

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年11月24日(2006.11.24)

【公表番号】特表2002-524627(P2002-524627A)

【公表日】平成14年8月6日(2002.8.6)

【出願番号】特願2000-570219(P2000-570219)

【国際特許分類】

C 08 G 18/64 (2006.01)

C 08 G 18/65 (2006.01)

C 08 G 101/00 (2006.01)

【F I】

C 08 G 18/64 Z A B

C 08 G 18/65 Z

C 08 G 18/64

C 08 G 101:00

【誤訳訂正書】

【提出日】平成18年10月4日(2006.10.4)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【書類名】明細書

【特許請求の範囲】

【請求項1】 AグループとBグループとの反応生成物を含む気泡材料であって、前記Aグループはイソシアネートからなり、また前記Bグループは吹込大豆油と、多官能性アルコールからなる架橋剤と、触媒とを含む気泡材料。

【請求項2】 前記Bグループが、発泡剤をさらに包含する請求項1に記載の気泡材料。

【請求項3】 前記触媒が、第三級アミンである請求項1に記載の気泡材料。

【請求項4】 前記多官能性アルコールが、吹込大豆油のモル当たり少なくとも0.7モルの水酸基(OH)があるような、前記吹込大豆油に対する比率で存在する請求項1に記載の気泡材料。

【請求項5】 前記イソシアネートが、ジイソシアネートを含む請求項1に記載の気泡材料。

【請求項6】 前記ジイソシアネートが、4,4'ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項5に記載の気泡材料。

【請求項7】 前記Bグループが、界面活性剤をさらに含む請求項2に記載の気泡材料。

【請求項8】 前記イソシアネートが、少なくとも2種のジイソシアネートの混合物である請求項1に記載の気泡材料。

【請求項9】 前記発泡剤が、水、アセトン、メチルイソブチルケトン、塩化メチレン、ヒドロクロロフルオロカーボン、及びヒドロフルオロカーボンからなる群より選択される請求項2に記載の気泡材料。

【請求項10】 前記架橋剤が、エチレングリコール、1,4ブタンジオール、及びジプロピレングリコールからなる群より選択される請求項1に記載の気泡材料。

【請求項11】 前記架橋剤が、エチレングリコール及び1,4ブタンジオールの組み合わせである請求項1に記載の気泡材料。

【請求項 12】 前記 B グループが、石油系ポリオールをさらに含む請求項 1 に記載の気泡材料。

【請求項 13】 前記石油系ポリオールが、ポリウレアポリオールを含む請求項 1 に記載の気泡材料。

【請求項 14】 A グループ材料を B グループ材料と混合する工程を含む気泡材料の製造方法であつて、

前記 A グループ材料はイソシアネートを含み、前記 B グループ材料は吹込大豆油と、多官能性アルコールからなる架橋剤と、触媒と、発泡剤とを含む気泡材料の製造方法。

【請求項 15】 前記触媒が、第三級アミンである請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 16】 前記多官能性アルコールが、吹込大豆油のモル当たり少なくとも 0.7 モルの水酸基 (OH) があるような、前記吹込大豆油に対する比率で存在する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 17】 前記イソシアネートが、ジイソシアネートを含む請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 18】 前記 B グループが、石油系ポリオールをさらに含む請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 19】 前記石油系ポリオールが、ポリウレアポリオールを含む請求項 1 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

広範囲に及ぶ機械的性質及び比較的容易に加工成形できることから、プラスチックの発泡体及びエラストマーは、多方面の工業的及び消費財の用途に広く利用されてきた。特に、ウレタンの発泡体及びエラストマーは、多くの利用に良く適合することが見出されてきた。例えば、自動車は、内装部品のようないくつかの部材がウレタンの発泡体及びエラストマーからなるものを搭載している。このようなウレタン発泡体は、柔軟性、半剛性、又は剛性の発泡体に通常分類され、剛体の発泡体よりも普通柔らかく、密度が小さく、しなやかで、且つ荷重のとの形状復帰しやすい柔軟性の気泡を有している。

【0002】

ウレタンの発泡体及びエラストマーの製造は周知技術である。ウレタン類は、イソシアネート (NCO) 基が水酸基 (OH) と反応して形成される。ウレタン製造の最も普通の方法は、ポリオールとイソシアネートとの反応によるもので、ウレタン基の骨格を形成する。架橋剤を加えてよい。求める最終ウレタン製品の品質によって処方を変えることができる。処方における変数はそれぞれの反応物の型と量を含む。

【0003】

ウレタン発泡体の場合、発泡剤が添加され、反応中に気体又は蒸気が発生する。その発泡剤は、最終発泡体中にボイド気泡 (void cell) を造り、通常、比較的低沸点の溶媒、又は水である。低沸点溶媒は、イソシアネート / ポリオール発熱反応中に熱が発生すると蒸気泡を形成する。水が発泡剤として用いられる場合には、水とイソシアネート基との間の反応が起こってアミン及び泡形態の二酸化炭素 (CO₂) ガスを生成する。どちらの場合も、反応が進行し材料が固化するにつれて、その場所に蒸気泡又は気泡が閉じこめられてボイド気泡を形成する。最終のウレタン発泡体の密度及び剛性は、用いる発泡剤の量及び型を変えることにより調節することができる。

最終ウレタン製品の構造を得る化学的架橋結合を促進するのに、架橋剤がしばしば用いられる。用いられる架橋剤の特定の型及び量により、最終のウレタン特性、例えば、伸度、引張強度、気泡構造の緊密度、引き裂き抵抗、及び堅さが決まることがある。一般的には、生じる架橋結合の度合いが最終発泡体製品の柔軟性に相關する。単官能性より大きい比較的低分子量の化合物が架橋剤として有用なことが知られている。

【0004】

触媒もまた添加してもよく、かかる触媒は反応時間を調節し、最終製品の品質に影響す

る。触媒の効果は、一般的には反応速度を含む。この点では、触媒は発泡剤と相互作用して最終製品の密度に影響を与える。反応は、ガスまたは蒸気の最大発生が反応母体の硬化と一致する速度で進めるべきである。また、触媒の効果は、硬化時間を速めてウレタン発泡体が時間単位でなく分単位で製造できることを含む。

