(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6215225号
(P6215225)

(45)発行日　平成29年10月18日(2017.10.18)　(24)登録日　平成29年9月29日(2017.9.29)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 283/00	(2006.01)	C08F	283/00	
C08G 18/63	(2006.01)	C08G	18/63	020
C08G 18/62	(2006.01)	C08G	18/62	016
C08G 18/50	(2006.01)	C08G	18/50	021
C08L 71/02	(2006.01)	C08L	71/02	

請求項の数 24　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-547361 (P2014-547361)
(86)(22)出願日　平成24年12月12日 (2012.12.12)
(65)公表番号　特表2015-501872 (P2015-501872A)
(43)公表日　平成27年1月19日 (2015.1.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/069081
(87)国際公開番号　WO2013/090325
(87)国際公開日　平成25年6月20日 (2013.6.20)
審査請求日　平成27年10月26日 (2015.10.26)
(31)優先権主張番号　13/327,879
(32)優先日　平成23年12月16日 (2011.12.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　503349707
バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
Ｂａｙｅｒ　ＭａｔｅｒｉａｌＳｃｉｅｎｃｅ　ＬＬＣ
アメリカ合衆国１５２０５－９７４１ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード１００番
(74)代理人　100091982
弁理士　永井　浩之
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100082991
弁理士　佐藤　泰和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリウレタンフォーム用ハイブリッドＰＨＤ／ＰＭＰＯポリオール

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の成分（Ａ）～（Ｃ）から、成分（Ｄ）と（Ｅ）の存在下で生成したラジカル重合生成物を含有する安定なハイブリッドポリマーポリオールであって：
（Ａ）（１）（ａ）ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体、および
（ｂ）１種以上のポリイソシアネート重付加ポリオール
から成る群から選択されるポリマー変性ポリオール１～１００重量％と、
（２）２～６の官能価および２０～５００のＯＨ価を有するポリオール０～９９重量％とを含有するベースポリオール成分（成分（Ａ）（１）および（Ａ）（２）の重量％の合計は成分（Ａ）の１００重量％を占める）；
（Ｂ）所望による、予備生成安定剤；および
（Ｃ）１種以上のエチレン性不飽和モノマー；
（Ｄ）ラジカル重合開始剤；および
（Ｅ）所望による、重合制御剤；
該ハイブリッドポリマーポリオールの固形分は２５～７０重量％の範囲であり、（ｉ）１重量％～６０重量％のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドまたはポリイソシアネート重付加生成物と、（ｉｉ）４０重量％～９９重量％の、エチレン性不飽和モノマー含有グラフトコポリマーとを含有し、（ｉ）および（ｉｉ）の重量％の合計は、ハイブリッドポリマーポリオールにおける固形分の１００重量％を占める、ハイブリッド

ポリマーポリオール。
【請求項２】
（Ａ）ベースポリオール成分が、
（１）（ａ）ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体、および
（ｂ）１種以上のポリイソシアネート重付加ポリオール
から成る群から選択されるポリマー変性ポリオール２～８０重量％と、
（２）２～４の官能価を有し、２５～３００のＯＨ価を有するポリオール２０～９８重量％とを含有する、
請求項１に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオール（成分（Ａ）（１）および（Ａ）（２）の重量％の合計は成分（Ａ）の１００重量％を占める）。
【請求項３】
（Ａ）（１）（ａ）ポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体が、（ｉ）少なくとも１種の有機ポリイソシアネートと、（ｉｉ）第一級および／または第二級アミノ基含有ジ－および／またはポリアミン、ヒドラジン、ヒドラジドおよびそれらの混合物から成る群から選択される１種以上のアミン官能性化合物との、（ｉｉｉ）ヒドロキシル基含有化合物中での反応生成物である、請求項１に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオール。
【請求項４】
（ｉ）有機ポリイソシアネートがトルエンジイソシアネートであり、（ｉｉ）アミン官能性化合物がヒドラジン水和物であり、（ｉｉｉ）ヒドロキシル基含有化合物が、約３の官能価および約３５のＯＨ価を有するポリエーテルポリオールであり、生成したポリヒドラゾジカルボンアミドポリオールが、約３の官能価と、約２８のＯＨ価を有する、請求項３に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオール。
【請求項５】
（Ｃ）１種以上のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、アクリロニトリルまたはそれらの混合物を含有する、請求項１に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオール。
【請求項６】
（Ｃ）エチレン性不飽和モノマーが、８０：２０～２０：８０の重合比でスチレンおよびアクリロニトリルの混合物を含有する、請求項５に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオール。
【請求項７】
ハイブリッドポリマーポリオールの固形分が２５～６５重量％の範囲であり、（ｉ）３～５５重量％のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドまたはポリイソシアネート重付加生成物と、（ｉｉ）４５～９７重量％のエチレン性不飽和モノマー含有グラフトコポリマーとを含有し、（ｉ）および（ｉｉ）の重量％の合計は、該ハイブリッドポリマーポリオールにおける固形分の１００重量％を占める、請求項１に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオール。
【請求項８】
連鎖移動剤をさらに含有する、請求項１に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオール。
【請求項９】
以下の成分（Ａ）～（Ｃ）を、成分（Ｄ）および（Ｅ）の存在下でラジカル重合することを含む、安定なハイブリッドポリマーポリオールの製造方法であって；
（Ｉ）ラジカル重合：
（Ａ）ベースポリオール成分であって；
（１）（ａ）ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体、および
（ｂ）１種以上のポリイソシアネート重付加ポリオール
から成る群から選択されるポリマー変性ポリオール１～１００重量％と、

（２）２～６の官能価および２０～５００のＯＨ価を有するポリオール０～９９重量％とを含有するベースポリオール成分（成分（Ａ）（１）および（Ａ）（２）の重量％の合計は成分（Ａ）の１００重量％を占める）；
（Ｂ）所望による、予備生成安定剤；および
（Ｃ）１種以上のエチレン性不飽和モノマー；
（Ｄ）ラジカル重合開始剤；および
（Ｅ）所望による、重合制御剤；
得られるハイブリッドポリマーポリオールは、２０～７０重量％の固形分を有し、（ｉ）１～６０重量％のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドまたはポリイソシアネート重付加生成物と、および（ｉｉ）４０重量％～９９重量％の、エチレン性不飽和モノマー含有グラフトコポリマーを含有し、（ｉ）および（ｉｉ）の重量％の合計はハイブリッドポリマーポリオールにおける固形分の１００重量％を占める、製造方法。
【請求項１０】
（Ａ）ベースポリオール成分が、
（１）（ａ）ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体、および
（ｂ）１種以上のポリイソシアネート重付加ポリオール
から成る群から選択されるポリマー変性ポリオール２～８０重量％と、
（２）２～４の官能価を有し、２５～３００のＯＨ価を有するポリオール２０～９８重量％とを含有する、請求項９に記載の製造方法（成分（Ａ）（１）および（Ａ）（２）の重量％の合計は成分（Ａ）の１００重量％を占める）。
【請求項１１】
（Ａ）（１）（ａ）ポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体が、（ｉ）少なくとも１種の有機ポリイソシアネートと、（ｉｉ）第一級および／または第二級アミノ基含有ジ－および／またはポリアミン、ヒドラジン、ヒドラジドおよびそれらの混合物から成る群から選択される１種以上のアミン官能性化合物との、（ｉｉｉ）ヒドロキシル基含有化合物中での反応生成物である、請求項９に記載の製造方法。
【請求項１２】
（ｉ）有機ポリイソシアネートがトルエンジイソシアネートであり、（ｉｉ）アミン官能性化合物がヒドラジン水和物であり、および（ｉｉｉ）ヒドロキシル基含有化合物が、約３の官能価および約３５のＯＨ価を有するポリエーテルポリオールであり、生成したポリヒドラゾジカルボンアミドポリオールが、約３の官能価と、約２８のＯＨ価を有する、請求項１１に記載の製造方法。
【請求項１３】
（Ｃ）１種以上のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、アクリロニトリルまたはそれらの混合物を含有する、請求項９に記載の製造方法。
【請求項１４】
（Ｃ）エチレン性不飽和モノマーが、８０：２０～２０：８０の重合比でスチレンおよびアクリロニトリルの混合物を含有する、請求項１３に記載の製造方法。
【請求項１５】
ハイブリッドポリマーポリオールの固形分が２５～６５重量％の範囲であり、（ｉ）３～５５重量％のポリ尿素および／またはポリヒドラゾジカルボンアミドまたはポリイソシアネート重付加生成物と、（ｉｉ）４５～９７重量％のエチレン性不飽和モノマー含有グラフトコポリマーとを含有し、（ｉ）および（ｉｉ）の重量％の合計はハイブリッドポリマーポリオールにおける固形分の１００重量％を占める、請求項９に記載の製造方法。
【請求項１６】
連鎖移動剤をさらに含有する、請求項９に記載の製造方法。
【請求項１７】
（Ｉ）ポリイソシアネート成分と、
（ＩＩ）請求項１に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオールを含有するイソシア

