い固体含有量で低粘度を有することが見い出されたポリマーポリオールの製造方法を提供する。広い粒度分布により、気泡の大きさの向上が観察された。一般に気泡の大きさが向上すると、フォームを初めて圧潰する (*crush*) のに必要な力が低下し、弱い力で圧潰することができる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明は、ポリマーポリオールの回分式又は半回分式製造方法に関し、この方法は、(1) 少なくとも 1 種のエチレン系不飽和モノマーを重合開始剤及びマクロマーの存在下、かつ、存在するポリマーの全量と比べてヒール (*heel*) 中に存在するポリマー量に対し、0 . 5 ~ 5 0 重量 % のポリマーポリオールの存在下に、ベースポリマー中で重合することにより、種を製造する工程、
(2) 工程 (1) で得られた種に更にエチレン系不飽和モノマー及び任意に更にポリオールを添加する工程、及び
(3) 工程 (2) で得られた混合物を重合する工程、を含む。

40

半回分式方法でヒールを使用することは、EP - A - 6 9 8 6 2 8 に記載され、また連続式方法で種を使用することは、EP - A - 7 6 8 3 2 4 に記載されるが、回分式方法又は半回分式方法で、種及びヒールの両方を使用することにより、更に改良されたポリマー

50

ポリオールが得られることは知られていなかった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

発明の詳細な説明

本発明方法で使用されるポリオールは、多くの場合、ポリオキシアルキレンポリオールとも言われるポリエーテルポリオールである。このようなポリエーテルポリオールは、通常、複数の活性水素原子を有する出発化合物を、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれら2種以上の混合物のような1種以上のアルキレンオキシドと反応させることにより得られる。好適なポリエーテルポリオールは、公称分子量が1500～15,000の範囲であり、平均公称官能価(Fn)が少なくとも2.0のものである。ポリオールは、第一ヒドロキシル含有量も多く、好適には少なくとも70%であることが好ましい。分子量が2500～14,000の範囲のポリオールを用いるのが特に有利であることが見い出された。このようなポリオールは、更に2.5～6.0の範囲のFnを有することが好ましい。これらのポリオールは、好ましくは第一ヒドロキシル含有量が70～100%の範囲、更に好ましくは75～95%の範囲である。ポリオールのヒドロキシル価は、好適には20～150mg KOH/g、更に好ましくは25～75mg KOH/gの値である。好適なポリオールの例としては、CARADOL SC46-02、CARADOL SC36-13、CARADOL MC36-03、CARADOL SC56-02、CARADOL SC36-11及びCARADOL MH56-03(CARADOLは商標)が挙げられる。CARADOL SC36-13ポリオール及びCARADOL SC36-11が最も好ましく使用される。

【0010】

分散ポリマー製造用に好適なエチレン系不飽和モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン及びその他、各種アルキル置換スチレンのようなビニル芳香族炭化水素が挙げられる。このうち、スチレンを使用することが好ましい。ビニル芳香族モノマーは、単独で、又は他のエチレン系不飽和モノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、各種アクリレート、及び1,3-ブタジエン及びイソプレンのような共役ジエンと組合わせて使用できる。本発明目的に使用される好ましいエチレン系不飽和モノマーは、モル比30:70～100:0のスチレン及びアクリロニトリルである。しかし、スチレン単独、又はスチレン:アクリロニトリルのモル比が33:67～67:33のスチレン及びアクリロニトリルが特に好ましく、分散ポリマー中にそれぞれポリスチレン及びスチレン-アクリロニトリル(SAN)共重合体が生じる。

【0011】

工程(1)で存在するポリマーポリオールヒールは、プレフォーム型(preformed)ポリマーポリオールである。このようなプレフォーム型ポリマーポリオールは、反応器に添加できるし、或いは別の化合物を添加する前に、現場で成形(form)できる。しかし、ポリマーポリオールヒールは、反応器に残ったポリマーポリオールであることが好ましい。反応器中にヒールを確実に存在させる簡単な方法は、反応器が完全に空になる前に、ポリマーポリオールの取出しを停止することである。

