

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4081449号  
(P4081449)

(45) 発行日 平成20年4月23日 (2008. 4. 23)

(24) 登録日 平成20年2月15日 (2008. 2. 15)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 G 18/22 (2006. 01)

C O 8 G 18/22

C O 8 G 101/00 (2006. 01)

C O 8 G 101:00

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2004-19319 (P2004-19319)  
 (22) 出願日 平成16年1月28日 (2004. 1. 28)  
 (65) 公開番号 特開2004-231962 (P2004-231962A)  
 (43) 公開日 平成16年8月19日 (2004. 8. 19)  
 審査請求日 平成16年8月30日 (2004. 8. 30)  
 (31) 優先権主張番号 10/353642  
 (32) 優先日 平成15年1月29日 (2003. 1. 29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591035368  
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ  
 インコーポレイテッド  
 AIR PRODUCTS AND CH  
 EMICALS INCORPORATE  
 D  
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ  
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード  
 7201  
 7201 Hamilton Boule  
 vard, Allentown, Pe  
 nnsylvania 18195-15  
 01, USA  
 (74) 代理人 100091731  
 弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質、半硬質および硬質ポリウレタンフォームを製造するための低酸性の有機金属触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ポリイソシアネート、有機金属触媒、ポリオールおよび発泡剤からなる反応混合物の触媒反応によって生成される軟質ポリウレタンフォームであって、この有機金属触媒が34%より少ない遊離酸を有するビスマスカルボキシレートまたはビスマススルホネートであることを特徴とする、上記ポリウレタンフォーム。

【請求項 2】

有機金属触媒がビスマスカルボキシレートである、請求項 1 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 3】

芳香族ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネートおよびトルエンジイソシアネートからなる群から選択される、請求項 2 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 4】

反応混合物中で使用されるビスマスカルボキシレートがポリオール100重量部あたり0.05～5重量部の量である、請求項 1 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 5】

カルボキシレートがC<sub>5</sub>～C<sub>15</sub>の脂肪族カルボン酸から誘導される、請求項 1 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 6】

カルボン酸が2-エチルヘキサン酸およびネオデカン酸からなる群から選択される、請

10

20

求項 5 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 7】

第 3 級アミン触媒が反応混合物中に含まれている、請求項 6 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 8】

第 3 級アミン触媒に対するビスマスカルボキシレートの方が重量基準で 1 : 10 ~ 10 : 1 である、請求項 7 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 9】

第 3 級アミンがトリエチレンジアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、2 - ジメチルアミノエチル尿素; N, N - ビス(2 - ジメチルアミノエチル)尿素; N, N - ビス(2 - ジメチルアミノエチル)尿素; 3 - ジメチル - アミノプロピル尿素; N, N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)尿素; 1 - (N - メチル - 3 - ピロリジノ)メチル尿素; 1, 3 - ビス(N - メチル - 3 - ピロリジノ) - メチル尿素; 3 - ピペリジノプロピル尿素; N, N - ビス(3 - ピペリジノプロピル)尿素; 3 - モルホリノ - プロピル尿素; N, N - ビス(3 - モルホリノプロピル)尿素; 2 - ピペリジノエチル尿素; N, N - ビス(2 - ピペリジノエチル)尿素; 2 - モルホリノエチル尿素; および N, N - ビス(2 - モルホリノエチル)尿素からなる群から選択される、請求項 8 に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 10】

芳香族ポリイソシアネート、有機金属触媒、ポリオールおよび発泡剤からなる反応混合物の触媒反応によって、軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、34%より少ない遊離酸を有するビスマスカルボキシレートまたはビスマススルホネートを有機金属触媒として使用することを特徴とする上記の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

様々な発泡添加剤の存在でポリイソシアネートをポリオールと触媒反応させることにより製造されるポリウレタンフォームは広く知られており、また自動車産業そしてまた住宅産業および他の産業のための部品および機器を製作する際に使用される。このような発泡添加剤は、反応発熱の結果蒸発するクロロフルオロカーボン(CFC)発泡剤である。CFC が成層圏内のオゾンを消尽するものであるという発見の結果、CFC の使用を削減する法令が生まれた。水とポリイソシアネートとの反応で生成されるCO<sub>2</sub>によって発泡が実施される、水で膨張されたフォームの製造は従ってますます重要になっている。

【0002】

硬質ポリウレタンフォームの製造は、周知の技術であり、またこのフォームはそれ自体産業上および商業上様々な種類の応用を有する。硬質ポリウレタンフォームは、包装材料、浮遊材料および各種の構造部材として使用されてきた。硬質ポリウレタンフォームは、あらゆる断熱材のうちで最小の熱伝導度の格付けを有する 1 つであり、このため、効率的な熱保持が、あるいは別に、冷凍されたまたは凍結された環境の維持が可能になる。断熱性の硬質ポリウレタンフォームは、有用な多くの器具へと鋳込まれることができる。フォームは様々な厚さのシートへと成形されそして屋根材の間または床材の中に置かれることができる。フォームは断熱性のパイプおよびダクトにおいて有用な輪郭成形品へと成形されることもできる。硬質ポリウレタンフォームは噴霧発泡技術によって多くの基材に施されることもできる。噴霧によるフォームの施用は、倉庫、学校および事務所のような場所で特に重要であり、加熱および冷却に関する所望の断熱要求を満足する。商業的に製造される事実上すべてのポリウレタンフォームは、少なくとも 1 つの触媒の助けをかりて製造される。触媒は、イソシアネートとイソシアネート - 反応性化合物との間の反応を促進を助ける化合物である。硬質ポリウレタンフォームの生成で典型的に利用される触媒の種類は、応用に従って異なるであろう。発泡反応(CO<sub>2</sub>を生成する水とイソシアネートとの反応)、ゲル化反応(ポリオールとイソシアネートとの反応)または三量体化反応(イ