ネート反応性成分が、
（ＩＩＩ）発泡剤および
（ＩＶ）少なくとも１種の触媒の存在下で反応することを含む、ポリウレタンフォームの製造方法。
【請求項１８】
（ＩＩ）イソシアネート反応性成分が、（１）５～１００重量％のハイブリッドポリマーポリオールと、（２）０～９５重量％の、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオキシアルキレンポリオール、架橋剤、鎖延長剤およびそれらの混合物から成る群から選択される１種以上の常套のイソシアネート反応性成分を含有し、成分（１）および（２）の重量％の合計が成分（ＩＩ）の１００重量％を占める、請求項１７に記載の製造方法。
【請求項１９】
（ＩＩ）イソシアネート反応性成分が、（１）１０～７５重量％のハイブリッドポリマーポリオールと、（２）２５～７５重量％の、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオキシアルキレンポリオール、架橋剤、鎖延長剤およびそれらの混合物から成る群から選択される１種以上の常套のイソシアネート反応性成分を含有し、成分（１）および（２）の重量％の合計が成分（ＩＩ）の１００重量％を占める、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
（Ｖ）少なくとも１種のシリコーン界面活性剤が反応することをさらに含む、請求項１７に記載の製造方法。
【請求項２１】
（Ｉ）ポリイソシアネート成分と、
（ＩＩ）請求項１に記載の安定なハイブリッドポリマーポリオールを含有するイソシアネート反応性成分との
（ＩＩＩ）発泡剤および
（ＩＶ）少なくとも１種の触媒
の存在下における反応生成物を含有するポリウレタンフォーム。
【請求項２２】
（ＩＩ）イソシアネート反応性成分が、（１）５～１００重量％のハイブリッドポリマーポリオールと、（２）０～９５重量％の、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオキシアルキレンポリオール、架橋剤、鎖延長剤およびそれらの混合物から成る群から選択される１種以上の常套のイソシアネート反応性成分を含有し、成分（１）および（２）の重量％の合計が成分（ＩＩ）の１００重量％を占める、請求項２１に記載のフォーム。
【請求項２３】
（ＩＩ）イソシアネート反応性成分が、（１）１０～７５重量％のハイブリッドポリマーポリオールと、（２）２５～７５重量％の、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオキシアルキレンポリオール、架橋剤、鎖延長剤およびそれらの混合物から成る群から選択される１種以上の常套のイソシアネート反応性成分を含有し、成分（１）および（２）の重量％の合計が成分（ＩＩ）の１００重量％を占める、請求項２２に記載のフォーム。
【請求項２４】
（Ｖ）少なくとも１種のシリコーン界面活性剤をさらに含有する、請求項２１に記載のフォーム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ハイブリッドポリマーポリオール、およびこのハイブリッドポリマーポリオールの製造方法に関する。また、本発明は、このハイブリッドポリマーポリオールからポ

リウレタンフォームを製造する方法、およびこのハイブリッドポリマーポリオールから製造したポリウレタンフォームに関する。

【背景技術】

【０００２】

様々な種類の充填ポリオールが知られており、当該技術分野において開示されている。充填ポリオールは、一般的に、液体ベースポリオールに固体粒子を分散した安定な分散体である。より具体的には、既知の充填ポリオールは、例えば、ポリイソシアネート重付加（すなわちＰＩＰＡ）ポリオール、ポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミド（すなわちＰＨＤ）ポリオールおよびポリマー（すなわちＰＭＰＯ）ポリオールを含む。

【０００３】

このようなポリマーポリオール組成物に関する基本特許は、Stambergerの米国特許Ｒｅ２８７１５（米国特許３３８３３５１の再発行特許）および米国特許Ｒｅ２９１１８（米国特許３３０４２７３の再発行特許）である。これらに記載されているように、ポリオール中にポリマー粒子を分散した安定分散体は、ラジカル触媒の存在下で、ポリオールに溶解または分散した１種以上のエチレン性不飽和モノマーを重合することにより製造できる。

【０００４】

それ以後、様々な進歩、例えば、ポリマーポリオールにおける固形分の増加、粘度の低下、安定性の向上などを記載している多数の特許公報が発行されている。これらの特許文献には、例えば、米国特許３６５２６３９、同３８２３２０１、同３８５０８６１、同３９３１０９２、同４０１４８４６、同４０９３５７３、同４１４８８４０、同４１７２８２５、同４２０８３１４、同４２４２２４９、同４３４２８４０、同４３９０６４５、同４３９４４９１、同４４５４２５５、同４４５８０３８、同４４６０７１５、同４５５０１９４、同４６５２５８９、同４７４５１５３、同４９９７８５７、同５１９６４７６、同５８１４６９９、同５９９０１８５、同６４５５６０３、同７１６０９７５、同７１７９８８２、７７５９４２３およびＲｅ３２７３３(米国特許４４６３１０７の再発行特許)が含まれる。

【０００５】

充填ポリオールは、ポリウレタン材料、例えばフォーム、エラストマーなどの製造に適したイソシアネート反応性成分であることが知られている。ポリウレタンフォームの２つの主要な種類は、スラブストックフォームおよび成形フォームと称される。スラブストックフォームは、カーペット、家具および寝具産業で使用される。スラブストックフォームの主な用途は、カーペット下敷きおよび家具用パッドである。成形フォーム分野において、高弾性（ＨＲ）成形フォームは、商業的に製造される最も一般的な種類のフォームである。ＨＲ成形フォームは、成形シートおよびエネルギー吸収パッドなど、自動車産業における幅広い用途で使用される。ポリマーポリオールに対する需要が高まり、ポリマーポリオールにおいてより優れた特性および改良された特性に対する要求が高まるにつれて、ポリマーポリオール技術における新たな進歩がもたらされている。

【０００６】

ポリマーポリオールの粘度低下および固形分増加の点で進歩しているにもかかわらず、粘度低下および固形分の増加に関する更なる改良の必要性が依然として存在する。特に、最大限の粘度低下をもたらし、さらに、より高い固形分を有することを可能にし、その上、ポリマーポリオールの安定性を高める技術が求められている。

【０００７】

ポリマーポリオールの安定性を高める一つの方法は、成長ポリマー鎖とポリオール分子からインサイチュで生成したグラフトまたは付加共重合体を少量存在させる方法である。様々な方法がこの分野において知られている。一般的に、これらの方法は、ポリマーポリオールの生成に一般的に使用するポリオキシアルキレンポリオール中に本質的に存在する不飽和に加えて、ポリオール内に少量の不飽和を導入することである。米国特許３６５２

６３９、同３８２３２０１および同３８５０８６１、英国特許１１２６０２５および特開昭５２－００５８８７および同４８－１０１４９４を含む様々な特許が、この方法を利用する。反応性不飽和を特定量で含有する「マクロマー」とも称される「安定剤前駆物質」を使用することは、ポリマーポリオールを製造する際の重合過程において、安定剤前駆物質と成長ポリマー鎖との付加重合により、適切量の安定剤が生成されるという予測に基づいている。米国特許４４５４２５５、同４４５８０３８および同４４６０７１５は、重合において安定剤前駆物質を用いる一般概念を開示している。