【 0 0 0 5 】

ウレタン類の製造に用いられるポリオール類は石油化学製品である。ポリエステルポリオール類及びポリエーテルポリオール類がウレタン類製造に用いられる最も一般的なポリオール類である。剛性の発泡体のためには、分子量が6,000を超えるポリエステル又はポリエーテルポリオール類が使用される。半剛性の発泡体には、分子量が3,000～6,000のポリエステル又はポリエーテルのポリオール類が一般に使われ、一方、柔軟発泡体のためには分子量が600～4,000の短鎖ポリオール類が一般に用いられる。極めて幅広い種類のポリエステル及びポリエーテルのポリオール類が入手使用でき、韌性、耐久性、密度、柔軟性、圧縮成型の比率及び係数(compression set ratios and modulus)、及び硬さの所望の最終特性を有する特定のウレタンエラストマー又は発泡体を設計製造するのに、特定のポリオールが使用される。一般に、高分子量ポリオール類及び低官能性ポリオール類は、低分子量ポリオール類及び高官能性ポリオール類よりもより柔軟な発泡体を製造する傾向がある。各種のポリオール類を製造し、保管し、使用する手間を省くために、広範囲で変化する品質の最終ウレタン発泡体を創り出せる単一の汎用性成分を持つことが有利である。

【 0 0 0 6 】

更に、ポリエステル及びポリエーテルのポリオール類のような石油化学品の使用は、種々の理由のために不利である。石油化学品は究極的には石油から誘導されるものであるから、再生不能の原料である。石油は先ず掘削し、地中から採りだし、精油所に運び、精製し、その他処理されてポリオールが得られるため、ポリオールの製造には大量のエネルギーを必要とする。これらの必要な労力が、ポリオールのコストに対し、及びその製品の不都合な環境効果に対して追加される。また、ポリオールの値段は、石油の値段の変動によって変動する傾向があるので、ある程度予測できない傾向がある。

【 0 0 0 7 】

また、一般消費者は環境問題をより認識してきているので、石油化学製品に対するはつきりした不利な立場が存在する。消費者のより「グリーン」な製品への要求が増大しつつある。その結果、ウレタンのエラストマー及び発泡体の製造に使われているポリエステルやポリエーテルのポリオール類を、より融通性のある、再生可能な、より安価な、そしてより環境にやさしい成分に置き換えることが最も有利であろう。

【 0 0 0 8 】

その達成に向けての努力はなされてきた。植物から誘導される脂肪酸トリグリセリドを用いて製造されるプラスチックスや発泡体が開発され、それには大豆誘導体が含まれる。大豆類は再生可能で、比較的安価で、融通性があり、環境に優しいので、プラスチックス製造の配合物として好ましい。大豆類は処理して脂肪酸トリグリセリドの豊富な大豆油及び蛋白質の豊富な大豆粉を得ることができる。

【 0 0 0 9 】

ウレタン類と異なり、多くのプラスチックスが蛋白質に基づいている。これらの型のプラスチックスに対しては、大豆蛋白に基づく処方が開発されてきた。例えば、米国特許第5,710,190号は熱可塑性発泡体の製造における大豆蛋白の使用を開示している。しかしながら、そのようなプラスチックスは、特定の性質のウレタン類を要求する用途での使用に適しない。ウレタン類は、その処方に蛋白質を利用していないので、大豆蛋白質は、ウレタン類の製造には無関係である。

【 0 0 1 0 】

ポリオール類と組み合わせて、エポキシ化大豆油もまた、ウレタン類を含むプラスチックスやプラスチック発泡体の処方に使われてきた。例えば、米国特許第5,482,980号は、ウレタン発泡体の製造のために、エポキシ化大豆油をポリオールと組み合わせて使うこと

を教示している。だが、ポリエステル又はポリエーテルのポリオールは処方中に残っている。それに、大豆油のエポキシ化処理には、エネルギー、材料及び時間を要するので、非改質大豆油の使用のほうがより有利と思われる。

【0011】

非改質大豆油からウレタン型気泡プラスチックを製造する努力がなされてきた。米国特許第2,787,601号及び第2,833,730号は、堅い気泡プラスチック材料を数種の植物油のどれかを用いて製造することを開示しており、それには大豆油も含まれているがプレポリマー成分としてのみである。これらの特許に開示されている発泡体は、始めてプレポリマーの調製を必要とする多段工程から製造される。その上、米国特許第2,833,730号の場合は、比較的低い架橋剤濃度が推奨されていて、得られる製品の安定性に疑問がある。さらに、特定のイソシアネート、つまりトルエンイソシアネートの使用が開示されており、これは毒性が比較的高いので不利である。

【0012】

従って、産業界には、ウレタンエラストマー、ウレタン発泡体及びかかる材料の製造方法に対する未解決の要求が存在している。かかる材料は、イソシアネート単独又はプレポリマーと、植物油又は植物油-ポリウレアポリオール混合物との間の反応に基づくものであり、通常採用されているポリエーテル又はポリエステルのポリオールの代替としての植物油のような、比較的廉価で、融通性があり、再生可能で、環境に優しい材料であるため特に望まれる。

【0013】

【発明の概要】

本発明はAグループとBグループの反応生成物である気泡材料であって、Aグループは、イソシアネートからなり、Bグループは吹込大豆油と、多官能アルコールからなる架橋剤と、触媒とを含む。

更に、本発明は、Aグループ材料をBグループ材料と混合する工程を含む、気泡材料の製造方法である。Aグループ材料は、イソシアネートからなり、Bグループ材料は吹込大豆油と、多官能性アルコールからなる架橋剤と、触媒と、発泡剤とを含む。

本発明についての、以上の及びその他の態様、利点、及び目的は以下に述べる明細書及びクレームに従して当業者が更に理解し認識するであろう。

【0014】

【発明の詳細な説明】

ウレタン類の製造は公知である。それらは、ポリエステルかポリエーテルの石油化学ポリオール類とイソシアネートとの反応で一般に製造される。発泡体の柔軟性又は剛性は、使用するポリオール及びイソシアネートの分子量及び官能性に依存する。

【0015】

石油化学ポリオールによるポリウレタン類は、1工程又は2工程で製造できる。1工程では、公知のAグループ反応物を公知のBグループ反応物と混合する。Aグループは、一般にイソシアネート又はジイソシアネートの混合物を含むと考えられる。典型的に用いられるジイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)又はトルイレンジイソシアネート(TDI)である。特定のイソシアネートを選ぶことは、ウレタンに求められる最終品質に関連する。

【0016】

Bグループの材料は、一般に石油系のポリエステル又はポリエーテルのポリオール、架橋剤、及び発泡剤の溶液である。触媒も一般にBグループに添加されて反応速度を調節し、最終製品の品質に影響を及ぼす。後に述べるように、ポリエステル及びポリエーテルのポリオールのような石油化学品の使用はいくつかの理由で好ましくない。

【0017】

しかしながら、Bグループの調製において石油化学系ポリオールに代えて植物油を多官能性アルコール架橋剤の存在下で用いることにより、高品質の柔軟性ウレタン発泡体が製造できることが見出された。架橋剤水酸基(OH)と植物油との水酸基(OH)のモル比