ソシアヌレートを生成するイソシアネートの重合)のいずれかを選択的に促進する能力は、触媒を適切に選択する際の重要な考慮事項である。

【0003】

触媒が発泡反応を著しく促進する場合、 $\text{CO}_2$ の多くは、イソシアネートとポリオールとの反応が十分に生起する前に発生し、そして $\text{CO}_2$ は処方物から泡立って出て、品質および物理的特性が劣るフォームが生じるであろう。対照的に触媒がゲル化反応をあまり強力に促進するなら、 $\text{CO}_2$ のかなりの部分は、重合が顕著な程度に起きた後に発生するであろう。このフォームは、高密度、壊れたまたは精細さが劣るセル、および/または他の好ましくない性質を典型的な特徴とするであろう。最後に、イソシアヌレート(三量体)の生成を希望する応用では、反応の初期に触媒が十分な熱を発生しない場合、生成される三量体の量は少ないであろう。この場合は破碎性、劣悪な寸法安定性および劣悪な耐火特性を特徴とする、品質が劣るフォームがやはり生成されるであろう。

10

【0004】

以下の特許および文献はポリウレタン産業での技術を代表する。

U.S. 4,200,699には、触媒として有効な量のアンチモニーカルボキシレート、カリウムカルボキシレート、および亜鉛カルボキシレートを第3級アミンまたは錫化合物と組み合わせて使用することによる硬質ポリウレタンフォームの生成が開示されている。

【0005】

U.S. 5,342,859には、不燃性のアミドをつくることによりポリウレタンフォームの火災抑制性を改善するのを助けるために、過剰のカルボン酸例えば2-エチル-ヘキサン酸の存在でアルカリ金属触媒を使用することが開示されている。この使用は、ポリウレタンの生成の際の水の含有率を低下するのを助けることができる。

20

【0006】

U.S. 6,107,355には、ポリウレタンフォームを生成するためにモノカルボン酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を使用することが開示されている。金属塩とともに第3級アミンからなる共触媒が使用されてよい。

【0007】

U.S. 4,256,848には、固体状の、非セル状の、ならびに硬質および軟質のフォーム状のウレタンを含めたポリウレタンを製造するための触媒として、有機酸の2価の一水銀塩およびイオン化可能なモノ-有機-水銀カルボキシレートからなる組み合わせの使用が開示されている。

30

【0008】

U.S. 4,256,847には、有機ポリイソシアネート、有機ポリオール、発泡剤、および触媒からなる硬質ポリウレタンフォームを製造する方法が開示されている。ポリウレタンの生成を触媒するのに好適な触媒は、カルボン酸の亜鉛塩またはリチウム塩からなる。

【0009】

U.S. 6,242,555には、ミクロセル状または非セル状の、イソホロンジイソシアネートをベースとする、耐光性のエラストマーポリウレタンフォームの成形物を製造するための触媒の種類として、有機ビスマス、有機錫および有機酸鉛のカルボキシレートを使用することが開示されている。遊離の酸を60%より少なく、好ましくは25%より少なくそして最も好ましくは10%より少なく含む有機ビスマスカルボキシレートが開示されている。

40

【0010】

Arenivar, J. D., Bismuth Carboxylates for Polyurethane Catalysts., Polyurethanes, 89, Proceedings of the SPI 32<sup>nd</sup> Annual Technical/Marketing Conference, Oct. 1-4, 1989, pp 623-627 には、ポリウレタンエラストマーのためのビスマスカルボキシレートの使用および添加された酸の効果が開示されている。触媒物質として1~4当量の酸の存在下でのビスマスオクトエートおよびビスマスネオデカノエートが開示された。

50

## 【 0 0 1 1 】

有機金属触媒は、商業的な多くのコーティング、接着剤、密封剤、およびエラストマー（C・A・S・E）への応用に受け入れられているが、ウレタンをベースとする軟質または半硬質のフォーム中でのこの使用は限定されている。第3級アミンは現在、産業上標準的なポリウレタンフォーム触媒であるが、このアミンの際立った臭いおよび揮発性から、産業界では代替触媒の探索へと向かっている。

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 2 】

本発明は芳香族ポリイソシアネート、有機触媒、ポリオールおよび発泡剤からなる反応混合物の触媒反応によって生成される軟質の、半硬質のおよび硬質フォームでの改良に関する。この改良は、遊離酸を34%より少なく含む有機金属触媒としてのビスマスカルボキシレートまたはビスマススルホネートにある。触媒としてのビスマスカルボキシレートまたはビスマススルホネートの使用によっていくつかの利点が達せられることができ、またこれには以下がある。

## 【 0 0 1 3 】

優れた品質を有する、軟質の、半硬質のおよび硬質フォームを生成する能力；

熱伝導度の値が優れて低いフォームを生成する能力；

臭気の本質的にないフォームを生成する能力および

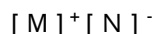
セルの寸法を減少しそして断熱特性（k-係数値）を改善する能力。

## 【 0 0 1 4 】

1立法フィートあたり（pcf）1～5ポンドの密度を有する低密度の軟質の、半硬質のおよび硬質フォームは、セルの構造が閉じている高度に架橋されたポリマーである。このポリマー基質中のセルは各々、切れ目のないセル壁を大きな百分率で保持し、従ってこれらのセルを出入りするガスの拡散は極めて困難である。これらのセルには、CFC（クロロフルオロカーボン）、HCFC（ヒドロクロロフルオロカーボン）HFC（ヒドロフルオロカーボン）、炭化水素または他の補助的な発泡剤が通常含まれる。この発泡剤は、空気より顕著に小さい熱伝導度を有する傾向があるので、セルが閉じているこの硬質フォームは、競合する他の断熱性材料より傾向小さい熱伝導度を有する。

