

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5567242号  
(P5567242)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G 18/50</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/50	A
<b>CO9D 175/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/50	G
<b>CO9J 175/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 175/12	
<b>CO8G 101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9J 175/12	
		CO8G 101:00	

請求項の数 16 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-526949 (P2002-526949)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成13年8月16日 (2001.8.16)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2004-509188 (P2004-509188A)		エルシー
(43) 公表日	平成16年3月25日 (2004.3.25)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/025633		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02002/022702		0
(87) 国際公開日	平成14年3月21日 (2002.3.21)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成20年8月15日 (2008.8.15)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	60/232,480	(74) 代理人	100092624
(32) 優先日	平成12年9月13日 (2000.9.13)		弁理士 鶴田 準一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己触媒特性をもったポリオールおよびこれから製造されたポリウレタン製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 少なくとも一種の有機ポリイソシアネートと、(b) ポリオール組成物との混合物の反応によるポリウレタン製品の生産方法であって、

ポリオール組成物 (b) は、

(b1) 2 ないし 8 の官能価と 20 ないし 800 のヒドロキシル価を有するポリオール化合物であって、(b2) 以外の化合物 0 ないし 95 重量%と、

(b2) 1 ないし 8 の官能価と 20 ないし 200 のヒドロキシル価を有する少なくとも一種のポリオール化合物 5 ないし 100 重量%とを含んで成り、

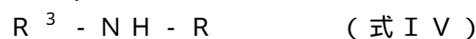
上記重量%はポリオール組成物 (b) の全体量に基づくものであり、また、

(b2) は、式 I の化合物 (b2a)



(式中、n は 2 ないし 12 の整数であり、R は C<sub>1</sub> ないし C<sub>3</sub> アルキル基である。)

または式 IV の化合物 (b2e)



(式中、R<sup>3</sup> は C<sub>5</sub> ないし C<sub>6</sub> シクロアルキル基であり、R は前記で定義したものである。)

)

のうちの少なくとも一種の開始剤分子のアルコキシル化により得られるか、

あるいは (b2) は過剰量の式 I または式 IV の開始剤のアルコキシル化により得られるポリオールとポリイソシアネートとの反応によって得られるヒドロキシ末端プレポリマ

10

20

ーである、  
方法。

【請求項 2】

(b 2) の前記開始剤が式 I により表され、R がメチルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

n が 2 ないし 4 である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記開始剤が N - メチル - 1, 2 - エタンジアミンまたは N - メチル - 1, 3 - プロパンジアミンである請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記開始剤が式 I V で表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記開始剤が N - メチル - シクロヘキシルアミンである請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

発泡剤の存在下で、前記ポリオール (b 1) および (b 2) が 3 ないし 6 の平均官能価と 200 ないし 800 の平均ヒドロキシル価を有する、硬質ポリウレタンフォームを製造するための請求項 1 ないし 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記混合物が、ヒドロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロカーボンまたはこれらの混合物より選択される発泡剤を含有する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記発泡剤が成分 (b) 100 重量部を基準として 0.5 ないし 10 重量部の水を含有する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

水が成分 (b) 100 重量部を基準として 0.5 ないし 10 重量部の量で存在し、前記ポリオール (b 1) および (b 2) が 2 ないし 4 の平均官能価と 20 ないし 100 の平均ヒドロキシル価を有する、軟質ポリウレタンフォームを製造するための請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

エラストマーを生産するための請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

コーティングを生産するための請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

接着剤を生産するための請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

インテグラルスキンを有するフォームを生産するための請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の方法により生産された硬質ポリウレタン製品。

【請求項 16】

請求項 1 ないし請求項 6 および請求項 10 のいずれか一項に記載の方法により生産された軟質ポリウレタン製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は自己触媒ポリオールに基づく低放出ポリウレタンポリマー製品およびその製造方法に関する。

【0002】

アルキレンオキシドの重合に基づくポリエーテルポリオール、および / またはポリエス

10

20

30

40

50

テルポリオールは、イソシアネートとともにポリウレタン系の主要な構成成分である。これらの系は一般に、架橋剤、鎖延長剤、界面活性剤、セル調節剤、安定化剤、抗酸化剤、難燃性付加剤、最終的には充填剤、そして通常は第三級アミンおよび/または有機金属塩のような触媒等の追加的な成分を含む。