【0012】

工程(1)では、マクロマーが存在する。マクロマーは、誘導された不飽和を含むポリオールと考えられる。使用できるマクロマーとしては、限定されるものではないが、ポリオールと、反応性不飽和化合物、例えば無水マレイン酸、フマル酸、1,1-ジメチル-m-イソプロペニル-ベンジル-イソシアネート、イソシアナトエチルメタクリレート、2-ブテン-1,4-ジオール、1-ブテン-3,4-ジオール、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸、メタクロイルクロリド、グリシジルメタクリレート、及びアリルグリシジルエーテルとの反応生成物が挙げられる。ポリカルボン酸又はその無水物を採用する場合は、この不飽和ポリオールをアルキレンオキシドと反応させることが好ましい。マクロマー製造用のポリオールは、ヒドロキシル価が少なくとも3であることが好ましい。

【0013】

好ましいマクロマーは、WO-A-99/40144に記載されている。このようなマクロマーは、ポリマーポリオール中の安定剤前駆体として好適で、ポリオールを、重合性二重結合を含まない環式無水ジカルボン酸と反応させ、次いでこうして得られた付加体を、重合性二重結合含有エポキシド化合物と反応させる方法により製造されたものである。ポリオールは、好ましくは、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドの混合物と反応させたソルビトールである。環式無水ジカルボン酸は、好ましくは、無水フタル酸である。エポキシド化合物は、好ましくは、グリシジルメタクリレート又はグリシジルアクリレートである。付加体は、重合性二重結合を有するエポキシド化合物と反応させる前に、まず2官能価以上の多官能価エポキシド化合物と部分的に反応させることができる。更に、ポリオールは、環式無水ジカルボン酸との反応に先立って、2官能価以上の多官能価イソシアネート化合物と反応させることができる。このようなマクロマーの製造法は、付加体をまず重合性二重結合含有エポキシド化合物と部分的に反応させ、次いでこうして得られた反応生成物を2官能価以上の多官能価エポキシド化合物又は2官能価以上の多官能価イソシアネート化合物と反応させるというものである。

10

【0014】

マクロマーの公称分子量は、好ましくは少なくとも400、更に好ましくは5000～50,000の範囲である。

本発明方法の工程中に存在するエチレン系不飽和モノマーの量は、広範に変化できる。本発明方法の各工程において、エチレン系不飽和モノマーの量は、ベースポリオール、ポリマー、モノマー及びマクロマーの合計重量に対し、一般に10～60重量%の範囲で変化する。しかし、工程(1)でのモノマー量は、ポリオール(の一部)をモノマーと一緒に添加するかどうかに応じて多くも少なくもなり得る。工程(1)で全てのベースポリオールを存在させることは可能であるが、工程(2)及び/又は(3)でベースポリオールの大部分を添加することも可能である。工程(1)及び/又は(2)において、エチレン系不飽和モノマーの量は、ベースポリオール、ポリマー、モノマー及びマクロマーの合計重量に対し、好ましくは20～55重量%、更に好ましくは30～50重量%である。

20

【0015】

工程(2)で任意に添加されるベースポリオールは、工程(1)に存在するベースポリオールと同じであってもよいし、異なってもよい。工程(1)及び(2)でのベースポリオールは、好ましくは同じである。

30

本発明の要点は、少量のエチレン系不飽和化合物とマクロマーとを反応させ、次いで大量のエチレン系不飽和化合物を添加、反応させる際、ポリマーポリオールヒールが存在する点にある。一般に、回分式又は半回分式で操作した反応器からポリマーポリオールを取り出す際は、少量の最終生成物が後に残る。しかし、この量は、一般に十分に(we'll)0.5重量%未満である。

【0016】

工程(1)に存在するヒールから誘導されたポリマーの量は、工程(1)の反応が行われた後に存在するポリマー全量に対し、0.5～50重量%、好ましくは3～30重量%、更に特に4～20重量%である。

40

工程(1)から誘導されたポリマーの量は、最終生成物中に存在する量として、好ましくは3～30重量%、更に特に4～20重量%である。工程(1)から誘導されたポリマーの量は、ヒールから誘導されたポリマーの量、及びヒールから誘導されたポリマー、マクロマー、エチレン系不飽和モノマー及び開始剤を反応させる際、工程(1)で形成されたポリマーの量である。スチレン、アクリロニトリル及び好ましいモノマーのほぼ完全な反応を考慮すると、スチレン、アクリロニトリル及びこのようなモノマーは、種に存在するポリマーであると推定される。なお、種ポリマーは、ポリマーポリオールヒールから誘導されたポリマーを含有する。