## 【 0 0 1 5 】

この技術をさらに最適にする試みにおいて、慣用の発泡剤としての水、CFC、HCFC、HFC、または炭化水素によって処方される硬質ポリウレタンフォームのセル寸法およびk-係数（熱力学的特性の尺度 - 小さいほど良い）を、単独でまたは第3級アミン触媒と一緒にかなり減少することができる、ビスマスをベースとする1群の触媒が同定されている。この1群の有機金属化合物は一般的な構造：



（式中、 $[M]^+$ は、3価金属陽イオンのビスマス（Bi）に相当し、また $[N]^-$ は任意のカルボン酸またはスルホン酸の陰イオンに相当する）

を有する。この触媒は、芳香族イソシアネート官能性化合物、つまりMDI、TDIおよび水素を含む活性化合物例えばポリオール、およびアミンまたは水との間の反応、殊に、ポリオールヒドロキシルとイソシアネートとのウレタン（ゲル化）反応および水とイソシアネートとの発泡反応および/またはポリイソシアヌレートを生じるイソシアネート官能基の三量体化を、単独でのまたは第3級アミンまたは他の有機金属化合物と一緒に促進するために使用できる。

## 【 0 0 1 6 】

ビスマスのカルボキシレートおよびスルホネートの例には、 $C_5 \sim C_{15}$ の脂肪族酸特に2-エチルヘキサン酸（オクトエート）およびネオデカン酸が含まれる。スルホネートの例には、p-トルエンスルホネートのような芳香族スルホネートおよびメタンスルホネートおよびトリフルオロメタンスルホネートのような脂肪族スルホネートがある。

## 【 0 0 1 7 】

ビスマスのカルボキシレートおよびスルホネートと利用することができる第3級アミンの例には、既存の硬質ポリウレタンフォーム処方物が現在有するフォーム加工特性（例えば反応性プロフィール、線速度、鋳型温度）にマイナスの影響を与えずに、物理的特性が強化された軟質のおよび硬質フォームを製造するための、ジアザビスクロオクタン（トリエチレンジアミン）、キヌクリジンおよび置換キヌクリジン；置換ピロリジジンおよび置換ピロリジン；ビスジメチルアミノエチルエーテル、ペンタメチルジエチレントリアミン、より高級な過メチル化ポリアミン、分枝ポリアミン、2 - [ N - (ジメチルアミノエトキシエチル) - N - メチルアミノ ] エタノール、アルコキシル化ポリアミン、イミダゾール - ホウ素組成物、およびアミノプロピルビス（アミノエチル）エーテル組成物がある。

【0018】

10

ビスマスのカルボキシレートおよびスルホネートとともに使用するのに好適な他の第3級アミンには、モノ - 尿素およびビス - 尿素、例えば2 - ジメチルアミノエチル尿素；N, N - ビス（2 - ジメチルアミノエチル）尿素；N, N - ビス（2 - ジメチルアミノエチル）尿素；3 - ジメチル - アミノプロピル尿素；N, N - ビス（3 - ジメチルアミノプロピル）尿素；N, N - ビス（3 - ジメチルアミノ - プロピル）尿素；1 - (N - メチル - 3 - ピロリジノ)メチル尿素；1, 3 - ビス（N - メチル - 3 - ピロリジノ） - メチル尿素；3 - ピペリジノプロピル尿素；N, N - ビス（3 - ピペリジノプロピル）尿素；3 - モルホリノ - プロピル尿素；N, N - ビス（3 - モルホリノプロピル）尿素；2 - ピペリジノエチル尿素；N, N - ビス（2 - ピペリジノエチル）尿素；2 - モルホリノエチル尿素；およびN, N - ビス（2 - モルホリノエチル）尿素がある。

20

【0019】

ポリウレタンを生成するために使用されるビスマス触媒の水準はポリオール100重量部あたり0.05 ~ 5部（pphp）、好ましくは0.2 ~ 3pphp（重量基準）の範囲にあるであろう。

【0020】

ビスマス触媒とアミンとの2つが組み合わせて使用される場合、アミンの水準は、0.055pphpからであり、第3級アミンに対するビスマス触媒の比は大体1 : 10 ~ 10 : 1（重量基準）の範囲にあるであろう。

【0021】

これらの軟質の、半硬質のおよび硬質ポリウレタンフォームの処方物は、例えば、NC O含有百分率が典型的に20 ~ 50の範囲にあるフェニルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（TDI）および4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を含めて技術上周知の好適な任意の芳香族ポリイソシアネートを使用して調製される。好適な混合物には、個別的なまたは市販で入手できる混合物として一緒になった2, 4 - および2, 6 - TDIがある。好適な他のイソシアネートは、『粗MDI』として普通に知られているジイソシアネートの混合物であり、これは4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートを他の異性体および類似するより高級なポリイソシアネートとともに含有する。やはり好適なのは、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとの部分的に予め反応された混合物からなるこれらのポリイソシアネートの『プレポリマー』である。

30

40

【0022】

ポリウレタン処方物の成分として好適なポリオールの例は、ポリアルキレンエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールである。ポリアルキレンエーテルポリオールには、ポリ（エチレンオキサイド）のおよびポリ（プロピレンオキサイド）のポリマーのようなポリ（アルキレンオキサイド）ポリマー、および、ジオールおよびトリオールを含めての多水酸基化合物、例えば特にエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、および類似の低分子量のポリオールから誘導される末端ヒドロキシル基を有するポリマーおよびコポリマーがある。これらの