は、好ましくは少なくとも0.7:1、最も好ましくは約0.7~1.2:1である。代替は、代替石油系ポリオールに対する植物油の重量比で、実質的に1:1で行われる。代わりに、石油系ポリオールと植物油との混合物を用いてもよい。ウレタンの製造工程では、石油系ポリオールの植物油による代替で、他の全ての成分及び一般的な方法は一般公知のものと大きくは変わらない。植物油を用いて製造された最終の、柔軟性、半剛性又は剛性のウレタン発泡体の品質は、高品質、高価なポリオールを用いて製造されたものと同等である。

【0018】

更に、单一の植物油を用いて、種々の選択可能な最終品質（例えば、異なった柔軟性、密度及び硬度）のウレタン発泡体が、一次反応物だけを変化させることにより製造することができる。そのような種々の最終発泡体を、单一の石油系のポリエステル又はポリエーテルのポリオールを用い、残りの反応物での同じ変化により製造することは、不可能ではないとしても困難であろう。その代わりに、そのような種々の結果を得るために、違う石油系ポリオール類が必要であろう。

【0019】

ウレタン形成反応での植物油の使用は、顕著な費用節減も実現する。植物油は豊富で、再生可能で、且つ処理の容易な商品である。反対に、ポリオール類は石油の誘導体で、それに伴う顕著な処理費用が必要である。それ故、植物油は、現在平均品質の石油系ポリウレア、ポリエステル、又はポリエーテルのポリオール類のおよそ半分の費用で入手でき、また高品質石油系ポリエステル又はポリエーテルのポリオール類のおよそ4分の1の費用で入手できる。また、ポリオール類は、石油から誘導されたもので、再生不能でそれについてある程度の環境コストを担っている。植物油のような、環境に優しく、再生可能な原料に基づいて製品を市販することは明確な市場有利性がある。

【0020】

本発明のウレタンのAグループイソシアネート反応物は、好ましくは一般に公知のいくつかの適切なイソシアネート類から選択されたイソシアネートからなる。異なるイソシアネート類を選んで、最終製品に異なる性質を創出してもよい。本発明のウレタンのAグループ反応物は、ジイソシアネート、4,4'ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4ジフェニルメタンジイソシアネート、及び改質されたジフェニルメタンジイソシアネートを含む。好ましくは、改質ジフェニルメタンジイソシアネートが用いられる。異なるイソシアネートの混合物も使用できることは理解すべきである。

【0021】

Aグループイソシアネート反応物は、プレポリマーイソシアネートであってもよい。プレポリマーイソシアネートは、イソシアネート、好ましくはジイソシアネート、最も好ましくはジフェニルメタンジイソシアネートのある形態と、植物油との反応生成物である。植物油は、大豆油、菜種油、綿実油又は椰子油、さらに又適切な数の反応性水酸基(OH)を有するいざれか他の油でありうる。最も好ましい植物油は大豆油である。プレポリマージイソシアネートを製造するには、植物油とイソシアネートとを1:1の比率で10~15分ごとに10~15秒、全部で4時間又は反応が終結するまで混合する。未反応のイソシアネート(NCO)基がプレポリマー中になお存在するであろう。しかしながら、活性Aグループ材料の総量は、この操作によって増加した。プレポリマー反応は、必要なイソシアネート量を減らすことによってAグループ成分のコストを下げ、廉価な環境に優しい大豆油を大量に利用する。プレポリマージイソシアネートAグループをBグループと反応させるために、追加のジイソシアネートを加えてイソシアネート(NCO)の量を妥当な量に上げなければならない。

【0022】

ウレタン反応のBグループ反応物は、少なくとも植物油と架橋剤とを含有する。通常、発泡剤及び触媒もBグループに含有される。イソシアネートは、植物油の脂肪酸類と反応してウレタンの高分子骨格を造ると考えられる。

使用に適する植物油は、比較的トリグリセリド濃度が高く、且つ比較的安価に入手でき

るものがよい。好ましい植物油は、大豆油であるが、菜種油（カノーラ油としても知られている）、綿実油及び椰子油のような他の植物油が本発明に従って使用できると考えられる。空気を油中に通して不純物を除き濃縮する予備吹込工程以外は、大豆油は他には改質されない。従来技術のいくつかのウレタン製品に必要とされるエステル化は不要である。好ましい吹込大豆油は次の組成を有する：

【0023】

【表1】

空気酸化された100%純大豆油

| | |
|-------|----------------|
| 水分 | 1. 15% |
| 遊離脂肪酸 | オレイン酸として5. 92% |
| 燐 | 55. 5 ppm |
| 過酸化値 | 137. 22 Meq/Kg |
| 鉄 | 6. 5 ppm |
| 水酸基数 | 212mg KOH/g |
| 酸価 | 12. 46mg KOH/g |
| 硫黄 | 200 ppm |
| 錫 | <0. 5 ppm |

【0024】

ポリオールに代えて好ましくは非改質の吹込大豆油を用いること以外は、本発明の発泡体の製造に用いられる好ましいBグループ反応物は一般に公知である。従って、本発明の為の好ましい発泡剤は、当該技術分野において同様に公知のものであり、134A HCFC、ミシガン州ミッドランドのDow Chemical Co.から入手できるヒドロクロロフルオロカーボン冷媒；メチルイソブチルケトン（MIBK）；アセトン；ヒドロフルオロカーボン；及び塩化メチレンを含む群から選択することができる。これらの好ましい発泡剤は、反応塊中に蒸気泡を生成する。他の発泡剤として、イソシアネート（NCO）基と反応する水のような、化学的に反応してガス物質を生成するものを用いるときは、他の反応物の濃度は反応に合わせて調整することができる。

【0025】

本発明の発泡体の架橋剤は、当該技術分野において公知のものを用いることもできる。それらは少なくとも2官能性（ジオール）でなければならない。本発明の発泡体用に好ましい架橋剤は、エチレングリコール及び1, 4ブタンジオールであるが、他のジオールを使用してもよい。エチレングリコールと1, 4ブタンジオールとの混合物が本発明の実施に特に有利であることが見出された。エチレングリコールは、より短い鎖長の末端基の多い分子を提供し、引き裂きや引き離し(unzipping)に強い堅固な発泡製品を製造し、一方1, 4ブタンジオールはより長い鎖長の分子構造を提供し、より柔らかい発泡体を製造する。2つを適切に混合して殆ど全ての所望の構造特性の発泡体を設計することができる。

【0026】

Bグループの大豆油及び発泡剤に加えて、一つ以上の触媒が存在する。本発明のウレタン用に好ましい触媒は、当該技術分野において一般に公知のもので、最も好ましくは以下の群より選択される第三級アミン類である。その群は、DABCO 33 LV（商品名）、1, 4ジアザ・ビシクロ・オクタン（トリエチレンジアミン）33%及びジプロピレングリコール67%よりなるAir Products Corporationより市販のゲル触媒；DABCO（商品名）BL 22、Air Products Corporationより市販の発泡触媒；及びPOLYCAT 41（商品名）、Air Products Corporationより市販の三量化触媒、を含む。