【0017】

モノマーの重合は、重合開始剤の存在により行われる。このような開始剤は、モノマー

50

の全重量に対し、通常、0.01～5重量%の量で適用される。好適な重合開始剤は、当該技術分野で公知であり、パーオキシド化合物及びアゾ化合物の両方が挙げられる。パーオキシドの例は、ジベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド及びジ-t-ブチルパーオキシドである。好適なアゾ化合物の例は、アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)及びアゾビス(2-メチルブタンニトリル)(AMBN)である。

【0018】

重合反応媒体には連鎖移動剤も少量、添加又は存在してよい。連鎖移動剤の使用及び性質は、当該技術分野で公知である。連鎖移動剤は、各種ポリマー分子間で生じる架橋化を制御でき、したがってポリマーポリオールとの安定性に影響を与えることができる。使用すれば、連鎖移動剤は、反応剤の合計重量に対し、0.1～6重量%、好ましくは0.2～5重量%で使用するのが好適である。好適な連鎖移動剤は、1-ブタノール、2-ブタノール、イソプロパノール、エタノール、メタノール、シクロヘキサン、及びドデカンチオール、エタンチオール、1-ヘプタンチオール、2-オクタンチオール及びトルエンチオールのようなメルカプタンがある。

10

各種成分の混合を容易にする化合物、粘度低下効果を有する化合物及び/又は使用される化合物を反応媒体に一層良好に溶解できる化合物も利用してよい。粘度低下効果を有し、こうして成分を一層良好に混合できる化合物の例は、トルエンである。

【0019】

本発明によるポリマーポリオールの製造方法に使用される各種成分は、種々の方法で一緒に混合してよい。この混合は、回分式でも半回分式でも達成できる。後者の場合、1つ以上の化合物を反応器に所定時間内で連続的に添加する。回分式操作及び半回分式操作は、これらの操作では生成物は、反応器から不連続的に取り出す点で連続式操作とは異なる。原則として、本発明目的には、いかなる公知の方法も適している。例えば、一方法は、モノマー、重合開始剤及びベースポリマーの一部(10～90%)を、ベースポリマーの残部(90～10%)、マクロマー及び連鎖移動剤を含有する反応器に配合することにより、ポリマーポリオールを製造することである。トルエンのような他の助剤も同様に使用して、原料中及び/又は反応器中に存在させてよい。

20

【0020】

本発明のポリマーポリオールは、好適なポリウレタン触媒、好適な発泡剤及び任意に架橋剤の存在下、好適なポリイソシアネートと反応させることによる軟質ポリウレタンフォームの製造に極めて好適である。この反応は、普通、発泡としても意味する。こうして、本発明は、前述のようなポリマーポリオール及びポリイソシアネート成分を含有する組成物を発泡させて得られる軟質ポリウレタンフォームにも関する。

30

【0021】

ポリウレタン触媒は、当該技術分野で公知であり、各種多数の化合物がある。ポリウレタン触媒の広範な例は、例えばUSP No. 5, 011, 908に示されている。本発明目的に好適な触媒としては、カルボン酸の錫塩及びジアルキル錫塩のような錫系触媒が挙げられる。特定の例は、オクタン酸第一錫、オレイン酸第一錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫アセテート及びジブチル錫ジアセテートである。他の好適な触媒は、第三アミン、例えばビス(2, 2'-ジメチルアミノ)エチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン及びジメチルエタノールアミンである。市販の第三アミン触媒は、N I A X、T E G O A M I N及びD A B C O(いずれも商標)という商品名で販売されている触媒である。触媒は、ポリマーポリオール100重量部当たり通常0.01～2.0重量部の量で適用される。触媒の好ましい量は、ポリマーポリオール100重量部当たり0.05～1.0重量部である。

40

【0022】

ポリウレタンフォームの製造で架橋剤を使用することは、当該技術分野で周知である。多官能価グリコールアミンは、この目的に有用であることが知られている。頻繁に使用され、また本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造にも有用な多官能価アミンは、多くの

50

場合、DEOAと略称されるジエタノールアミンである。使用すれば、架橋剤は、ポリマーポリオール100重量部当たり3.0重量部以下の量で適用されるが、0.2~1.5重量部の範囲の量が最も好適に適用される。