50

ポリエーテルポリオール誘導体は、スクロース（蔗糖）、グリセロール、グリセリン、脂肪族および芳香族のアミン、プロピレングリコール、マンニツヒ塩基、および／またはソルビトールの個々のものまたは組み合わせから重合開始されたものであってよい。これらの物質のOH#の典型的な値は23～800の範囲にあってよい。

#### 【0023】

本発明を実施する際、単一の高分子量のポリエーテルポリオールが使用されてよい。2官能性および3官能性の物質および／または分子量の異なるまたは化学組成が異なる物質の混合物のような高分子量ポリエーテルポリオールの混合物もまた使用されてよい。

#### 【0024】

有用なポリエステルポリオールには、ジカルボン酸を過剰のジオールと、例えばアジピン酸をエチレングリコールまたはブタンジオールと反応させ、またはアンハイドライド（無水物）を過剰のジオールと、例えばフタルアンハイドライド（無水フタル酸）をジエチレングリコールと反応させ、またはラク톤を過剰のジオールと、例えばカプロラク톤をプロピレングリコールと反応させることにより製造されるものがある。この物質のヒドロキシル価（OH#）の典型的な値は160～490の範囲にあるであろう。

#### 【0025】

ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールそしてこれらの組み合わせに加えて、主バッチ、または予備混合組成物はしばしばポリマーポリオールを含有する。ポリウレタンフォーム中には、フォームの変形への抵抗性を増大する、つまりフォームの荷重支持特性を増大するために、ポリマーポリオールが使用される。荷重支持性を改善するために、異なる2種類のポリマーポリオールが現在使用されている。グラフトポリオールであるとされる第1の種類は、トリオールであり、この中でビニルモノマーがグラフト共重合される。スチレンおよびアクリロニトリルは通常選択されるモノマーである。第2の種類であるポリ尿素で変性されたポリオールは、ジアミンおよびTDIの反応によって生成されるポリ尿素分散体を含むポリオールである。TDIは過剰に使用されるので、TDIのいくらかが、ポリオールおよびポリ尿素の双方と反応するであろう。この第2の種類のポリマーポリオールには、ポリオール中でのTDIおよびアルカノールアミンのその場での重合によって生成されるPIPAと称される変異体がある。荷重支持に対する要求に応じて、ポリマーポリオールは主バッチのポリオール部分の20～80%を占めるであろう。

#### 【0026】

フォーム処方物を製造する際に、水、メチレンクロライド、トリクロロフルオロメタンおよびペンタフルオロプロパンのようなハイドロクロロフルオロカーボン；炭化水素、液体炭酸ガスなどのような発泡剤が使用されることができる。

#### 【0027】

シリコーンのような安定剤；エチレングリコールおよびブタンジオールのような鎖延長剤；およびジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミンおよびトリプロパノールアミンのような架橋剤が場合によってはフォーム処方物中に使用される。

#### 【0028】

有機金属触媒、本発明の組成物を含有し、0.5～5.0ポンド／立方フット（8.0～80.2kg/m<sup>3</sup>）の密度を有する一般の硬質ポリウレタンフォーム処方物は、重量部（pbw）単位で以下の成分を含有するであろう。

硬質フォーム処方物	重量部（pphp）
ポリオール	100
シリコーン界面活性剤	1 - 4
発泡剤	2 - 35
触媒	0.01 - 10
共触媒	0.01 - 10
水	0 - 5

イソシアネート指数

70 - 300

## 【0029】

本発明のビスマスカルボキシレート触媒組成物のような触媒を含有し、1～3ポンド/立方フット(16～48kg/m<sup>3</sup>)の密度(例えば自動車のシート)を有する一般の軟質のポリウレタンフォーム処方物は、重量部(pphp)単位で以下の成分を含有するであろう。

軟質フォーム	重量部(pphp)
慣用のポリオール (分子量～5000のトリオール)	20 - 100
コポリマーポリオール	60 - 0
シリコーン界面活性剤	1 - 2.5
発泡剤	2 - 4.5
架橋剤	0.5 - 3
触媒	0.1 - 10
イソシアネート指数	70 - 115

10

## 【0030】

慣用のポリオールおよびポリマーポリオールという用語は、成形された軟質フォームを処方するためにベースポリオールとして使用されるポリオールをさすことにする。これは、スチレンアクリロニトリル(SAN)を使用した、グラフトのボイドである。コポリマーは、慣用のまたはベースのポリオール上にグラフトされたSANを有するコポリマーである。これは系内に荷重を蓄積するのに役立つ。

20

以下の実施例は、本発明の様々な態様を説明するために示すものであり、限定するものと決して解されるべきでない。

## [参考製造例1]

## 【0031】

硬質フォームの生成でのビスマスオクトエートまたはビスマスネオデカノエートと第3級アミン触媒との比較

以下に示すHCF C 141b機器用フォームに応用するための処方物を使用して、慣用のポリウレタンフォームを製造した。

成分	重量部(pphp)
ポリオール配合物	100.0
水	2.0
HCF C 141b	37.0
触媒	さまざま
DC5700	3.0
ポリマーMDI	指数140

30

## 【0032】

ポリオール配合物 - Dow Chemicalによって製造される慣用の特許ポリオール配合物。

Forane(登録商標)141b - Elf Atochemによって市販されている慣用の補助的HCF C発泡剤。

40

触媒 - 表1参照。

DABCO(登録商標)DC5700 - Air Products and Chemicals, Inc.によって市販されている慣用のシリコーン界面活性剤。

ポリマーMDI - Dow Chemicalによって市販されている慣用のポリマージフェニルメタンジイソシアネート(MDI)。

## 【0033】

通入量25～30ポンド/分であるCannon Type A - 40/20高圧機械を使用して、上記した処方物に対して機械スケールの試験を完全に行った。ポリオール、水、HCF C 141b、界面活性剤および触媒を、樹脂のデイトンク内に装入しそして攪