【０００８】

予備生成安定剤（ＰＦＳ）は、高い固形分でより低い粘度を有するポリマーポリオールを製造するために特に有用であることが知られている。予備生成安定剤法において、マクロマーはモノマーと反応して、マクロマーとモノマーからなる共重合体を生成する。マクロマーとモノマーを含有するこのコポリマーは、一般的に、予備生成安定剤（ＰＦＳ）と称される。反応条件は、共重合体の一部が溶液から沈殿して固体を形成するように制御され得る。予備生成安定剤は、低い固形分、例えば、３～１５重量％の固形分を有する分散体であってよい。粒子径が小さくなるように、予備生成安定剤を製造する反応条件を制御することにより、粒子がポリマーポリオール反応における「種」として機能する。

【０００９】

米国特許５１９６４７６、同５９９０１８５、同６０１３７３１、同７１６０９７５および同７７７６９６９ならびにＥＰ０７８６４８０は、様々な予備生成安定剤組成物を開示している。一般に、これらは、ラジカル重合開始剤と、予備生成安定剤が原則的に不溶である液体希釈剤の存在下、マクロマーと１種以上のエチレン性不飽和モノマーを重合することにより調製される。

【００１０】

ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミドの安定な分散体（すなわち、ＰＨＤポリオール）も既知であり、先行技術に記載されている（例えば、米国特許４０８９８３５、同４７６１４３４、同４８４７３２０、および同５３４２８５５参照）。ＰＨＤポリオールは、一般的に、（１）１種以上の有機ポリイソシアネートと、（２）(i)第一級および／または第二級アミノ基含有ジ－および／またはポリアミン、(ii)ヒドラジン、(iii)ヒドラジドおよび(iv)それらの混合物から成る群から選択される１種以上のポリアミンとの反応生成物を含有する。ＰＨＤポリオールは、改良された難燃性を有するポリウレタンフォームを生成することが知られている。

【００１１】

ＰＩＰＡ（ポリイソシアネート重付加）ポリオールは、他の種類のポリマー充填ポリオールである。米国特許４４５２９２３、同４４３８２５２，同４５５４３０６、同５２９２７７８および同７６７４８５３；英国特許２１０２８２２および同２０７２２０４；ＷＯ９４／１２５５３およびＷＯ００／７３３６４；およびＥＰ４１８０３９は、様々な種類のＰＩＰＡポリオールおよびこれらＰＩＰＡポリオールの製造方法を開示している。ＰＩＰＡポリオールは、一般的に、高分子量ポリオールの存在下において、ポリイソシアネートと、複数のヒドロキシル基、第一級アミンおよび／または第二級アミノ基を有する低分量化合物が反応した重付加反応生成物である。このポリマー充填ポリオールは、スラブストックフォームおよび成形フォームを製造するのに適当であることが知られている。

【００１２】

米国特許７６７８８４０は、ＭＤＩ排出量が減少した空洞充填ＮＶＨポリウレタンフォームのための反応系を開示している。この反応系は、規定範囲内のポリマーおよびモノマー含有量を有し、規定範囲内のＭＤＩ含有量を有するポリメチレンポリ（フェニルイソシアネート）と、イソシアネート反応性成分が、少なくとも１種の触媒および水の存在下で反応することを含む。実施例に記載されている適当なイソシアネート反応性成分は、約４３％のＳＡＮ固形分を有する少なくとも１種のポリマーポリオールおよび少なくとも１種のアミン開始ポリエーテルポリオールを含有し、約６４２５の平均分子量と約３．１の平均官能価を有するポリオールブレンドを含有する。

【００１３】
上述したように、ＰＨＤポリオール、ＰＩＰＡポリオールおよびＳＡＮポリマーポリオールは全て、ポリウレタン化学の分野でよく知られている。また、ポリウレタンフォームを、これら種々のポリマー変性ポリオールから製造できることは常識である。フォーム特性の更なる改良、特に燃焼性、ＶＯＣ低減などに関する要求が今なお存在している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１４】
【特許文献１】米国特許Ｒｅ２８７１５(米国特許３３８３３５１の再発行特許)
【特許文献２】米国特許Ｒｅ２９１１８(米国特許３３０４２７３の再発行特許)
【特許文献３】米国特許３６５２６３９
【特許文献４】米国特許３８２３２０１
【特許文献５】米国特許３８５０８６１
【特許文献６】米国特許３９３１０９２
【特許文献７】米国特許４０１４８４６
【特許文献８】米国特許４０９３５７３
【特許文献９】米国特許４１４８８４０
【特許文献１０】米国特許４１７２８２５
【特許文献１１】米国特許４２０８３１４
【特許文献１２】米国特許４２４２２４９
【特許文献１３】米国特許４３４２８４０
【特許文献１４】米国特許４３９０６４５
【特許文献１５】米国特許４３９４４９１
【特許文献１６】米国特許４４５４２５５
【特許文献１７】米国特許４４５８０３８
【特許文献１８】米国特許４４６０７１５
【特許文献１９】米国特許４５５０１９４
【特許文献２０】米国特許４６５２５８９
【特許文献２１】米国特許４７４５１５３
【特許文献２２】米国特許４９９７８５７
【特許文献２３】米国特許５１９６４７６
【特許文献２４】米国特許５８１４６９９
【特許文献２５】米国特許５９９０１８５
【特許文献２６】米国特許６４５５６０３
【特許文献２７】米国特許７１６０９７５
【特許文献２８】米国特許７１７９８８２
【特許文献２９】米国特許７７５９４２３
【特許文献３０】米国特許Ｒｅ３２７３３(米国特許４４６３１０７の再発行特許)
【特許文献３１】米国特許３６５２６３９
【特許文献３２】米国特許３８２３２０１
【特許文献３３】米国特許３８５０８６１
【特許文献３４】英国特許１１２６０２５
【特許文献３５】特開昭５２－００５８８７
【特許文献３６】特開昭４８－１０１４９４
【特許文献３７】米国特許４４５４２５５
【特許文献３８】米国特許４４５８０３８
【特許文献３９】米国特許４４６０７１５
【特許文献４０】米国特許５１９６４７６
【特許文献４１】米国特許５９９０１８５
【特許文献４２】米国特許６０１３７３１

【特許文献４３】米国特許７１６０９７５
【特許文献４４】米国特許７７７６９６９
【特許文献４５】欧州特許０７８６４８０
【特許文献４６】米国特許４０８９８３５
【特許文献４７】米国特許４７６１４３４
【特許文献４８】米国特許４８４７３２０
【特許文献４９】米国特許５３４２８５５
【特許文献５０】米国特許４４５２９２３
【特許文献５１】米国特許４４３８２５２
【特許文献５２】米国特許４５５４３０６
【特許文献５３】米国特許５２９２７７８
【特許文献５４】米国特許７６７４８５３
【特許文献５５】英国特許２１０２８２２
【特許文献５６】英国特許２０７２２０４
【特許文献５７】ＷＯ９４／１２５５３
【特許文献５８】ＷＯ００／７３３６４
【特許文献５９】ＥＰ４１８０３９
【特許文献６０】米国特許７６７８８４０
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１５】
本発明の新規なハイブリッドポリマーポリオールは、現在市販されているポリマーポリオールからは得ることができない顕著な効果を提供する。顕著な効果には、現在市販されているポリマーポリオールと比較して、本発明の新規なポリマーポリオールから製造されたフォームが改良された燃焼性を有し、フォーム中のＶＯＣ（揮発性有機化合物）をさらに低減できることを含む。驚くべきことに、これらの効果は、ポリマー充填ポリオール組成中の液体ベースポリオール（典型的にはポリエーテルポリオール）の一部または全ての代わりに、ＰＨＤポリオールまたはＰＩＰＡポリオールを用いるポリマーポリオールで実現できることが見出された。このことは、これまで開示も示唆もされていない。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
本発明は、ハイブリッドポリマーポリオールおよびこのハイブリッドポリマーポリオールの製造方法に関する。
【００１７】
より詳細には、本発明は、安定な低粘度ポリマーポリオールであるハイブリッドポリマーポリオールに関する。このハイブリッドポリマーポリオールは、以下の成分（Ａ）～（Ｃ）から、成分（Ｄ）と（Ｅ）の存在下で生成したラジカル重合生成物を含有する：
（Ａ）（１）（ａ）ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体、および（ｂ）１種以上のポリイソシアネート重付加ポリオールから成る群から選択されるポリマー変性ポリオール１～１００重量％と、（２）２～６の官能価および２０～５００のＯＨ価を有するポリオール０～９９重量％とを含有するベースポリオール成分（成分（Ａ)(１)および(Ａ)(２)の重量％の合計は成分(Ａ)の１００重量％を占める）；
（Ｂ）所望による、予備生成安定剤；および
（Ｃ）１種以上のエチレン製不飽和モノマー；
（Ｄ）ラジカル重合開始剤および
（Ｅ）所望による、重合制御剤。
ハイブリッドポリマーポリオールの固形分は２０～７０重量％の範囲であり、(i)１重量％～６０重量％のポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミドまたはポリイソシアネート重付加生成物と、および(ii)４０重量％～９９重量％の、エチレン性不飽和