【0027】

また、当該技術分野において公知のとおり、Bグループ反応物には更にシリコーン界面

活性剤を含むことができ、これは液体表面張力に影響し、それによって生成される泡の寸法、終局的には最終発泡製品中の硬化したボイド気泡の寸法に影響する作用を有する。その効果は、気泡密度及び気泡の反発（発泡体の弾性指数）に現すことができる。また、界面活性剤は気泡開放剤としても作用し、発泡体内により大きな気泡を形成させる。それにより均一な気泡密度、反発性の増加、及びより柔らかい発泡体が得られる。

【0028】

更に、モレキュラーシーブが存在してもよく、反応混合物から過剰の水を吸収する。本発明の好ましいモレキュラーシーブは、L pasteの商品名で市販されている。

本発明の柔軟で半剛性の発泡体は、約60%を超える開放気泡を有する。本発明の好ましい柔軟性発泡体は、密度が立方フィート当たり11b ~ 451b (16kg/m³ ~ 721kg/m³)であり、デュロメーター硬度がショアAで20 ~ 70である。

【0029】

本発明のウレタン発泡体は、Aグループ反応物とBグループ反応物とを、当該技術分野において一般に公知の方法と同じ方法で混合して製造される。有利なことには、石油由来のポリオールに代替する植物油の使用は、反応手段の実行方法において顕著な変更を要しない。AグループとBグループとの反応物の組み合わせると、発熱反応がおこり、用いた特定の反応物及び濃度により、数分から数時間のどこかで反応が完結する。通常、反応は型内で行われ、発泡体は膨らんで型を満たし、それによって型の形状の最終発泡体製品ができる。

成分は量を変えて組み合わせて違った製品を得ることができ、以下の詳細な説明で示す実施例で示すとおりである。しかしながら、一般に好ましい成分を用いた場合、本発明の好ましい柔軟性発泡体のB成分混合物は、次の一般的重量比で調製される。

【0030】

【表2】

| | |
|-------|-------|
| 吹込大豆油 | 100部 |
| 架橋剤 | 8-15部 |
| 発泡剤 | 8-15部 |
| 触媒 | 1-12部 |

【0031】

ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、又はポリウレアポリオールのような石油化学系ポリオールは、反応のBグループにおけるいくつかの吹込大豆油と置換してもよいが、必ずしも必要ではない。次いで、この好ましいBグループ処方がAグループと混合されて発泡体が製造される。前述したように、好ましいAグループは、MDI又はMDIと植物油、好ましくは大豆油とからなるプレポリマーから構成される。Aグループ及びBグループは通常、且つ好ましくはBグループ100部に対してAグループが約35部~約85部の比率である。

【0032】

柔軟性ウレタン発泡体は、同じ植物油を用い、選択した他の特定の反応物を変えることにより異なった最終品質を造ることができる。例えば、比較的高分子量で高官能性のイソシアネート類の使用は、低い分子量で低官能性のイソシアネートを同じ植物油と共に使用した場合よりも柔軟性の少ない発泡体が得られる。同様に、低分子量で低官能性の架橋剤は、同じ植物油を使用した場合、高分子量で高官能性の架橋剤のときよりも柔軟性のある発泡体が得られると予想される。また、エチレングリコール架橋剤では、より短い鎖長のよりしっかりした発泡体が得られ、一方、ブタンジオール架橋剤の使用では、長鎖でより柔らかい発泡体が得られる。更に、本発明では鎖長延長剤を用いることも考えられる。ブタンジオールは、架橋剤としての作用に加えて鎖長延長剤としても作用しうる。

【0033】

ウレタンエラストマーは、ウレタン発泡体と殆ど同じやり方で作ることができるが、た

だし材料中にボイド気泡を作る発泡剤は存在しない。有用なエラストマーが、石油系ポリエステル又はポリエーテルのポリオールに代えて植物油を用いて作り得ることが見出された。本発明の好ましいエラストマーは、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)；1,4ブタンジオール架橋剤；及び植物油、好ましくは大豆油を用いて製造される。触媒を反応組成物中に加えて反応速度を遅らせててもよい。本発明の好ましいエラストマーは、反応物を混合することにより製造される。発熱反応が起こってエラストマーが造られる。好ましいエラストマーは、その密度が立方フィート当たり約651b～751b(1041kg/m³～1201kg/m³)である。

【0034】

以下の表Aにまとめた本発明の発泡体及びエラストマーの製造実施例は、本発明の各種の実施態様を説明するものである。実施例において、Bグループ(大豆油及び他の成分)は、一度混合され、数ヶ月の保存期間を有する。以下の実施例におけるAグループ材料は、改質ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)からなる。以下の実施例におけるプレポリマーAグループ材料は、植物油、好ましくは大豆油と、改質ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)との反応生成物である。以下の実施例で特定された4種の異なるMDIは、全てBayer Corp., Polymer Division, Rosemontイリノイ州から市販されている改質単量体又は重合体ジフェニルメタンジイソシアネート、「Mondur(商品名)MA-2901」(Bayer製品コード番号C-1464)、「Mondur(商品名)-448」(Bayer製品コード番号G-448)、「Mabdur(商品名)MRS-20」、及び「Mondur(商品名)-PF」である。

【0035】

また、以下の実施例において「硬化物(cure)」とは、型から取り出された最終の硬化発泡体をいう。以下の実施例で用いられる大豆油は、イリノイ州シカゴのCargill社から入手した吹込大豆油である。使用された触媒は、「DABCO 33-LV(商品名)」、1,4-ジアザ-ビシクロ-オクタン33%及びジプロピレングリコール67%からなり、Air Products社Urethanes Divisionより市販；「DABCO(商品名)BL-22」、第三級アミン発泡触媒でこれもAir Products社Urethanes Divisionより市販；及び「POLYCAT(商品名)41」(n,n',n'',ジメチルアミノ-プロピル-ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)、これもAir Products社Urethanes Divisionより市販；を含む。

【0036】

以下の実施例における触媒では、「前期(front end)」、「後期(back end)」、及び「発泡(blowing)」なる用語が用いられることがある。前期触媒は反応の初期を速める傾向があり、一方、後期触媒は反応後期の硬化を速める傾向がある。発泡触媒は発泡剤の活性化時期に影響を与える。いくつかの実施例に「L paste(商標)」があるが、これは水吸収用のモレキュラーシーブの登録商標である。また、いくつかの実施例には「DABCO(商品名)DC 5160」が使われ、これはAir Products社Urethanes Divisionより市販されているシリコーン界面活性剤である。