50

拌した。ポリマーMDIをイソシアネートのデイトンク内に装入した。実験を通じてヘッドの圧力を一定に保つために両タンクを次に窒素で加圧した。ポリマーMDIを85°Fに保持し、一方樹脂を80°Fに一定に保持した。実験を通じて、イソシアネート側および樹脂側の注入圧力をともに2000psiに保った。フォームを120°Fの定温のLantzenパネル鋳型(200cm×20cm×5cm)内に装入した。流量および後続くフォームの全体的な最終密度を計測するために、フォームをLantzenパネル内を垂直に流動させた。充満重量を最小にすることに加えて、物理的試験(K-係数およびセル寸法の平均値)のために様々な過充填フォームをつくった。第3級アミン触媒(PC5+PC41)に対するビスマストリス2-エチルヘキサン酸(ビスマスオクトエート)に対するビスマストリスネオデカン酸(ビスマスNDA)を、様々な使用水準で比較したが、反応性プロフィール(クリーム、ストリングゲルおよび不粘着である時間)をすべて類似に保った。

10

## 【0034】

表1は、触媒PC5+PC41、ビスマスオクトエート、ビスマスネオデカノエートを使用して得られる最終のフォームの物理的特性を示す。すべての場合、自由膨張注入をモニターすることによりフォームの反応性を合わせた。これによって、クリーム、ストリングゲルおよび不粘着の時間の測定を容易にすることができた。この時、自由膨張密度もまた測定した。試験したフォームは標準的なASTM規格の、セル閉鎖百分率 - ASTM D 2856、寸法安定性 - ASTM D 2156、K-係数 - ASTM C 177、圧縮強度 - ASTM D 1621に合格した。セル寸法は、Nikon SMZ-2T顕微鏡に装着したHitachi半導体カラービデオカメラの助けをかりて測定した。硬質試料を幅0.25インチまで切り出しそして60×の倍率で解析した。

20

## 【0035】



【表 1】

表 1

触媒	参考例 1	参考例 2	参考例 3
	PC 5: PC 41 アミン	ビスマス オクトエート	ビスマス NDA
使用水準 (ポリオール100重量部 あたりの重量部 (pphp))	1.2:1.0	1.5	1.65
加工条件			
イソシアネート温度 (°F)	85	85	85
樹脂温度 (°F)	80	80	80
注入圧力 (イソシアネート=樹脂, psi)	2000	2000	2000
鋳型温度 (°F)	120	120	120
鋳型から取り出すまでの時間 (分)	3.0	3.0	3.0
反応性			
クリーム	3.0	8.0	7.0
ストリングゲル	27.0	32.0	35.0
不粘着	44.0	45.0	44.0
最少充填密度 (pcf)	1.87	1.85	1.88
24時間K-係数 (BTU・インチ/平方フィート・時間・°F)			
密度 = 2.0	0.132	0.123	0.123
密度 = 2.1	0.131	0.121	0.125
平均セル寸法 (ミクロン)	330	250	220
閉鎖セル百分率	82	87	86

## 【0036】

DABCO (登録商標) Polycat - 慣用の第3級アミン、つまり Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されているトリス (ジメチルアミノプロピル) トリアジン触媒。

DABCO Polycat 5 - 慣用の第3級アミン触媒、つまり Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されている (ペンタメチルジエチレントリアミン)。

ビスマスオクトエート - Shepherd Chemical Company によって供給される。

ビスマスネオデカノエート - Shepherd Chemical Company によって供給される。

## 【 0 0 3 7 】

表 1 のデータは、標準的な第 3 級アミン触媒（例えば、P C 5 および P C 4 1）の代わりにビスマスオクトエートまたはビスマスネオデカノエートのいずれかを使用することにより、得られるフォームのセル寸法および k - 係数の双方に、現行の加工条件のマイナスの影響を与えずに、プラスの影響を与えることができるのを示す。K 係数の 0 . 0 0 3 またはそれ以上の差は、統計的に有意であると考えられ、従って、ビスマスの結果は、P C 5 / P C 4 1 アミンの対照試験に比べて実質的に改善している。加えて、データは金属カルボキシレートを使用すると不粘着の時間し影響することなくクリーム時間を長くすることができるのを実証する。このことは、改善された流動特性および鑄型へのより良い充満に効果的につながる。ビスマスオクトエートまたはビスマスネオデカノエートを使用すると、類似する最小の充満密度において、第 3 級アミンの反応性に肩をならべる反応性が生まれ、セル寸法の顕著な減少という追加的な利益を伴う。

10

## [ 参考製造例 2 ]

## 【 0 0 3 8 】

触媒（P C 5 / P C 4 1 対ビスマスネオデカノエート）の効果

使用水準を変化するが反応プロフィール（クリーム、ストリングゲルおよび不粘着）を類似に保ちつつ、触媒の効果（P C 5 + P C 4 1 対ビスマス N D A）を知る目的ために、下記に示す処方物を使用して慣用の（硬質）噴霧ポリウレタンフォームをつくった。

成分	重量部 ( p p h p )
ポリオール配合物	1 0 0 . 0
水	0 . 4 0
H C F C 1 4 1 b	2 1 . 0
触媒	0 . 1 - 1 . 0
D C 1 9 3	2 . 0
ポリマー M D I	指数 1 9 0

20

## 【 0 0 3 9 】

ポリオール配合物 - D o w C h e m i c a l C o r p o r a t i o n によって市販されている慣用のポリオール配合物。

F o r a n e ( 登録商標 ) 1 4 1 b - E l f A t o c h e m によって市販されている慣用の補助的な H C F C 発泡剤。

30

触媒 - 表 2 参照。

D A B C O ( 登録商標 ) D C 1 9 3 - A i r P r o d u c t s a n d C h e m i c a l s , によって市販されている慣用のシリコン界面活性剤。