モノマー含有グラフトコポリマーを含有し、(i)および(ii)の重量％の合計は、ハイブリッドポリマーポリオールにおける固形分の１００重量％を占める。

【００１８】

このハイブリッドポリマーポリオールは、以下の成分（Ａ）～（Ｃ）を、成分（Ｄ）および（Ｅ）の存在下でラジカル重合することを含む、安定な低粘度ハイブリッドポリマーポリオールの製造方法により製造される：

（Ａ）（１）（ａ）ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミドの１種以上の分散体、および

（ｂ）１種以上のポリイソシアネート重付加ポリオールから成る群から選択されるポリマー変性ポリオール１～１００重量％、ならびに

（２）２～６の官能価および２０～５００のＯＨ価を有するポリオール０～９９重量％を含有する、

ベースポリオール成分（成分（Ａ)(１)および(Ａ)(２)の重量％の合計は成分(Ａ)の１００重量％を占める）；

（Ｂ）所望による、予備生成安定剤；および

（Ｃ）１種以上のエチレン製不飽和モノマー；

（Ｄ）ラジカル重合開始剤および

（Ｅ）所望による、重合制御剤。

得られるハイブリッドポリマーポリオールは、２０～７０重量％の固形分を有し、(i)１重量％～６０重量％のポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミドまたはポリイソシアネート重付加生成物と、(ii)４０重量％～９９重量％の、エチレン性不飽和モノマー含有グラフトコポリマーを含有し、(i)および(ii)重量％の合計は、ハイブリッドポリマーポリオールにおける固形分の１００重量％を占める。

【００１９】

本発明の別の態様は、本発明のハイブリッドポリマーポリオールを含有するフォームに関する。このフォームは、ポリイソシアネート成分と、本明細書に記載のハイブリッドポリマーポリオールを含有するイソシアネート反応性成分との反応生成物を含む。

【００２０】

本発明の別の態様は、このポリマーポリオールからフォームを製造する方法である。この方法は、ポリウレタンフォームを製造するのに適切な条件下、発泡剤および少なくとも１種の触媒の存在下で、ポリイソシアネート成分と、本発明のハイブリッドポリマーポリオールを含有するイソシアネート反応性成分を反応させることを含む。このポリウレタンフォームは、発泡剤および少なくとも１種の触媒の存在下における、ポリイソシアネート成分と、本発明のハイブリッドポリマーポリオールを含有するイソシアネート反応性成分との反応生成物を含む。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

実施例を除き、または別途指示しない限り、量、パーセント、ＯＨ価、官能価および明細書に記載される全ての数字は、用語「約」により全て修飾されるものとして理解される。

【００２２】

本明細書に記載されるすべての範囲は、明記しない限り、端点を含むことを意図している。

【００２３】

本明細書に使用する用語は、以下の意味を有するものとする。

【００２４】

用語「モノマー」は、比較的低分子量を有する、例えばアクリロニトリル、スチレン、メタクリル酸メチル等の化合物の単純な非重合形態を意味する。

【００２５】

表現「ラジカル重合可能なエチレン性不飽和モノマー」は、ラジカル誘起性付加重合反

応を起こすことができるエチレン性不飽和（＞Ｃ＝Ｃ＜、すなわち、二つの二重結合炭素原子）を含むモノマーを意味する。

【００２６】

用語「予備生成安定剤」は、コーポリマー（例えば、低い固形分（例えば２０％未満）を有するか、可溶性グラフトなどを有する分散体）を生成するために、反応性不飽和を含むマクロマー（例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステルなど）と、モノマー（すなわち、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレートなど）とを、所望により、重合制御剤ＰＣＡ（すなわち、メタノール、イソプロパノール、トルエン、エチルベンゼンなど）中および／またはポリオール中で反応させることにより得られる中間体と定義される。

【００２７】

用語「安定性」は、溶液中または懸濁液中に留まる能力など、物質が安定形態を維持する能力を意味する。

【００２８】

用語「ポリマーポリオール」は、ポリオール組成物中のポリマー固形分（好ましくはスチレン／アクリロニトリル固形分）の安定分散体に関する。一般的に、それは、フリーラジカル触媒の存在下において、ベースポリオール中の１種以上のエチレン性不飽和モノマーを重合し、ポリオール中にポリマー粒子の安定分散体を形成することにより製造される。これらのポリマーポリオールは、例えば、ポリウレタンフォームおよびそれから製造されるエラストマーに有用な性能をもたらし、例えば、対応する非変性ポリオールによって提供される性能よりもさらに高い耐荷重特性をもたらす。

【００２９】

本明細書で使用する用語「ハイブリッドポリマーポリオール」は、２種の異なる種類の固形分を含有するポリマーポリオールに関し、そのうちの１種はＳＡＮ（スチレン／アクリロニトリル）固形分などのエチレン性不飽和モノマーの分散体を含有するものであり、もう１種は、ポリ尿素分散体および／またはポリヒドラゾジカルボンアミド分散体を含有するものである。これらのハイブリッドポリマーポリオールは、ベースポリオール成分中における異なる二種の固形分の安定分散体でもある。

【００３０】

本明細書で使用する「粘度」は、Ｃａｎｎｏｎ　Ｆｅｎｓｋｅ粘度計を用い２５℃にて測定したものであり、単位はセンチストーク（ｃＳｔ）である。

【００３１】

本明細書において、用語「分子量」は、他に言及しない限り数平均分子量を意味する。

【００３２】

本発明において、ベースポリオール成分は、

（１）１～１００重量％、好ましくは２～８０重量％、より好ましくは５～５０重量％、最も好ましくは１０～３０重量％の、

（ａ）１種以上の、ヒドロキシル基含有化合物中のポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミド、および

（ｂ）１種以上のポリイソシアネート付加ポリオール

から成る群から選択されるポリマー変性ポリオールと、

（２）０～９９重量％、好ましくは２０～９８重量％、より好ましくは５０～９５重量％、最も好ましくは７０～９０重量％の、２～６、好ましくは２～４、より好ましくは２～３の官能価を有し、２０～５００、好ましくは２５～３００、より好ましくは３０～１５０のＯＨ価を有するポリオールとを含有する（成分(Ａ)(１)および(Ａ)(２)の重量％の合計は成分（Ａ）の１００重量％を占める）。

【００３３】

ヒドロキシル基含有化合物中の適当なポリ尿素および/またはポリヒドラゾジカルボンアミドは、（ｉ）少なくとも１種の有機ポリイソシアネートと、（ｉｉ）第一級および／または第二級アミノ基含有ジ－および／またはポリアミン、ヒドラジン、ヒドラジドおよび

それらの混合物から成る群から選択される１種以上のアミン官能基含有化合物との、ヒドロキシル基含有化合物中での反応生成物を含む。このようなＰＨＤポリオールは既知であり、例えば、米国特許４０８９８３５、同４７６１４３４、同４８４７３２０および同５３４２８５５に記載されており、これらの文献の開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。