【0037】

【実施例】

(実施例1)

Bグループ材料を次のとおりに調製した：

【0038】

【表3】

- 50 g 大豆油
 5 g エチレングリコール (架橋剤)
 1 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33%トリエチレンジアミン、及び
 67%ジプロピレンジアミン)
 1 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22、第三級アミン触媒)
 4 g メチルイソブチルケトン (発泡剤)

【0039】

吹込大豆油は分子量が約278で、一方エチレングリコールは分子量が約62である。したがって、エチレングリコールと吹込大豆油とのモル比は、0.22:1である。エチレングリコールは、吹込大豆油の構成脂肪酸と架橋する水酸基(OH)を2つ有するから、エチレングリコールと大豆油との水酸基(OH)のモル比は、約0.45:1である。得られたBグループは、次いで、Bグループ100部に対してAグループ50部の比率でAグループと混合される。Aグループ材料は、Mondur(商品名)448、改質单量体ジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)からなる。硬化物は満足すべきものであったが、気泡材料は表面で20分間粘りが残った。

【0040】

(実施例2)

Bグループは実施例1と同じとした。Aグループは、MA-2901、改質ジフェニルメタンジイソシアネートからなる。Bグループは、Bグループ100部に対してAグループ52部の比率でAグループと混合された。硬化物は満足すべきものであったが、気泡材料は12分間粘りが残った。

【0041】

(実施例3)

Aグループは実施例2と同じとした。Bグループは、追加の発泡剤として1.5部のメタノールを加えた以外は再度実施例1と同じにした。比率はBグループ100部に対してAグループ52部であった。試料は1時間で硬化した。気泡材料は発泡し、次いで落ち込んで固体となり又持ち上がり、好ましい結果ではなかった。メタノールは明らかに逆の効果を有していた。

(実施例4)

【0042】

【表4】

- Bグループ：100 g 大豆油
 5 g エチレングリコール (架橋剤)
 2. 5 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33%1, 4-ジアゾ-ビシクロ-オクタン、及び
 67%ジプロピレンジアミン)
 2. 5 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒)
 4 g メチルイソブチルケトン (MIBK)

【0043】

Aグループは実施例2と同じにした。材料は、Bグループ100部に対してAグループ50部の比率で反応させた。結果は良好な発泡体であったが、引っ張り張力が弱かった。

【0044】

(実施例5)

Bグループ及びAグループは実施例4と同じとしたが、材料はBグループ100部に対

して A グループ 5 2 部で反応させた。結果は実施例 4 と本質的に同じであったが、引っ張り張力がすこし良かった。

(実施例 6)

【0045】

【表 5】

| | | |
|---------|-------|---|
| B グループ： | 103 g | 大豆油 |
| | 10 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 11 g | アセトン (発泡剤) |
| 2. | 5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4-ジアザ-ビンクロ-オクタン、及び 67% ジプロピレンジグリコール) |
| 2. | 5 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |

【0046】

エチレングリコールと吹込大豆油とのモル比は、0.44 : 1 である。吹込大豆油の構成脂肪酸と架橋する 2 つの水酸基 (OH) により、エチレングリコールと大豆油との水酸基 (OH) のモル比は、約 0.90 : 1 である。A グループは、B グループ 100 部に対して 52 部の MA-2901、改質単量体ジフェニルメタンジイソシアネートを含む。得られた発泡体は堅く、且つその気泡寸法が大きかった。落ち込んで固体となつたが、大部分は発泡剤が多すぎたためである。

(実施例 7)

【0047】

【表 6】

| | | |
|---------|-------|---|
| B グループ： | 100 g | 大豆油 |
| | 8 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 5 g | アセトン (発泡剤) |
| 2. | 5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4-ジアザ-ビンクロ-オクタン、及び 67% ジプロピレンジグリコール) |
| 2. | 5 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |

【0048】

エチレングリコールと吹込大豆油とのモル比は、0.35 : 1 である。吹込大豆油の構成脂肪酸を架橋させる 2 つの水酸基 (OH) により、エチレングリコールと大豆油との水酸基 (OH) のモル比は、約 0.70 : 1 である。A グループは、MA-2901、改質単量体ジフェニルメタンジイソシアネートを含み、100 部の B グループに対して 51 部の A グループが存在する。得られた発泡体は一般に良好な発泡体で、引っ張り張力は低いが、より良い密度範囲を有する。

【0049】

(実施例 8)

B グループは実施例 7 と同じである。A グループも実施例 7 のように、MA-2901、改質単量体ジフェニルメタンジイソシアネートを含む。A グループは、B グループ 100 部に対して 45 部の比率で存在する。

【0050】

(実施例 9)

A グループと B グループは実施例 7 と同じであるが、72 部の A グループを 100 部の B グループと反応させた。得られた発泡体は落ち込み、1 時間後にも硬化せず、A グループの過剰添加を示す。

(実施例 10)

【0051】

【表7】

| | | |
|-------|---|-----|
| Bグループ | 100 g | 大豆油 |
| 11 g | エチレングリコール (架橋剤) | |
| 4 g | メチルイソブチルケトン (MIBK) | |
| 3 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33%1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) | |
| 3 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) | |

【0052】

エチレングリコールと吹込大豆油とのモル比は、0.49:1である。吹込大豆油の構成脂肪酸を架橋させる2つの水酸基(OH)により、エチレングリコールと大豆油との水酸基(OH)のモル比は、約0.99:1である。Aグループは、MA-2901、改質単量体ジフェニルメタンジイソシアネートを含んでいた。100部のBグループに対して50部のAグループ比率でAグループをBグループと反応させた。得られた発泡体は、硬化に15分かかり、回復が極めて遅かった。しかしながら、最終硬化は72時間起こらず、最終硬化は不十分であった。

(実施例 11)

【0053】

【表8】

| | | |
|-------|---|-----|
| Bグループ | 100 g | 大豆油 |
| 11 g | エチレングリコール (架橋剤) | |
| 4 g | メチルイソブチルケトン (MIBK) | |
| 3 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33%1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) | |
| 3 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) | |

【0054】

Bグループは実施例10と同じである。100部のBグループに対し、Aグループ50部の比率で、AグループはMondur (商品名) 448、改質単量体ジフェニルメタンジイソシアネートを含む。得られた発泡体は15分で硬化したが、極めて脆かった。

(実施例 12)

【0055】

【表9】

| | | |
|-------|---|-----|
| Bグループ | 100 g | 大豆油 |
| 11 g | エチレングリコール (架橋剤) | |
| 4 g | メチルイソブチルケトン (MIBK) | |
| 3 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33%1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) | |
| 3 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) | |