【0023】

好適な発泡剤としては、水、アセトン、(液体)二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素、脂肪族アルカン及び環式アルカンが挙げられる。完全塩素化、弗素化アルカンのオゾン激減効果のため、この種の発泡剤は、一般に好ましくないが、本発明の範囲内で使用できる。少なくとも1つの水素は、ハロゲン原子で置換されていないハロゲン化アルカン(いわゆるHCFC)は、オゾン激減効果がないか、又は殆どないので、物理的発泡フォームに使用するのに好ましいハロゲン化炭化水素である。極めて好適なHCFC型発泡剤は、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタンである。(化学)発泡剤として水を使用することも周知である。水は、周知の $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$ 反応に従ってイソシアネート基と反応し、これにより発泡剤となる二酸化炭素を放出する。最後に、脂肪族及び環式アルカンは、CFCの代替発泡剤として発展した。このようなアルカンの例は、n-ヘプタン及びn-ヘキサン(脂肪族)、並びにシクロペンタン及びシクロヘキサン(脂環式)である。以上の発泡剤は、単独でも或いは2種以上の混合物としても使用できることは理解されよう。発泡剤の使用量は、従来と同じ、即ち、水の場合は、ポリマーポリオール100重量部当たり0.1~5重量部の範囲、ハロゲン化炭化水素、脂肪族アルカン及び脂環式アルカンの場合は、0.1~20重量部の範囲である。

10

【0024】

更に、難燃剤、気泡安定剤(界面活性剤)及び充填剤のような他の周知の助剤も使用してよい。オルガノシリコン界面活性剤は、ポリウレタンの製造で気泡安定剤として最も慣用的に利用されている。このようなオルガノシリコン界面活性剤は、各種市販品として入手できる。通常、このような気泡安定剤は、ポリマーポリオール反応剤とポリイソシアネート反応剤との反応混合物に対し、5重量%以下の量で使用される。

20

最終面では、本発明は、前述の軟質ポリウレタンフォームを含む造形物品に関する。

【実施例1】

【0025】

実施例1

攪拌器、ヒーター、熱伝対、コンデンサー、入口手段及び出口手段を備えた1L容器に窒素雰囲気下で、ランダムに取り込んだエチレンオキシド21重量%を含むポリオキシアルキレンヘキサオール692gを装入した。ポリオキシアルキレンヘキサオールのOH価は30mg KOH/gで、公称分子量は11,000である。80に加熱後、無水フタル酸7.2g(OH基に対し(mol)13mol%)を装入、溶解した。次いでジブチル錫ジラウレート(DBTDL)0.66g及びアセトン18gを加え、温度を120に上げた。4時間後、反応が完結したことを確認し(酸価による)、アセトンを蒸発により除去した。次いで、イソプロパノール20gにグリシジルメタクリレート7.86g(無水基に対し114mol%)及びヨウ化テトラブチルアンモニウム(TBAI)0.51gを含有する液を加え、この混合物を120で16時間反応させた。

30

得られた生成物(マクロマーA)は、粘度1560mPaの黄色透明液であった。

40

【実施例2】

【0026】

実施例2

ヘキサオール系ポリオールが、ランダムに取り込んだエチレンオキシドを18重量%含有すると共に、OH価が30mg KOH/gである他は、実施例1と同様にしてマクロマーBを作った。マクロマーBの粘度は、1230mPaであった。

【実施例3】

【0027】

実施例3並びに比較例1及び2

これらの実験では、マクロマーを使用して、ポリマーポリオールを製造した。実施例3

50

ではマクロマー B、比較例 1 ではマクロマー A、比較例 2 ではマクロマー B を使用した。

【0028】

ヒーター、攪拌器、熱伝対、入口手段及び出口手段を備えた反応器を窒素雰囲気下で使用了。挿入したヒールは、前の反応生成物の一部である。種を作るため、第 I 表に示した反応剤量を反応器に加えた。ベースポリマーは、CARADOL 36-13 ポリオールである。次いで、反応器及び内容物を 60 ~ 90 の温度に加熱した。この点で、遅れずに種の原料を添加し、90 で 30 ~ 45 分反応させた。

【0029】

種を形成後、温度を 100 に上げ、更に反応剤を 2 ~ 3 時間かけて添加した。反応剤の添加を終わって 30 分後、粗ポリマーポリオールを減圧下 (10 ミリバール)、120 でストリップした。