ポリマー M D I - D o w によって市販されている慣用のポリマー M D I。

## 【 0 0 4 0 】

通入量 1 0 ~ 2 0 ポンド / 分である G u s m e r V H 3 0 0 0 高圧比率可変噴霧機を使用して、上記した処方物に対して機械スケールの試験を完全に行った。ポリオール、水、H C F C 1 4 1 b、界面活性剤および触媒を、樹脂のデイトンク内に装入しそして攪拌した。ポリマー M D I をイソシアネートのデイトンク内に装入した。実験を通じてヘッドの圧力を一定に保つために両タンクを次に窒素で加圧した。イソシアネート側および樹脂側の注入圧力をともに 1 0 0 0 p s i に保ち、そして # 1 モジュール（直径 = 0 . 1 2 5 インチ）および 7 0 チップ円形噴霧パターン（基材上 2 4 インチでのパターン直径 = 1 2 インチ）を有する G u s m e r M o d e l G X - 7 噴霧ガン装置によって噴霧した。イソシアネートおよび樹脂のホース加熱器を 8 0 ° F に保った。温度および湿度が制御される噴霧ブース内に噴霧することにより噴霧環境および基材のための雰囲気の状態を 7 5 ° F および相対湿度 5 0 % に保持した。得られるポリウレタンフォームを、噴霧ブース内で条件調製されている標準的なボール紙に噴霧した。

40

## 【 0 0 4 1 】

表 2 は、P C 5 + P C 4 1 およびビスマス N D A の触媒を使用して得た最終的なフォームの物理的特性を示す。すべての場合、手動混合される自由膨張注入をモニターすること

50

によりフォームの反応性を合わせた。これによって、クリーム、ストリングゲルおよび不粘着の時間の測定を容易にすることができた。この時、自由膨張密度もまた測定した。試験したフォームは標準的なASTM規格の、セル閉鎖百分率 - ASTM D 2856、寸法安定性 - ASTM D 2156、K - 係数 - ASTM C 177、圧縮強度 - ASTM D 1621に合格した。セル寸法は、Nikon SMZ - 2T顕微鏡に装着したHitachi半導体カラービデオカメラの助けをかりて測定した。硬質試料を幅0.25インチまで切り出しそして60×の倍率で解析した。

【0042】

【表2】

表 2

触媒	参考例 4	参考例 5
	PC5:/ DMEA	ビスマスネオデカノエート
使用水準 (pphp)	0.8:/ 3.0	1.2
反応性		
クリーム	4.0	6.0
ストリングゲル	11.0	13.0
不粘着	17.0	16.0
24時間K-係数 (BTU・インチ/平方フィート・時間・°F)	0.133	0.125
密度 (pcf)	2.47	2.42
平均セル寸法(ミクロン)	235	217

【0043】

DABCO (登録商標) DMEA - Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されている慣用の第3級アミン触媒、つまりジメチルエタノールアミン。

DABCO Polycat 5 - Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されている慣用の第3級アミン触媒。

ビスマスNDA - Shepherd Chemical Companyによって供給される。

【0044】

表2のデータは標準的なアミン触媒(例えばPC5およびジメチルエタノールアミン(DMEA))の代わりにビスマスネオデカノエートを使用することの有効性を例証する。反応プロフィールは多少とも不変のままであったが、ビスマス触媒は得られるフォームの平均セル寸法およびk - 係数の双方にプラスの影響を与えた。K係数の0.003またはそれ以上の差は、統計的に有意であると考えられ、従って、ビスマスの結果は、第3級アミンの対照試験に比べて実質的に改善している。

[製造例1]

【0045】

有機金属ビスマスで触媒されるポリウレタン軟質フォーム中の酸の効果

本製造例では、様々な触媒パッケージを置き換えながら慣用の方法でポリウレタンフォームをつくった。この実験では、ビスマストリス2 - エチルヘキサン酸(ビスマスオクトエート)が、品質の良好な軟質のポリウレタンフォームを触媒しそして生成する能力に対する過剰の2 - エチルヘキサン酸(2 EHA)の効果を評価した。この実験を通じて条

件、つまり出発物質および触媒部位（ビスマスのモル数）を一定に保った。

#### 【0046】

密度1.9～2.0 pcfの所望の成形された軟質フォームを製造するために慣用の手動混合技術を使用した。表3は、いろいろな種類の触媒を使用して得た物理的特性を示す。対照用の触媒パッケージは、工業的標準のアミンパッケージのDabco 33LVおよびDabco BL 11からなった。市販の触媒（Bicat H、Bi18重量%、遊離酸35重量%）に対する過剰な遊離酸の効果を比較するために、酸の少ないビスマス触媒と対照した。

#### 【0047】

すべての触媒はCATALYST 1（Bi28.2重量%、遊離酸9重量%）をベースとした濃度の増大する2-EHAによって希釈された。フォームは、160°Fの加熱された試験ブロック鋳型内で製造した。所望の反応性およびフォーム性能の基準を確定するためにDabco 33LVおよびBL 11の触媒パッケージを使用した。次に、遊離酸最少のビスマスオクトエートであるCATALYST 1、およびPolycat 77を、フォームの反応性が合うまで濃度を变化させて試験した。この合致は、反応を計測しそして硬化の程度に関するある指標を与える押し出し時間をモニターすることにより知った。Dabco 33LVおよびBL 11と同じ率で反応を触媒するのに必要なビスマス（一定量のPolycat 77を加えたもの）のモル濃度が一旦知れると、次にビスマス濃度を同等にしそして遊離酸濃度を变化させて、Polycat 77とともにすべてのビスマス触媒を試験した。試験したフォームは、ASTM D 3453～91に示されている標準的規格に合格した試験はASTM 呼称D 3574～95を用いて実施した。