【0056】

Bグループは実施例10と同じである。100部のBグループに対し、Aグループは7

6部のMA-2901、改質単量体ジフェニルメタンジイソシアネートを含んでいた。得られた発泡体は30分で硬化したが、極めて急速に、完全に落ち込んだ。

(実施例13)

【0057】

【表10】

| | | |
|-------|-------|--|
| Bグループ | 100 g | 大豆油 |
| | 5 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 5 g | 1, 4ブタンジオール (架橋剤) |
| | 4 g | メチルイソブチルケトン (MIBK) |
| 2. | 5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) |
| 2. | 5 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |

【0058】

エチレングリコールの分子量は約62で、1, 4ブタンジオールの分子量は約90である。したがって、エチレングリコールと吹込大豆油とのモル比は0.22:1で、1, 4ブタンジオールと吹込大豆油とのモル比は0.15:1である。エチレングリコール及び1, 4ブタンジオールは、吹込大豆油の構成脂肪酸を架橋する水酸基(OH)をそれぞれ2つ有しているから、エチレングリコール/1, 4ブタンジオールの50/50架橋剤混合物と吹込大豆油との水酸基(OH)のモル比は、約0.75:1である。Aグループは74部のMA-2901、改質単量体ジフェニルジイソシアネートを100部のBグループと反応させた。得られた発泡体は、3分以内にさわれるまで硬化し、15分以内に完全に硬化した。性質も良好である。

(実施例14)

【0059】

【表11】

| | | |
|-------|-------|--|
| Bグループ | 100 g | 大豆油 |
| | 5 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 5 g | 1, 4ブタンジオール (架橋剤) |
| | 4 g | メチルイソブチルケトン (MIBK) |
| 2. | 5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) |
| 2. | 5 g | 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ; n, n', n'',ジメチルアミノ-プロピル- ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン) |
| 2 | g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |

【0060】

Aグループを74部のNA-2901、改質M D Iで、100部のBグループと反応させた。得られた発泡体は3分以内にさわれるまで硬化し、実施例13の発泡体より僅か良好な初期強度(initial strength)を示した。15分以内に完全硬化し、良好な性質を有する。

(実施例15)

【0061】

【表12】

B グループ 200 g 大豆油
 7 g エチレングリコール (架橋剤)
 16 g 1, 4ブタンジオール (架橋剤)
 2. 5 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% 1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び
 67%ジプロピレンジオール)
2. 5 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒)
 2 g 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ;
 n, n', n'',ジメチルアミノ-プロピル-
 ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)

【0062】

エチレングリコールと吹込大豆油とのモル比は0.15:1で、1, 4ブタンジオールと吹込大豆油とのモル比は0.24:1である。エチレングリコール及び1, 4ブタンジオールは、吹込大豆油の構成脂肪酸を架橋する水酸基(OH)をそれぞれ2つ有しているから、エチレングリコール/1, 4ブタンジオールの50/50架橋剤混合物と吹込大豆油との水酸基(OH)のモル比は約0.80:1である。

A グループは74部の改質MDI、MA-2901で100部のB グループと反応させた。得られた発泡体は極めて良好な品質であった。発泡体は良好な弾性及び硬化(90秒後無粘着)性を示し、1時間後には良好な弾力性を有する柔らかさであった。

【0063】

(実施例16)

B グループは実施例15と同じ配合である。A グループは、改質MDI、Mondur(商品名)448を含む。A グループは、74部のA グループで100部のB グループと反応させた。反応時間は良好で、得られた発泡体は、堅い柔軟性の発泡体で良好な弾性を有していた。発泡体は1時間後に良好な弾性を示し続けた。

(実施例17)

【0064】

【表13】

B グループ 100 g 大豆油
 5 g エチレングリコール (架橋剤)
 5 g 1, 4ブタンジオール (架橋剤)
 2. 5 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% 1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び
 67%ジプロピレンジオール)
2 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒)
 2 g 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ;
 n, n', n'',ジメチルアミノ-プロピル-
 ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)
 2 g モレキュラーシーブ (L-paste (商標))

【0065】

エチレングリコール/1, 4ブタンジオールの50/50架橋剤混合物と大豆油との水酸基(OH)のモル比は、再び0.75:1である。

A グループは、改質MDI、MA-2901と、改質pMDI、Mondur(商品名)448との50/50混合物を含む。A グループは、B グループ100部に対してA グループ74部でB グ

ループと反応させた。得られた発泡体は、良好な柔軟性、高い密度を有する良好な発泡体であるが、なお引っ張り強度の改善を要する。

(実施例 18)

【0066】

【表14】

| | | |
|-------|-------|---|
| Bグループ | 200 g | 大豆油 |
| | 5 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 21 g | 1, 4ブタンジオール (架橋剤) |
| | 5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4ジアザビシクロオクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) |
| | 5 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |
| | 2 g | 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ; n, n', n",ジメチルアミノプロピル ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン) |
| | 6 g | モレキュラーシーブ (L-paste (商標)) |

【0067】

エチレングリコール / 1, 4ブタンジオールの 5 / 2 1 混合物と吹込大豆油との水酸基 (OH) のモル比は、約 0.85 : 1 である。

Aグループは、改質MDI、MA-2901と、改質pMDI、Mondur (商品名) 448との 50 / 50 混合物を含む。Aグループは、Bグループ 100 部に対して Aグループ 74 部で Bグループと反応させた。得られた発泡体は、実施例 17 のそれと極めて似ており、良好な柔軟性、高い密度を有する良好な発泡体であるが、なお引っ張り強度の改善を要する。

(実施例 19)

【0068】

【表15】

| | | |
|-------|-------|---|
| Bグループ | 200 g | 大豆油 |
| | 22 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 4 g | 1, 4ブタンジオール (架橋剤) |
| | 2.5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4ジアザビシクロオクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) |
| | 2.5 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |
| | 5 g | 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ; n, n', n",ジメチルアミノプロピル ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン) |
| | 16 g | モレキュラーシーブ (L-paste (商標)) |
| | 4 g | シリコーン界面活性剤 (DABCO (商品名) DC-5160) |

【0069】

エチレングリコール / 1, 4ブタンジオールの 22 / 4 混合物と吹込大豆油との水酸基 (OH) のモル比は、約 1.10 : 1 である。Aグループは、改質MDI、MA-290を含む。Aグループは Bグループ 100 部に対して Aグループ 74 部で Bグループと反応させた。

得られる発泡体は、極めて良好な性質を示す。それは良好な反発性を有する殆ど固体のエラストマーである。

(実施例 20)