【0030】

結果を第 II 表に示す。

“粒度スパン”と言う表現は、一様式のポリマー粒度分布を示すピークの幅を言う。粒度スパンは、

$$\text{粒度スパン} = [d(90\%) - d(10\%)] / d(50\%)$$

として定義される。式中、 $d(x\%)$ は、粒子の x 容量% が更に小さい粒径を有する粒子の直径 (ミクロン) である。粒度の測定は、容量基準であり、Malvern Mastersizer を用いてレーザー光散乱法により行なった。

【0031】

“圧潰力”は、気泡壁を初めて破裂させる、いわゆる成形フォームを“圧潰”する際の困難性水準の指標となる。圧潰力は、1 袋のフォームの中心部分を、円い圧子の先で初めて元の高さの 25 % まで押込む (indent) のに要する力である。圧潰力は、ポリオールで 17 重量% の固体含有量まで希釈したポリマーポリオールから製造したフォームで測定した。ポリマーポリオールの量は、100 重量% とみなす。フォーム配合物は、更に水を 3 重量%、アミン触媒を 0.12 重量%、ジエタノールアミンを 1 重量%、シリコーン界面活性剤を 0.4 重量% 及びジブチル錫ジラウレートと 0.15 重量% 含有する。この配合物は、トルエンジイソシアネートと 105 の指数で反応させた。

【0032】

AMBN は、開始剤であるアゾビス (2-メチルブタンニトリル) の略である。粘度は ASTM D4878 に従って測定した。平均粒度は、容量基準である。

第 II 表から本発明方法は、固体含有量が多い状態 (ポリマーポリオールの合計量に対し 37 ~ 45 重量% の範囲) で粘度が低い (即ち、25 で $< 10,000 \text{ mPa}$) 安定なポリマーポリオールを与えることが判る。更に、平均粒度は、十分に $2 \mu\text{m}$ 未満であり、粒子が安定な分散状態である可能性の指標となっている。更に、粒度分布のスパンは、2.0 を超え、しかも圧潰力は、十分に 1000 N 未満である。

【0033】

10

20

30

【表 1】

第 1 表

| | | 種及びヒール | 種 | ヒール |
|---------------------|----|--------|-------|-------|
| ヒール | | 実施例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 |
| ポリオール | g | 405.1 | 199.5 | 260.6 |
| マクロマー A | | 0 | 25 | 0 |
| マクロマー B | | 50.6 | 0 | 30.8 |
| イソプロパノール | g | 80.0 | 40 | 48 |
| ヒール | g | 33.8 | 0 | 20.7 |
| 反応器内容物： | g | 569.5 | 264.5 | 360.1 |
| 装入 (in charge) ヒールの | | | | |
| ポリマー | g | 13.52 | 0 | 8.28 |
| | %w | 2.4 | 0 | 2.3 |
| 種 | | | | |
| ポリオール | g | 66.34 | 33.27 | 0 |
| スチレンモノマー | g | 43.92 | 21.71 | 0 |
| アクリロニトリル | | | | |
| モノマー | g | 29.04 | 14.03 | 0 |
| AMBN | g | 1.00 | 0.49 | 0 |
| 合計種原料 | g | 140.3 | 69.5 | 0 |
| 反応器内容物： | | | | |
| ポリオール | g | 491.7 | 232.8 | 273.0 |
| マクロマー A | g | 0 | 25 | 0 |
| マクロマー B | g | 50.6 | 0 | 30.8 |
| イソプロパノール | g | 80.0 | 40.0 | 48.0 |
| AMBN | g | 1.00 | 0.49 | 0.00 |
| ポリマー | g | 86.5 | 35.7 | 8.3 |
| 合計反応器内容物 | g | 709.8 | 334.0 | 360.1 |

10

20

【 0 0 3 4 】

【表 2】

第 1 表 (続)

| | | 種及びヒール | 種 | ヒール |
|----------------|----|--------|--------|--------|
| 追加のモノマー及びポリオール | | | | |
| ポリオール | g | 673.7 | 340.9 | 381.9 |
| スチレンモノマー | g | 446.1 | 222.5 | 281.3 |
| アクリロニトリル | | | | |
| モノマー | g | 295.0 | 143.8 | 183.9 |
| AMBN | g | 10.2 | 5.0 | 6.3 |
| 反応器内容物合計 | g | 2134.7 | 1046.2 | 1213.5 |
| 生成物 | | | | |
| 固体の理論量 | g | 827.5 | 402.0 | 473.5 |
| (100%転化) | %w | 40.5 | 40.2 | 40.8 |
| スチレン-アクリロニトリル | | | | |
| の実際量 | g | 814.0 | 392.3 | 466.4 |
| 固体 | %w | 40.1 | 39.6 | 40.5 |
| ストリップ後の反応器 | | | | |
| 内容物 | g | 2030.0 | 990.9 | 1152.1 |