#### 【0048】

重量部単位のポリウレタン処方物は以下のとおりであった。

成分	重量部 (pphp)
Pluracol E1509	75
E851	25
DC5164	0.2
DC5169	0.6
DEOA-LF	1.4
Dabco BL 11	表1参照
Dabco 33 LV	表1参照
触媒	表1参照
PC77	表1参照
水	4.07
TDI 80	指数100

#### 【0049】

Pluracol（登録商標）E1509 - ヒドロキシル価約35であるBASFの慣用のベストリオール。

E-851 - ヒドロキシル価28であるBayerのグラフトコポリマーポリオール。

DABCO（登録商標）DC-5164 - Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されているシリコン界面活性剤。DABCO DC-5169 - Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されているシリコン界面活性剤。

DABCO Polycat 77 - Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されている慣用の第3級アミン触媒、つまりペンタメチルジプロピレントリアミン。

DABCO BL 11 - Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されている慣用の第3級アミン触媒、つまりジプロピレングリコール中の70%のビス（ジメチルアミノエチル）エーテル。

DABCO 33 LV - Air Products and Chemicals, Inc. によって市販されている慣用のトリエチレンジアミン触媒。

BICAT H - ビスマスをベースとする市販の触媒 (ビスマスオクトエート、Bi 18 重量%)。

TDI 80 - 2, 4 - TDI 80 重量%および 2, 6 - TDI 20 重量%の混合物。

【0050】

【表3】

表 3

触媒／ 使用水準 (php)	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 3
	33LV / 0.32 BL 11 / 0.08	BICAT H / 1.56 PC 77 / 0.32	CAT 1 / 1.0 PC 77 / 0.32	CAT 3 / 1.15 PC77 / 0.32	CAT 5 / 1.25 PC77 / 0.32	CAT 6 / 1.3 PC77 / 0.32
添加したBi (モル) (10 <sup>-03</sup> )	0.0	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
遊離酸 (重量%)	0.0	45.0	9.0	24.0	34.0	39.0
鑄込み物の反応性						
押し出し時間 (秒)	46	49	48	48	48	49
ストリングゲル (秒)	63	143	65	66	77	139
密度 (pcf)	1.88	フォームが 崩壊	1.94	1.89	2.01	フォームが 崩壊
空気流量 (SCFM)	2.1		1.7	1.7	1.8	
圧縮硬化						
JWS (熱損失百分率)	27		34	34	38	
50% HACS (熱損失百分率)	32		30	30	32	
フォーム引裂きの 最大荷重 (N/m)	10		19	20	16	
25%でのIFD (ポンド重)	32		34	35	35	
65%でのIFD (ポンド重)	84		90	90	91	
25%への回復 (ポンド重)	26		27	27	27	
ボールの反発 (%)	53		53	55	52	

## 【 0 0 5 1 】

表 3 のデータは、受け入れ可能な軟質ポリウレタンフォームを触媒しそして生成する、金属カルボキシレート、この場合はビスマスオクトエートの能力に対して、過剰な遊離酸の存在がどのように悪影響を与えるかを明確に例証する。このデータから明らかなように、34 重量%を越える過剰の遊離 2 - E H A は、市販のビスマス触媒の B i c a t H および実験用の C A T A L Y S T 6 が、受け入れ可能なまたフォームの物理的特性について計測可能なフォームを生成しそこなったことの直接の原因であった。データは、物理的特性が維持されまたいくつかの場合は伝統的な第 3 級アミンをベースとする触媒系より僅かに改良されうることもまた例証する。

## 【 0 0 5 2 】

文献：Proc. SPI Annu. Tech/Mark. Conf. (1989), 32<sup>nd</sup> (Polyurethanes 89), 623-7, Bismuth Carboxylates for Polyurethane Catalysts 中に記載されているように、ポリウレタンエラストマーと対比した軟質のまたは硬質フォームの製造においては、ビスマスカルボキシルと組み合わせた低水準の酸は良好なフォームを生成する一方、高水準例えば 47 ~ 73 重量%の(ビスマスピバレート(ビスマストリス - トリメチル酢酸)の試料の性能が 1 ~ 3 当量過剰の遊離酸の存在で向上するという上記文献の主張に基づいて算出)遊離酸を使用すると、反応速度、およびエラストマーの物理的特性が改善することは興味深い。

## [ 製造例 2 ]

## 【 0 0 5 3 】

ポリウレタンフォームを製造する際のビスマストリスネオデカン酸に対するネオデカン酸 ( N d a ) の効果

本製造例では、様々な触媒パッケージを置き換えながら慣用の方法でポリウレタンフォームをつくった。この実験では、ビスマストリスネオデカン酸(ビスマス N D A )が、品質の良好な軟質のポリウレタンフォームを触媒しそして生成する能力に対する過剰のネオデカン酸 ( N D A ) の効果を評価した。重量部単位のポリウレタンフォーム処方物は以下の通りであった。

## 【 0 0 5 4 】

成分	重量部 ( p p h p )
P l u r a c o l E 1 5 0 9	7 5
E 8 5 1	2 5
D C 5 1 6 4	0 . 2
D C 5 1 6 9	0 . 6
D E O A - L F	1 . 4
D a b c o B L 1 1	0 . 0 8
触媒	表 2 参照
水	4 . 0 7
T D I	指数 1 0 0