【0070】

【表16】

| | | |
|-------|-------|--|
| Bグループ | 200 g | 大豆油 |
| | 22 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 4 g | 1, 4ブタンジオール (架橋剤) |
| | 10 g | 塩化メチレン (発泡剤) |
| 2. | 5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) |
| 2. | 5 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |
| | 5 g | 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ; n, n', n'',ジメチルアミノ-プロピル- ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン) |
| | 16 g | モレキュラーシーブ (L-paste (商標)) |
| | 4 g | シリコーン界面活性剤 (DABCO (商品名) DC-5160) |

【0071】

エチレングリコール / 1, 4ブタンジオールの 22 / 4 混合物と吹込大豆油との水酸基(OH)のモル比は、約 1.10 : 1 である。Aグループは改質MDI、MA-2901を含み、Bグループ 100 部に対して Aグループ 74 部で反応させた。得られる発泡体は、均一な気泡寸法、良好な柔軟性、適度の密度、良好な反発及びより高い引っ張り強度を有する極めて良好な発泡体であった。

(実施例 21)

【0072】

【表17】

| | | |
|-------|-------|--|
| Bグループ | 200 g | 大豆油 |
| | 22 g | エチレングリコール (架橋剤) |
| | 4 g | 1, 4ブタンジオール (架橋剤) |
| | 10 g | 塩化メチレン (発泡剤) |
| 2. | 5 g | 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ; 33% 1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び 67%ジプロピレングリコール) |
| 2. | 5 g | 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒) |
| | 5 g | 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ; n, n', n'',ジメチルアミノ-プロピル- ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン) |
| | 16 g | モレキュラーシーブ (L-paste (商標)) |
| | 4 g | シリコーン界面活性剤 (DABCO (商品名) DC-5160) |
| | 2 g | 緑色顔料 |

【0073】

エチレングリコール / 1, 4 ブタンジオールの 2 2 / 4 混合物と吹込大豆油との水酸基(OH)のモル比は、約 1.10 : 1 である。A グループは、改質MDI、MA-2901を含み、B グループ 100 部に対して A グループ 81 部で反応させた。

(実施例 22)

【0074】

【表 18】

B グループ 200 g 大豆油

22 g エチレングリコール (架橋剤)

4 g 1, 4 ブタンジオール (架橋剤)

12 g 塩化メチレン (発泡剤)

2.5 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;

33% 1, 4-ジアザビシクロ-オクタン、及び
67%ジプロピレンジコール)

2.5 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒)

5 g 後期触媒 (POLYCAT (商品名) 41 ;

n, n', n'', ジメチルアミノ-プロピル-
ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)

16 g モレキュラーシーブ (L-paste (商標))

4 g シリコーン界面活性剤 (DABCO (商品名) DC-5160)

2 g 緑色顔料

【0075】

エチレングリコール / 1, 4 ブタンジオールの 2 2 / 4 混合物と吹込大豆油との水酸基(OH)のモル比は、約 1.10 : 1 である。A グループは、改質MDI、MA-2901を含む。A グループと B グループは B グループ 100 部に対して A グループ 80 部で反応させた。得られる発泡体は、良好な発泡体であった。それは良好な気泡寸法、良好な均一性、及び適度には低い密度を有する、より堅い柔軟性発泡体であった。

(実施例 23)

【0076】

【表 19】

Bグループ 400 g 大豆油
 35 g エチレングリコール (架橋剤)
 15 g 1, 4ブタンジオール (架橋剤)
 24 g 塩化メチレン (発泡剤)
 5 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% 1, 4ジアザビシクロオクタン、及び
 67%ジプロピレンジコール)
 5 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒)
 9 g 後期触媒 (POLYCATE (商品名) 41 ;
 n, n', n'',ジメチルアミノプロピル
 ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)
 32 g モレキュラーシーブ (L-paste (商標))
 12.5 g シリコーン界面活性剤 (DABCO (商品名) DC-5160)
 4 g 緑色顔料

【0077】

エチレングリコール / 1, 4ブタンジオールの 35 / 15 混合物と吹込大豆油との水酸基 (OH) のモル比は、約 1.00 : 1 である。A グループは、改質MDI、MA-2901を含み、B グループ 100 部に対して A グループ 74 部で反応させた。得られる発泡体は、密度が低く引っ張り強度が劣る。

(実施例 24)

【0078】

【表 20】

Bグループ 235 g 大豆油
 25 g エチレングリコール (架橋剤)
 6 g 1, 4ブタンジオール (架橋剤)
 12 g 塩化メチレン (発泡剤)
 2 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% 1, 4ジアザビシクロオクタン、及び
 67%ジプロピレンジコール)
 2 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22 ; 第三級アミン触媒)
 1.75 g 後期触媒 (POLYCATE (商品名) 41 ;
 n, n', n'',ジメチルアミノプロピル
 ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)
 25 g モレキュラーシーブ (L-paste (商標))

【0079】

エチレングリコール / 1, 4ブタンジオールの 25 / 6 混合物と大豆油との水酸基 (OH) のモル比は、約 1.50 : 1 である。A グループは、2, 4'リッチの重合体MDI、Mondur (商品名) MRS-20を含み、B グループ 100 部に対して 70 部で反応させた。反応結果は発泡せず、真の反応はなかった。

【0080】

(実施例 25)

実施例 24 を、Mondur (商品名) PF、改質MDIを含む A グループによって繰り返した

が、発泡せず良好な反応ではなかった。

【0081】

(実施例26)

今度は、改質MDI、MA-2901と、改質pMDI、Mondur(商品名)448との50/50混合物を含むAグループによって繰り返した。100部のBグループに対して70部反応させた。

(実施例27)

Aグループは、改質MDI、MA-2901を含む。Bグループは以下の組成からなる：

【0082】

【表21】

Bグループ 100g 大豆油

7g ジプロピレングリコール(架橋剤)

2g 前期触媒(DABCO 33-LV(商品名)；

33%トリエチレンジアミン、及び

67%ジプロピレングリコール)

2g 後期触媒(DABCO(商品名)8154；アミン塩)

【0083】

AグループとBグループの反応は、Bグループ100部に対してAグループ60部の比率で混合された。得られた発泡体は優れた性質を示した。

(実施例28)

【0084】

【表22】

Bグループ 100g 大豆油

3g ジプロピレングリコール(架橋剤)

2g 界面活性剤

2g 前期触媒(DABCO 33-LV(商品名)；

33%トリエチレンジアミン、及び

67%ジプロピレングリコール)

2g 後期触媒(DABCO(商品名)8154；アミン塩)

【0085】

AグループとBグループの反応は、Bグループ100部に対してAグループ60部の比率で混合された。反応の結果、優れた性質の発泡体が製造された。

【0086】

(実施例29)

Aグループ及びBグループの成分は、実施例28と同じである。Aグループは、Bグループ100部に対してAグループが68部の割合でBグループと反応させた。今度も、反応で生成した発泡体は優れた性質を有していた。