【００３４】

本発明に好ましいＰＨＤポリオールは、グリセリンと、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドとをアルコキシル化することによって調製され官能価３および約３５のＯＨ価を有するポリエーテルポリオール中における、トルエンジイソシアネートとヒドラジン水和物の反応生成物を含有する。このＰＨＤポリオールは、官能価３およびＯＨ価２８を有する。

【００３５】

適当なＰＩＰＡポリオールは、ポリオールの存在下における、イソシアネート成分と、オラミン、好ましくはアルカノールアミンとの反応生成物を含有するポリマー変性ポリオールを含む。本発明に適するＰＩＰＡポリオールは、既知であり、例えば、米国特許４３７４２０９および５２９２７７８に開示され、これらの文献の開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。

【００３６】

（Ａ）ベースポリオールの成分（１）および成分（２）は、本発明の目的のために、相互に異なるものと考えられる。

【００３７】

本発明におけるベースポリオール成分の成分（２）として使用される適当なポリオールは、例えば、ポリエーテルポリオールを含む。適当なポリエーテルポリオールは、少なくとも約２の官能価、およびより好ましくは少なくとも約３の官能価を有するポリエーテルポリオールを含む。適当なポリエーテルポリオールの官能価は約６以下、好ましくは約５以下、および最も好ましくは約４以下である。適当なポリエーテルポリオールは、これらの上限値および下限値の任意の組み合わせの間の範囲の官能価を有することができる。適当なポリエーテルポリオールのＯＨ価は少なくとも約２０、好ましくは少なくとも約２５、より好ましくは少なくとも約３０、および最も好ましくは少なくとも約３５である。ポリエーテルポリオールは、一般的に、約５００以下、好ましくは約３００以下、より好ましくは約１５０以下、および最も好ましくは約７０以下のＯＨ価を有する。適当なポリエーテルポリオールはこれらの上限値および下限値の任意の組み合わせの間の範囲のＯＨ価を有することもできる。

【００３８】

適当なポリエーテルポリオールは、約２～約６、好ましくは約２～約５、および最も好ましくは約３～約４の範囲に官能価を有することができ、約２０～５００、好ましくは約２５～３００、より好ましくは約３０～約１５０、および最も好ましくは約３５～約７０の範囲にＯＨ価を有することができる。

【００３９】

本明細書で使用する場合、ヒドロキシル価は、１グラムのポリオールから調製される完全フタリル化誘導体を完全に加水分解するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数と定義される。ヒドロキシル価を以下の方程式により定義できる：

【００４０】

【数１】

$$OH = (56.1 \times 1000 \times f) / mol.\ wt.$$

［式中、
ＯＨはポリオールのヒドロキシル価を示し、
ｆはポリオールの官能価、すなわちポリオール１分子あたりのヒドロキシル基の平均個数を示し、

ｍｏｌ．ｗｔ．はポリオールの数平均分子量を示す］。

【００４１】

その化合物の例には、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシエチレンテトラオールおよびより高官能性のポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオールおよびより高官能性のポリオキシプロピレンポリオール、ならびにそれらの混合物などが含まれる。混合物を使用する場合は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを同時または逐次付加することにより、ポリエーテルポリオール中にオキシエチレン基および／またはオキシプロピレン基の内部ブロック、末端ブロックまたはランダム分布をもたらしてもよい。これらの化合物に適したスターターまたは開始剤には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、エチレンジアミン、トルエンジアミンなどが含まれる。スターターのアルコキシル化によって、ベースポリオール成分に適したポリエーテルポリオールを生成できる。アルコキシル化反応は、例えば水酸化カリウム（ＫＯＨ）または複金属シアン化物（ＤＭＣ）触媒を含む任意の一般的な触媒を用いて触媒できる。

【００４２】

本発明のベースポリオールに適した別のポリオールには、非還元糖および糖誘導体のアルキレンオキシド付加物、亜リン酸およびポリ亜リン酸のアルキレンオキシド付加物、ポリフェノールのアルキレンオキシド付加物、例えばヒマシ油などの天然油から調製されたポリオール、および前記したもの以外のポリヒドロキシアルカンのアルキレンオキシド付加物が含まれる。

【００４３】

ポリヒドロキシアルカンのアルキレンオキシド付加物の代表例には、例えば、１，３－ジヒドロキシプロパン、１，３－ジヒドロキシブタン、１，４－ジヒドロキシブタン、１，４－ジヒドロキシヘキサン、１，５－ジヒドロキシヘキサン、１，６－ジヒドロキシヘキサン、１，２－ジヒドロキシオクタン、１，３－ジヒドロキシオクタン、１，４－ジヒドロキシオクタン、１，６－ジヒドロキシオクタン、１，８－ジヒドロキシオクタン、１，１０－ジヒドロキシデカン、グリセロール、１，２，４－トリヒドロキシブタン、１，２，６－トリヒドロキシヘキサン、１，１，１－トリメチロールエタン、１，１，１－トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、カプロラクトン、ポリカプロラクトン、キシリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどの、アルキレンオキシド付加物が含まれる。

【００４４】

使用できる別のポリオールには、アルコキシドが２～４個の炭素原子を有する非還元糖のアルキレンオキシド付加物が含まれる。非還元糖および糖誘導体には、スクロース、アルキルグリコシド、例えば、メチルグリコシド、エチルグルコシドなど、グリコールグルコシド、例えば、エチレングリコールグリコシド、プロピレングリコールグルコシド、グリセロールグルコシド、１，２，６－ヘキサントリオールグルコシドなど、並びに、（全体は参照することにより組込まれる）米国特許３０７３７８８に開示されているアルキルグリコシドのアルキレンオキシド付加物が含まれる。

【００４５】

他の適当なポリオールには、ポリフェノールおよび好ましくはそのアルキレンオキシド付加物（該アルキレンオキシドは２～４個の炭素原子を有する）が含まれる。適当なポリフェノールには、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、フェノールとホルムアルデヒドの縮合物、ノボラック樹脂、１，１，３－トリス（ヒドロキシフェニル）プロパンを含む、様々なフェノール化合物とアクロレインの縮合物、１，１，２，２－テトラキス（ヒドロキシフェノール）エタンを含む、様々なフェノール化合物とグリオキサール、グルタルアルデヒドまたは他のジアルデヒドの縮合物などが含まれる。

【００４６】
亜リン酸およびポリ亜リン酸のアルキレンオキシド付加物も有用なポリオールである。これらは、好ましいアルキレンオキシドとして、エチレンオキシド、１，２－エポキシプロパン、エポキシブタン、３－クロロ－１，２－エポキシプロパンなどを含む。リン酸、亜リン酸、ポリリン酸、例えば、トリポリリン酸、ポリメタリン酸などを、本発明において好ましく使用する。
【００４７】
所望であれば、様々な有用なポリオールのブレンドまたは混合物を用いることができる。好ましいタイプ以外のポリオールでは、有用なモノマー含有量およびモノマー種の含有量はある程度変化し得る。同様に、そのような他のポリオールを用いる場合には、本発明の安定剤を変性することが望ましいか、または変性することが必要であり得る。これは、好ましいポリオールに用いられる安定剤に関連して以下で考察される基準に従うことにより達成できる。
【００４８】
本発明に従えば、好ましい安定剤は、ベースポリオール成分と１種以上のエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合の間に所望により存在する。本発明に関して適当な好ましい安定剤は、当該技術分野において既知の安定剤を含み、および本明細書において引用されている文献に記載の安定剤を含むが、これらに限定されない。好ましい予備生成安定剤には、例えば、米国特許４１４８８４０（Shah）、同５１９６４７６（Simroth）、同５３６４９０６（Critchfield）、同５９９０１８５（Fogg）、６０１３７３１（Holeschovskyら）、同７１７９８８２（Adkinsら）および同６４５５６０３（Fogg）に記載されている予備生成安定剤が含まれ、これら文献の開示は、参照することにより本明細書に組込まれる。
【００４９】
本発明に関して好ましい予備生成安定剤組成物は、米国特許７１７９８８２、第８欄、第２１行～第１３欄、第３６行に記載されているものであり、これら文献の開示は参照することにより本明細書に組込まれる。
【００５０】
本発明のエチレン性不飽和モノマー、すなわち成分（Ｃ）として使用するのに適した化合物は、例えば、予備生成安定剤に関して先に記載したエチレン性不飽和モノマーを含む。適当なモノマーは、例えば、脂肪族共役ジエン、例えば、ブタジエンおよびイソプレン；モノビニリデン芳香族モノマー、例えば、スチレン、α－メチル－スチレン、（ｔ－ブチル）スチレン、クロロスチレン、シアノスチレンおよびブロモスチレン；α，β－エチレン性不飽和カルボン酸およびそれらのエステル、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ブチルアクリレート、イタコン酸、無水マレイン酸など；α，β－エチレン性不飽和ニトリルおよびアミド、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－（ジメチルアミノメチル）アクリルアミドなど；ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート；ビニルエーテル、ビニルケトン、ハロゲン化ビニルおよびハロゲン化ビニリデン、並びに前記モノマー付加物または反応性モノマーと共重合できる様々な他のエチレン性不飽和物質を含む。前記モノマーの２種以上の混合物も予備生成安定剤の調製において適切に用いられることが理解される。前記モノマーのうち、モノビニリデン芳香族モノマー、特にスチレン、およびエチレン性不飽和ニトリル、特にアクリロニトリルが好ましい。本発明のこの態様に関して、これらのエチレン性不飽和モノマーはスチレンおよびその誘導体、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、塩化ビニリデンを包含することが好ましく、スチレンおよびアクリロニトリルが特に好ましいモノマーである。
【００５１】
スチレンおよびアクリロニトリルを、スチレン対アクリロニトリルの重量比（Ｓ：ＡＮ