30

40

【 0 0 3 5 】

【表 3】

第2表

| ポリマーポリオール | | 実施例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| 粘度、25℃ | mPa・s | 6100 | 7240 | 6200 |
| 平均粒度 | μm | 0.35 | 0.34 | 0.35 |
| 粒度分布のスパン | | 2.34 | 1.32 | 1.77 |
| 最大粒度 | μm | 3.09 | 1.06 | 1.44 |
| 圧潰力 | N | 722 | 1365 | 1012 |

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/05503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/63

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 7 C08G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 698 628 A (ARCO CHEM TECH) 28 February 1996 (1996-02-28) cited in the application page 4, line 25-34 | 1-4,7,8 |
| Y | description | 5,6 |
| X | US 5 196 476 A (SIMROTH DONALD W) 23 March 1993 (1993-03-23) column 3, line 10-16 column 4, line 34-43 | 1-4,7,8 |
| Y | WO 99 40144 A (KEMPEN RONALD VAN ;KARZIYN WILLEM (NL); ELEVELD MICHEL BAREND (NL) 12 August 1999 (1999-08-12) cited in the application * claims * | 5,6 |
| | --- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

12 August 2003

Date of mailing of the international search report

21/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/05503

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 5 223 570 A (HUANG MAO Y ET AL) 29 June 1993 (1993-06-29) * claims * ----- | 1-4,7,8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05503

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| EP 0698628 | A | 28-02-1996 | US 5488085 A BR 9503717 A CA 2154808 A1 DE 69515398 D1 DE 69515398 T2 EP 0698628 A1 JP 8067725 A | 30-01-1996 16-04-1996 19-02-1996 13-04-2000 27-07-2000 28-02-1996 12-03-1996 |
| US 5196476 | A | 23-03-1993 | AU 641507 B2 AU 7831491 A BR 9102435 A CA 2044108 A1 DE 69123787 D1 DE 69123787 T2 EP 0461800 A1 ES 2095294 T3 FI 912809 A JP 3160610 B2 JP 4226115 A KR 235793 B1 MX 26183 A NO 912243 A NZ 238483 A SG 52720 A1 US 5268418 A | 23-09-1993 19-12-1991 14-01-1992 13-12-1991 06-02-1997 17-04-1997 18-12-1991 16-02-1997 13-12-1991 25-04-2001 14-08-1992 15-12-1999 01-09-1993 13-12-1991 27-09-1993 28-09-1998 07-12-1993 |
| WO 9940144 | A | 12-08-1999 | AU 741895 B2 AU 2925999 A BR 9907230 A CN 1354764 T WO 9940144 A1 EP 1054918 A1 JP 2002502905 T US 6403667 B1 ZA 9900973 A | 13-12-2001 23-08-1999 30-04-2002 19-06-2002 12-08-1999 29-11-2000 29-01-2002 11-06-2002 10-08-1999 |
| US 5223570 | A | 29-06-1993 | NONE | |

フロントページの続き

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

(72)発明者 ボブ・ヘイナイズ

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ウィレム・カーズィヤン

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 マルティエン・クリーヤゲル

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 マーティナス・ヨハannes・マリア・レリーヴェルド

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

F ターム(参考) 4J034 BA03 CA03 CA04 DA01 DB03 DB04 DG02 DG03 DG12 DP03

DP04 DP12 DP13 DP18 DQ01 DQ05 HA06 HA07 MA22 QC01

RA03 RA06 RA10 RA12

4J127 AA06 AA07 BB051 BB111 BB221 BC061 BC131 BD221 BE31Y BE311

BF13X BF13Y BF131 BF27X BF27Y BF271 BF39X BF39Y BF391 BG05X

BG051 BG10Y BG101 BG14X BG141 BG17X BG17Y BG171 CB061 CB171

CB172 DA54 EA27 FA57