【0087】

(実施例30)

Aグループは、改質MDI、MA-2901と、改質pMDI、Mondur(商品名)448との混合物を含む。Bグループは次の成分からなる：

【0088】

【表23】

B グループ 100 g 大豆油
 3 g トリプロピレングリコール (架橋剤)
 3 g ジプロピレングリコール (架橋剤)
 2 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% トリエチレンジアミン、及び
 67% ジプロピレングリコール)
 2 g 後期触媒 (DABCO (商品名) 8154 ; アミン塩)

【0089】

A グループと B グループとは、B グループ 100 部に対して A グループ 60 部の割合で混合された。得られた発泡体は優れた性質を示す剛性発泡体であった。

【0090】

(実施例 31)

この実施例では、A グループは実施例 30 の A グループと同じで、B グループは 6 % のブタンジオールが B グループに添加されたこと以外は実施例 30 と同じである。A グループと B グループとは、B グループ 100 部に対して A グループ 60 部の割合で混合された。得られた発泡体は優れた性質を示す剛性発泡体であった。ブタンジオールの添加は、反応速度を実施例 30 に比べて増大させた。

【0091】

(実施例 32)

A グループは重合体 MDI からなる。B グループは次の組成からなる：

【0092】

【表 24】

B グループ 200 g 大豆油
 30 g エチレングリコール (架橋剤)
 15 g ブタンジオール (架橋剤)
 5 g 脂肪族アミンテトロール (CL-485 ; 架橋剤)
 25 g モレキュラーシーブ (L-paste (商標))
 8 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% トリエチレンジアミン、及び
 67% ジプロピレングリコール)
 5 g 後期触媒 (DABCO (商品名) 1854 ; アミン塩)

【0093】

A グループと B グループは 1 : 1 の割合で混合された。化学反応で得られる発泡体は良好な性質を有する剛性発泡体であった。

(実施例 33)

【0094】

【表 25】

B グループ 100 g 大豆油
 10 g ブタンジオール (架橋剤)
 6.4 g エチレングリコール (架橋剤)
 3 g 脂肪族アミンテトロール (架橋剤)
 3.2 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% トリエチレンジアミン、及び
 67% ジプロピレングリコール)
 3.0 g 後期触媒 (DABCO (商品名) 1854 ; アミン塩)
 5% モレキュラーシーブ (L-paste (商標))

【0095】

A グループと B グループとは、B グループ 100 部に対して A グループ 35 部の割合で混合された。得られた発泡体は約 15 分後に極めて良好であった。

(実施例 34)

A グループは、MDI か又は pMDI を含む。B グループは以下からなる：

【0096】

【表 26】

B グループ 200 g 大豆油
 200 g ポリウレアポリオール
 48 g 脂肪族アミンテトロール (架橋剤)
30 g エチレングリコール (架橋剤)
 3 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% トリエチレンジアミン、及び
 67% ジプロピレングリコール)
3 g 後期触媒 (POLYCAT 41 (商品名) ;
 n, n', n'', ジメチルアミノ-プロピル-
 ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)
 3 g 第三級アミン触媒 (DABCO (商品名) BL-22)
 7 g モレキュラーシーブ (L-paste (商標))

【0097】

A グループと B グループとは、B グループ 100 部に対して A グループ 50 部の割合で混合させた。結果の反応は極めて速く、得られたエラストマーは良好な性質を示した。A グループと B グループを B グループ 100 部に対して A グループ 68 部の割合で混合させても、良好な性質のエラストマーが得られる。

(実施例 35)

【0098】

【表 27】

B グループ 300 g 大豆油
 300 g ポリウレアポリオール (石油系ポリオール)
 33 g ブタンジオール (架橋剤)
 11.3 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% トリエチレンジアミン、及び
 67% ジプロピレンジリコール)
 7.6 g 後期触媒 (POLYCAT 41 (商品名) ;
 n, n', n'', ジメチルアミノ-プロピル-
 ヘキサヒドロトリアジン第三級アミン)
 5 g 脂肪族アミンテトロール (DABCO (商品名) CL-485 ; 架橋剤)

【0099】

A グループを、B グループ 100 部に対して A グループ 40 部の割合で B グループと混合した。得られた発泡体は、良好な性質を有したが、やや堅かった。

【0100】

(実施例 36)

A グループ及び B グループは実施例 35 と同じであるが、B グループには 5% の塩化メチレン及び 1% の抗酸化安定剤、Stabaxol (商品名) が添加された。A グループと B グループは、B グループ 100 部に対して A グループ 32 部の割合、及び B グループ 100 部に対して A グループ 36.5 部の割合で混合された。どちらも得られた発泡体は良好な、柔らかい発泡体であった。発泡剤としての塩化メチレンの添加は、水の引き出しなしで反応を大いに助け、それによって発泡体を柔らかに保った。

(実施例 37)

A グループは、改質MDI 及び改質pMDI の 50 / 50 混合物を含む。B グループは以下を含む：

【0101】

【表 28】

B グループ 400 g 大豆油
 400 g ポリウレアポリオール (石油系ポリオール)
 96 g 脂肪族アミンテトロール (架橋剤; アミン塩)
 60 g エチレンジリコール (架橋剤)
 6 g 前期触媒 (DABCO 33-LV (商品名) ;
 33% トリエチレンジアミン、及び
 67% ジプロピレンジリコール)
 3 g 後期触媒 (第三級アミン触媒)
 6 g 発泡触媒 (DABCO (商品名) BL-22)

【0102】

A グループは、B グループ 100 部に対して A グループ 50 部の割合で B グループと混合された。得られた発泡体は、良好な全般的性質を示す。

(実施例 38)

A グループは、重合体MDI、Mondur (商品名) MR Light を含む。B グループは次のものを含む：

【0103】

【表 29】

B グループ 50 g 大豆油
50 g スクロースポリオール (Bayer 4035)
10 g エチレングリコール (架橋剤)
2.5 g ジプロピレングリコール (架橋剤)
3.0 g 前期触媒
2.0 g 後期触媒 (第三級ブロックアミン触媒)

A グループと B グループとを次の割合で混合した：

| A グループ | B グループ |
|--------|--------|
| 50 | 100 |
| 70 | 100 |
| 80 | 100 |
| 90 | 100 |
| 100 | 100 |

【 0 1 0 4 】

各混合比で、極めて急速な反応で良好な全般的品質の高密度発泡体が得られた。

上記の記載は好ましい態様のみであると考えられる。本発明の修正は当業者及び本発明を実施者又は使用者に生ずるであろう。したがって、上記に示した実施態様は単に説明を目的とするもので均等論を含めて、特許法の原則に従って解釈されるとおり、以下のクレームに定義される、発明の範囲を限定する意図はないものである。