）が約８０：２０～２０：８０、より好ましくは約７５：２５～２５：７５となるのに十分な量で使用することが好ましい。これらの比は、本発明のエチレン性不飽和マクロマーまたは予備生成安定剤を含むかどうかにかかわらず、ポリマーポリオールおよびその製造方法に適している。

【００５２】

本発明によれば、新規なハイブリッドポリマーポリオールは、２０～７０重量％、好ましくは２５～６５重量％、より好ましくは３０～６０重量％の範囲に総固形分を有する。総固形分は、(i)１～６０重量％、好ましくは３～５５重量％、より好ましくは５～５５重量％のポリ尿素、および／またはＰＨＤまたはポリイソシアネート重付加（ＰＩＰＡ）生成物と、(ii)４０～９９重量％、好ましくは４５～９７重量％、より好ましくは５０～９５重量％の、１種以上のエチレン性不飽和モノマーを含有するグラフトコポリマーを含有する（(i)および(ii)の重量％の合計は、ハイブリッドポリマーポリオールに存在する総固形分の１００重量％を占める）。

【００５３】

本発明の成分（Ｄ）として適当なラジカル開始剤の例には、例えば、アルキルおよびアリールヒドロペルオキシドの両方を含むペルオキシド、ペルサルフェート、ペルボレート、ペルカーボネート、アゾ化合物などが含まれる。特定の例としては、触媒、例えば過酸化水素、ジ(t-ブチル)ペルオキシド、t-ブチルペルオキシジエチルアセテート、t-ブチルペルオクトエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシ３,５,５-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシ-２-エチルヘキサノエート、ラウロイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、アゾビス(イソブチロニトリル)、２，２’－アゾビス－（２－メチルブチロニトリル）などが含まれる。

【００５４】

本発明において使用されるラジカル開始剤の量は、限定されず、広い範囲内で変えることができる。一般に、開始剤の量は、最終ポリマーポリオールの１００重量％に基づき、約０．０１～２重量％の範囲で変動する。触媒濃度の増加により、特定の濃度までモノマー転化率は増加するが、この濃度を超えても、転化率は実質的に増加しない。選択される特定の触媒濃度は、通常、コストを含むすべての要素を考慮しながら、最適な値とする。

【００５５】

重合制御剤、成分（Ｅ）は、所望により本発明における安定な低粘度ハイブリッドポリマーポリオール中に存在する。本発明における適当な重合制御剤（ＰＣＡ）は、例えば、ポリマーポリオールおよびポリオールの製造方法において有用であることが知られているものを含み、例えば、米国特許３９５３３９３、同４１１９５８６、同４４６３１０７、同５３２４７７４、同５８１４６９９、同７１７９８８２および同６６２４２０９に記載されている重合制御剤であり、これらの文献の開示は、参照して本明細書に組み込まれる。重合制御剤として使用される適当な化合物の例には、種々のモノオール（すなわち、モノヒドロキシアルコール）、芳香族炭化水素、エーテルおよび他の液体が含まれる。

【００５６】

重合制御剤は、反応減速剤とも一般に称される。これらは、ポリマーポリオールの分子量を制御することが知られている。重合制御剤として用いる化合物がポリマーポリオールの性能に悪影響を与えない限り、該化合物は本発明の実施における使用に適している。最終ポリマー／ポリオール組成物からの除去が容易であるので、モノオールが好ましい。一種以上のモノオールの混合物を重合制御剤として使用できる。モノオールの選択はあまり重要ではないものの、それは、反応条件において二つの相を形成すべきでなく、最終ハイブリッドポリマー／ポリオールから容易に除去されるべきである。

【００５７】

例えば、適当な重合制御剤には、典型的には、少なくとも１つの炭素原子を含有するアルコールである１種以上のモノオール、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノー

ル、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、アリルアルコールなどおよびこれらの混合物が含まれる。好ましいモノオールはイソプロパノールである。他の公知の重合制御剤には、例えば、エチルベンゼンおよびトルエンなどの化合物が含まれる。本発明において最も好ましい重合制御剤には、イソプロパノール、エタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、トルエン、エチルベンゼンなどが含まれる。

【００５８】

重合制御剤は、実質的に純粋な形態（すなわち、市販されている状態）で使用でき、または、ポリマーポリオールプロセスから粗形態で回収して再利用することができる。例えば、重合制御剤がイソプロパノールである場合、ポリマーポリオールプロセスから回収でき、イソプロパノールが存在する後続の反応工程における任意の時点で使用できる（すなわち、米国特許７１７９８８２の表１におけるＰＦＳ　ＡおよびＰＦＳ　Ｂの製造などを参照、これらの文献の開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる）。重合制御剤の総量における粗重合制御剤の量は、０重量％～１００重量％の任意の範囲である。

【００５９】

本発明のポリマーポリオール中に存在する重合制御剤（ＰＣＡ）の総量は、ポリマーポリオールの総重量に基づき約３．０重量％より多く、約２０重量％以下、好ましくは４．０～１５重量％、より好ましくは５～１０重量％である。

【００６０】

本発明において使用する重合制御剤の量は、生成物をストリッピングする前における、ポリマーポリオールを含有する全ての成分の合計１００重量％（すなわち、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）の合計）に基づき、約３．０重量％より多く、好ましくは少なくとも約３．５重量％、より好ましくは少なくとも約４．０重量％、および最も好ましくは少なくとも約５．０重量％である。

【００６１】

重合制御剤の総量は、反応装置に充填した全成分の総重量に基づき、２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下、より好ましくは１０重量％以下、最も好ましくは約７重量％以下である。重合制御剤の総量はこれらの下限と上限値の任意の組み合わせの間の範囲において、任意の量で使用することができる。

【００６２】

さらに、ハイブリッドポリマーポリオールおよびハイブリッドポリマーポリオールの製造方法は、所望による連鎖移動剤を含有できる。連鎖移動剤を使用することおよびその性質は当該技術分野において既知である。適当な物質の例には、例えば、ドデカンチオール、エタンチオール、オクタンチオール、トルエンチオール等を含むメルカプタン、ハロゲン化炭化水素、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム等、アミン、例えば、ジエチルアミン、エノール－エーテル等のような化合物が含まれる。本発明において少しでも用いられる場合、好ましくは、連鎖移動剤は、（ストリッピングに先立つ）ハイブリッドポリマーポリオールの総重量に基づき、約０．１～約２重量％、より好ましくは約０．２～約１重量％の量で用いられる。