## 【 0 0 5 5 】

所望の自由膨張フォームをつくるのに慣用の手動混合の技術を用いた。表 4 はいろいろな種類の触媒を用いて反応性プロフィールを示す。対照触媒パッケージは、D a b c o 33 L V および B L 1 1 からなった。過剰な遊離酸を伴う有機金属触媒の効果を比較するために、以下の実験用の触媒が S h e p e r d C h e m i c a l C o . から供給され、L B 2 1 7 4 - 2、- 3、- 4、- 5、- 7 および L B 2 3 0 4 - 2、- 3 を選定した。フォームは標準的な手動混合自由膨張法で製造した。所望の反応性およびフォーム性能の基準を確定するために D a b c o 33 L V および B L 1 1 の触媒パッケージを使用した。次に、遊離酸最少のビスマス N D A である触媒 L B 2 1 7 2 - 4 を、フォームの反応性が合うまで濃度を变化させて試験した。この実験を通じ D a b c o B L 1 1 を一定に保った。D a b c o 33 L V および B L 1 1 と同じ率で反応を触媒するのに必要なビスマスのモル濃度が一旦知れると、次にビスマス濃度を同等にしそして遊離酸濃度を

化させてすべてのビスマス触媒を試験した。

【 0 0 5 6 】

【 表 4 】

表 4

	比較例 4	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 5	比較例 6
触媒	Dabco 33LV 0.32 部	2174-2 2.0 部	2174-7 2.0 部	2174-5 2.0 部	2174-4 2.0 部	2174-3 2.0 部	2304-3 2.2 部	2304-2 2.5 部
Bi モル ( $10^{-3}$ )	0.00	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
遊離酸 (重量%)	0.0	3.1	13.8	22.7	28.9	31.9	34.7	44.3
反応性								
カップ1 (秒)	16	18	19	19	21	22	24	28
カップ2 (秒)	46	46	47	47	49	52	57	63
ストリン グゲル (秒)	68	71	71	71	73	74	フォームが 崩壊	フォームが 崩壊
完全膨張 (秒)	152	97	96	97	99	98		
完全膨張 (mm)	413	395	399	396	397	392		

【 0 0 5 7 】

D A B C O ( 登 録 商 標 ) 3 3 L V - A i r P r o d u c t s a n d C h e m i c a l s , I n c . に よ っ て 市 販 さ れ て い る 慣 用 の 第 3 級 ア ミ ン 触 媒

2 1 7 4 - 2 - S h e p e r d C h e m i c a l C o m p a n y に よ っ て 供 給 さ れ る 触 媒 ( ビ ス マ ス N D A 、 B i 2 0 . 2 重 量 % )

2 1 7 4 - 7 - S h e p e r d C h e m i c a l C o m p a n y に よ っ て 供 給 さ れ る 触 媒 ( ビ ス マ ス N D A 、 B i 2 0 . 0 重 量 % )

2 1 7 4 - 5 - S h e p e r d C h e m i c a l C o m p a n y に よ っ て 供 給 さ れ る 触 媒 ( ビ ス マ ス N D A 、 B i 2 0 . 0 重 量 % )

2 1 7 4 - 4 - S h e p e r d C h e m i c a l C o m p a n y に よ っ て 供 給 さ れ る 触 媒 ( ビ ス マ ス N D A 、 B i 1 9 . 9 重 量 % )

2 1 7 4 - 3 - S h e p e r d C h e m i c a l C o m p a n y に よ っ て 供 給 さ れ る 触 媒 ( ビ ス マ ス N D A 、 B i 2 0 . 0 重 量 % )

2 3 0 4 - 3 - S h e p e r d C h e m i c a l C o m p a n y に よ っ て 供 給 さ れ る 触 媒 ( ビ ス マ ス N D A 、 B i 1 8 . 4 重 量 % )

2 3 0 4 - 2 - S h e p e r d C h e m i c a l C o m p a n y に よ っ て 供 給 さ れ る 触 媒 ( ビ ス マ ス N D A 、 B i 1 6 . 1 重 量 % )

【 0 0 5 8 】

表 4 の デ ー タ は 、 受 け 入 れ 可 能 な 軟 質 ポ リ ウ レ タ ン フ ォ ー ム を 触 媒 し そ し て 生 成 す る 、 金 属 カ ル ボ キ シ レ ー ト 、 こ の 場 合 は ビ ス マ ス ネ オ デ カ ノ エ ー ト の 能 力 に 対 し て 、 過 剰 な 遊

離酸の存在が悪影響を与えうることを明確に例証する。この実験を通じて条件、つまり出発物質および触媒部位（ビスマスのモル数）を一定に保った。このデータから明らかなように、34.7重量%を越える過剰な遊離NDAは、ビスマス触媒、実験試料の2304-3および2304-2が、受け入れ可能な（崩壊していない）フォームを生成しそこなったことの直接の原因であった。

【0059】

最後に、共触媒（ゲル化および／または発泡）が、酸が少ないこれらの有機金属触媒と一緒に典型的に使用されるが、これらの製品は、所望とする特性／反応性の比率に応じて単独な触媒として使用されうることに留意すべきである。



---

フロントページの続き

(74)代理人 100127926

弁理士 結田 純次

(74)代理人 100105290

弁理士 三輪 昭次

(72)発明者 ピーター・チャールズ・ホール

アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 2 3 5 . リッチモンド . ティムバーズヒルロード 2 0 3 0 - P

(72)発明者 リーサ・アン・マーカンドゥー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 8 0 7 3 . ペンズバーグ . スクールハウスロード 1 5 0 8

(72)発明者 ジェイムズ・ダグラス・トバイアス

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 8 0 3 4 . センターヴァリー . リーズコート 4 8 2 8

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 0 1 2 4 1 ( J P , A )

特開平 0 4 - 0 6 5 4 1 7 ( J P , A )

特開平 0 2 - 2 6 9 7 2 6 ( J P , A )

特開平 0 9 - 1 7 6 5 7 0 ( J P , A )

特開平 0 2 - 2 8 3 7 1 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7

P L U S P A T ( Q W E B )