【００６３】

本明細書におけるハイブリッドポリマーポリオールは、工程の間、反応混合物全体を通して維持される低いモノマー対ポリオール比を用いることによって製造される。これは、モノマーからポリマーへの迅速な転化をもたらす条件を用いることによって達成される。実際には、低モノマー対ポリオールの比は、半バッチおよび連続操作の場合には温度および混合条件の制御によって、ならびに半バッチ操作の場合にはモノマーをポリオールに徐々に添加することによっても維持される。

【００６４】

温度範囲は限定的でなく、約１００℃～約１４０℃の範囲であってよく、または、恐らくそれより高い温度であってもよく、より好ましい範囲は１１５℃～１２５℃である。本明細書で既に注記したように、触媒および温度については、連続フロー反応器については

反応器内での保持時間に対して、半バッチ反応器については供給時間に対して、触媒が合理的な分解速度を有するように選択されなければならない。

【００６５】

用いられる混合条件は、逆混合反応器（例えば、攪拌フラスコまたは攪拌オートクレーブ）を用いて得られるものである。この種の反応器は反応混合物を比較的均一に保持するので、例えば、すべてのモノマーが反応器の先頭から添加される管状反応器において生じるような、局在化したモノマー対マクロマーの高い比が生じることを防止する。加えて、より効率的な混合は、反応区画のループ周囲に外部ポンプを使用することにより得ることができる。例えば、反応器内容物の流れは、外部配管を介して反応器底部から除去でき、また、成分の内部混合を高めるために、反応器の頂部に戻すことができる（またはその逆を行える）。この外部ループは、所望による熱交換器を備え得る。

【００６６】

本発明のフォームは、発泡剤と少なくとも１種の触媒の存在下における、ポリイソシアネートと、本発明による新規なハイブリッドポリマーポリオールを含有するイソシアネート反応性成分との反応生成物を含有する。さらに、架橋剤、鎖延長剤、界面活性剤、および他の添加剤、ならびにフォームの製造において有用な既知の助剤が存在してもよい。

【００６７】

フォームの製造方法は、発泡剤と少なくとも１種の触媒の存在下において、ポリイソシアネート成分と、本発明による新規なハイブリッドポリマーポリオールを含有するイソシアネート反応性成分が反応する工程を含む。さらに、架橋剤、鎖延長剤、界面活性剤、および他の添加剤、ならびに助剤が存在してもよい。

【００６８】

適当なポリイソシアネートは、当該技術分野で知られているもの、特に芳香族ポリイソシアネート、例えば、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどを含む。これらは、ポリウレタン化学の分野で既知である。

【００６９】

イソシアネート反応性成分は、本発明による新規なハイブリッドポリマーポリオールを１００重量％含有してもよい。また、それは、０～９５重量％の、常套のイソシアネート反応性成分、例えば、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどを含有できる。低分子量のイソシアネート反応性成分、例えば、架橋剤および／または鎖延長剤が存在してもよい。

【００７０】

本発明において、フォーム（好ましくは成形フォーム）は、（１）５～１００重量％、好ましくは１０～７５重量％、より好ましくは１５～７０重量％、特に好ましくは２０～６５重量％、最も好ましくは２５～５０重量％の本発明によるハイブリッドポリマーポリオールと、（２）０～９５重量％、好ましくは２５～９０重量％、より好ましくは３０～８５重量％、特に好ましくは３５～８０重量％、および最も好ましくは５０～７５重量％の常套のイソシアネート反応性成分、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオキシアルキレンポリオールなどを含有するイソシアネート反応性成分から製造できる。成分(１)および(２)の重量％の合計は、本発明におけるフォームを製造するのに使用するイソシアネート反応性成分の１００重量％を占める。

【００７１】

水は好ましい発泡剤である。しかし、実質的に任意の他の既知の発泡剤を使用することもできる。

【００７２】

適切な触媒には、例えば、アミン触媒、スズ触媒、およびポリウレタンを製造するために適していることが知られている他の触媒が含まれる。

【００７３】

以下の実施例は、本発明の組成物の製造と使用について更に説明する。先に記載されている本発明は、これらの実施例によって発明の主旨または範囲が限定されるものではない

。当業者は、以下の製造方法の条件および工程に既知の変形例を用いて本発明の組成物を調製できることを理解するであろう。特に断りのない限り、全ての温度は摂氏度であり、全ての部およびパーセントはそれぞれ重量部および重量パーセントである。

【実施例】

【００７４】

以下の成分を、本発明の実施例において使用した。

【００７５】

ポリオールＡ

カリウム触媒の存在下で、プロピレンオキシドとエチレンオキシドが反応し、触媒を除去する精製を行うことにより製造されたグリセリン開始ポリエーテルポリオール。ポリオールは、約３５のヒドロキシル価、約２０％のＥＯ含有量、および約８６５ｃＳｔの粘度を有する。

【００７６】

ポリオールＢ

カリウム触媒の存在下で、プロピレンオキシドとエチレンオキシドが反応し、触媒を除去する精製を行うことにより製造されたグリセリン開始ポリエーテルポリオール。ポリオールは、約６０のヒドロキシル価、約１７％のＥＯ含有量、および約４６０ｃＳｔの粘度を有する。

【００７７】

ポリオールＣ

水酸化カリウム触媒の存在下で、プロピレンオキシドとエチレンオキシドが反応し、触媒を除去する精製を行うことにより製造されたプロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。ポリオールは、約４０のヒドロキシル価、約２の官能価、約１６％のＥＯ含有量、および約５２０ｃＳｔの粘度を有する。

【００７８】

ポリオールＤ

カリウム触媒の存在下で、プロピレンオキシドとエチレンオキシドが反応し、触媒を除去する精製を行うことにより製造されたグリセリン／ソルビトール開始ポリエーテルポリオール。ポリオールは、約３１．５のヒドロキシル価、約２．９の官能価、約１７～１８％のＥＯ含有量、および約１４００ｃＳｔの粘度を有する。

【００７９】

ＰＨＤ　ポリオールＡ

ポリオールＡの存在下、ヒドラジン水和物とトルエンジイソシアネートが反応することにより調製された、ヒドロキシル基含有化合物中のポリヒドラゾジカルボンアミドの分散体であり、約３の官能価、約２８のＯＨ価、および約２０％の固形分を有する。

【００８０】

ＳＡＮ　ＰＭＰＯ　Ｚ：

ポリオールＡ中におけるスチレン／アクリロニトリルの分散体であり、４３％の固形分、３の官能価、および約２０のＯＨ価を有する。

【００８１】

ＳＡＮ：

重量比が６３．５対３６．５のスチレン：アクリロニトリル。

【００８２】

ＡＩＢＮ：

２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、Ｅ．Ｉ．Ｄｕ Ｐｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ ａｎｄ Ｃｏ．からＶＡＺＯ ６４として市販されているフリーラジカル重合開始剤。

【００８３】

ＩＳＯ　Ａ：

８０重量％の２，４－異性体および２０重量％の２，６－異性体を含有するトルエンジイソシアネート。

【００８４】
ＤＥＯＡ－ＬＦ：
８５重量％のジエタノールアミンと１５重量％の水の混合物。
【００８５】
触媒Ａ：
アミン触媒、Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｍａｔｅｒｉａｌから市販されているＮＩＡＸ Ａ－１。
【００８６】
触媒Ｂ：
アミン触媒、Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓから市販されているＤＡＢＣＯ ３３ＬＶ。
【００８７】
ＤＣ５１６４：
ＤＣ５１６４として市販されているシリコーン界面活性剤。
【００８８】
ＤＣ５１６９：
ＤＣ５１６９として市販されているシリコーン界面活性剤。
【００８９】
粘度
粘度は、Ｃａｎｎｏｎ Ｆｅｎｓｋｅ粘度計を用いて測定した（単位ｃＳｔ）。
【００９０】
ポリマーポリオールの製造：
この一連の実施例は、ポリマーポリオールの製造に関する。特に断らない限り、すべてのハイブリッドポリマーポリオールは、米国特許７１７９８８２の表２ＡにおけるポリマーポリオールＡ１と同様に製造した。この開示の全体は、参照することにより本明細書に援用される。これに対する例外は、本明細書に記載されている。配合の変更点を表１に記載する。
【００９１】
ポリマーポリオールは、インペラと４つのバッフル（第一段階）および押し出し流れ（栓流）反応器（第二段階）を備える連続撹拌タンク反応器（ＣＳＴＲ）を含む二段階反応系で製造した。各反応器における滞留時間は約６０分であった。反応物質を、インラインスタティックミキサーを通して供給タンクから連続的にポンプ輸送し、次いで、供給管を通して反応器内へ導入し、十分に混合した。反応混合物の温度を約１１５℃に制御した。第二段階反応器からの生成物を、各段階における圧力を４５ｐｓｉｇに制御するように設計された圧力調整器を介して連続的に越流した。次いで、ポリマーポリオールを、冷却器を通して収集容器に導入した。粗生成物を真空ストリッピングし、揮発性物質を除去した。生成物中のポリマーの総重量％を、ベースポリオール供給物中の既知の固形物の濃度、全モノマー供給物の既知の固形物の濃度、およびストリッピング前の粗ポリマーポリオール中で測定した残留不飽和モノマー量から算出した。
【００９２】
米国特許７１７９８８２（その全体は参照することにより本明細書に組込まれる）の表１に記載されている予備生成安定剤ＡおよびＢを、ハイブリッドポリマーポリオールの製造に使用した。ポリマーポリオールＡ、Ｂ、ＣおよびＤに関する基本組成は、以下の表１に記載された例外を有するが、その全体を参照することにより組込まれる米国特許７１７９８８２の表２におけるポリマーポリオールの組成に本質的に対応する。ベースポリオール成分と、各ポリマーポリオールＡ、Ｂ、ＣおよびＤに関する固形分を以下の表１に記載する。表１は、ポリマーポリオールＡ、Ｂ、ＣおよびＤの組成を示す。
【００９３】

【表１】

表１：ポリマーポリオール組成および性質:

ポリマーポリオール[1]	ベースポリオール	重量% PFS	重量% 総固形分	粘度 (cSt)
PMPO A[2]	100% PHD ポリオール A	6.9	合計37% (15% PHD および 22% SAN)	44,634
PMPO B[2]	75% ポリオール A および 25% PHD ポリオールI A	6.9	合計43% (3% PHD および 40% SAN)	13,145
PMPO C[2]	75% ポリオール B および 25% PHD ポリオール A	8.3	合計43% (3% PHD および 40% SAN)	8,144
PMPO D[3]	75% ポリオール C および 25% PHD ポリオール A	12.5	合計43% (3% PHD および 40% SAN)	5,408

[1]AIBN 重量% = 全てのPMPOに関して0.32
[2]PFS A 米国特許7,179,882に基づく
[3]PFS B 米国特許7,179,882に基づく

【００９４】
実施例で報告されたフォームの物理的特性は、ASTM D3574-08に記載された標準方法に従って測定した。

【００９５】
軟質ポリウレタンフォームを、標準的な高弾性（ＨＲ）「コールド」成型法により製造した。ポリオール、水、シリコーン界面活性剤、アミン触媒、および任意の他の非イソシアネート添加剤を、バッフルを装着した円筒容器に添加した。内容物を、二つのタービンインペラーを有する撹拌機を用いて４０００ｒｐｍで５５秒間混合した。次いで、混合物を１５秒間脱気した。脱気後、イソシアネート成分を添加し、内容物を４０００ｒｐｍで５秒間混合した。次いで、混合物を、６５．６～７１．１℃にて１５×１５×４インチアルミニウム金型内に注ぎ、４．５～６分間かけて混合物は反応し、該金型内で発泡した。成形フォームを金型から取り出し、７日間かけて周囲条件にて硬化した。次いで、これらの試料の物理的特性をASTM標準方法によって試験する前に、試料を標準温度（～２３℃）および湿度（～５０％）にて少なくとも１６時間かけて整えた。

【００９６】

【表２Ａ】

表２Ａ:　　連続気泡軟質フォーム

組成:	実施例1	実施例2	実施例3
PMPO C			47.4
PHD ポリオール A	100		
ポリオール A		52.3	52.3
SAN PMPO Z		47.7	
(蒸留)水	3.99	4.24	4.24
DEOA-LF	2.35	1.73	1.73
DC 5164	1.5	0.9	0.9
DC 5169	1	0.6	0.6
触媒 A	0.08	0.08	0.08
触媒 B	0.32	0.32	0.32
Iso A	53.96	51.78	52.61
イソシアネート指数	100	100	100

【００９７】

【表２Ｂ】

表 2B: 連続気泡軟質フォーム1-3の物理的性質:

物理的性質/試験条件	実施例1	実施例2	実施例3
ニュートンの ASTM D3574 B1におけるIFDM50(1) 25/50 lfd, recvサイズ –25%静止押込に必要な力 (N)		208.1	254.4
ニュートンの ASTM D3574 B1におけるIFDM50(1) 25/50 lfd , recvサイズ – 25% 静止回復押込に必要な力 (N)		160.1	178.7
ニュートンのASTM D3574 B1におけるIFDM50(1) 25/50 lfd , recvサイズ –50%静止押込に必要な力 (N)		365.4	436.8
ニュートンのASTM D3574 B1におけるIFDM50(1) 25/50 lfd, recvサイズ –履歴 (%)		23.06	29.77
ニュートンのASTM D3574 B1におけるIFDM50(1) 25/50 lfd, recvサイズ –回復 (%)		76.94	70.23
ニュートンのASTM D3574 B1におけるIFDM50(1) 25/50 lfd, recvサイズ –たるみ係数 (sag factor) (NA)		1.756	1.717
ニュートンのASTM D3574 B1におけるIFDM50(1) 25/50 lfd, recvサイズ –厚さ (in)		3.865	4,026
MVS302(CT1) FMVSS 302 燃焼性/材料の燃焼速度 – 燃焼速度 (mm/分)	0	87.99	81.68
MVS302(CT1) FMVSS 302燃焼性/材料の燃焼速度– 長さ (mm)	0	254	122.7
MVS302(CT1) FMVSS 302燃焼性/材料の燃焼速度– 時間 (秒)	1	173.3	85.33

【００９８】

【表３】

表3: 連続気泡フォーム:

組成:	実施例 4	実施例5	実施例6
ポリオールD	50	50	50
PHD ポリオール A	50		
PMPO B			25
SAN PMPO Z		25	
ポリオール A		25	25
(蒸留)水	3.116	3.24	3.24
DEOA-LF	1.73	1.73	1.73
DC 5043	1.5	1.5	1.5
触媒 A	0.08	0.08	0.08
触媒 B	0.32	0.32	0.32
Iso A	42.39	42.39	42.39
イソシアネート指数	100	100	100
トヨタ 508G – 試験方法 – ホルムアルデヒド (μg/サンプル)	0.35	0.57	0.22

【００９９】

本発明を説明する目的で上記のように詳細に説明してきたが、そのような詳細な説明は単に説明することを目的とし、特許請求の範囲により限定され得る場合を除き、本発明の主旨または範囲を逸脱することなく、当業者によって変形できることが理解される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C08L 51/08	*(2006.01)*		C08L	51/08
C08G 101/00	*(2006.01)*		C08G	101:00

(74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟
(74)代理人 100117787
弁理士 勝沼 宏仁
(74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋
(74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
(72)発明者 リック・エル・アドキンズ
アメリカ合衆国２５０６４ウエストバージニア州ダンバー、トゥウェンティフィフス・ストリート２０９番
(72)発明者 ブライアン・エル・ニール
アメリカ合衆国１５２４１ペンシルベニア州ピッツバーグ、フォレスト・ブルック・ドライブ２５２２番

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平０８－０６７７２５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１３９４５５（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５１６８４５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０４５５６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１１４４９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ２８３／００
Ｃ０８Ｆ２８３／０６
Ｃ０８Ｇ１８／００－１８／８７
Ｃ０８Ｌ５１／０８
Ｃ０８Ｌ７１／０２