【 0 0 0 3 】

鉛もしくは水銀塩のような有機金属触媒は、ポリウレタン製品の劣化(aging)による浸出によって環境問題を提起するおそれがある。錫塩のような他の有機金属触媒もポリウレタン劣化に悪影響を及ぼす場合が多い。

【 0 0 0 4 】

一般に使用される第三級アミン触媒はいくつかの問題を生じさせ、特に軟質、半硬質および硬質フォーム用途において問題を生じさせる。これらの触媒を使用して調製されたばかりのフォームは、アミンに典型的な臭いを発し、増加する煙霧を生じさせる場合が多い(揮発性生成物の放出)。

【 0 0 0 5 】

第三級アミン触媒蒸気の存在または生成は、それが痕跡量であっても、これに曝されるビニルフィルムまたはポリカーボネートシートを有するポリウレタン製品において不利となり得る。このような製品は、靴底、被服用心地(interliner)、電化製品、家具および寝具のような多くの家庭用途とともに、シート、アームレスト、ダッシュボードまたは計器盤、遮光板、ドア張り、カーペット下の遮音部または車内の他の部分またはエンジン・コンパートメント(仕切り)によく見られる。これらの材料はこれらの用途には非常に優れた機能をするが、広く認識されている欠陥を有する。具体的には、ポリウレタンフォームに存在する第三級アミン触媒はビニルフィルムの着色やポリカーボネートシートの分解に関連する。このPVC着色とポリカーボネート分解の問題は、アミン蒸気の放出を有利にする車内のような上昇した温度が長時間存在する環境において特に問題である。

【 0 0 0 6 】

この問題に対する種々の解決方法が提案されてきた。例えば、米国特許第4,517,313号はジメチルアミノプロピルアミンとカルボン酸の反応生成物をポリウレタンの製造に使用するための触媒として使用することを開示している。

この触媒の使用は、標準的なトリメチレンジアミン触媒の使用に比べて、臭いやビニル着色を減少させると記載されている。しかしながら、このアミン触媒は、それがはるかに弱い触媒であるため、ポリウレタン硬化におけるトリメチレンジアミンのような標準的な触媒の性能と釣り合わない。EP 176,013はポリウレタンの製造における特定のアミノアルキル尿素触媒の使用を開示している。これらの触媒の使用はまた、比較的高分子量のアミン触媒の使用を通じて臭いやビニル着色を減少させると言われている。その高分子量のため、これらのアミン触媒はポリウレタンフォームを通じて容易に移動することができず、したがって臭いを発生する傾向またはビニルフィルムを着色する傾向が減少する。しかしながら、車内でよく遭遇するように上昇した温度に置かれると、これらの化合物はフォーム内をある程度移動する。

【 0 0 0 7 】

ヒドロキシルまたは第一級アミンおよび/または第二級アミンのような水素イソシアネート反応性基を含有するアミン触媒の使用が、触媒提供者により提案されている。そのような化合物の一つがEP 747,407に開示されている。もう一つのタイプの反応性モノオール触媒が米国特許4,122,038号に記載されている。その触媒組成物の利点として報告されているのは、それがポリウレタン製品に組み込まれることである。しかしながら、これらの触媒は通常の処理条件を得るべく反応時にその移動性の欠如を補うためにポリウレタン配合物において高レベルで使用する必要がある。一般に、これらの分子の全部がイソシアネートと反応するための時間があるわけではないので、結果として、痕跡量の遊離アミンが最終製品、特に速ゲル化系および速硬化系の場合に通常存在する。

【 0 0 0 8 】

反応性アミン触媒のポリイソシアネートおよびポリオールとの予備重合はPCT WO

10

20

30

40

50

94/02525で報告されている。これらのイソシアネート修飾アミンは、対応する非修飾アミン触媒に比較して、匹敵するか又は向上した触媒活性を示す。しかしながら、この方法はゲル形成のような取扱困難性や貯蔵不安定性を与える。

【0009】

ビニルフィルムを着色する傾向が減少したポリウレタンフォームを生産するために、米国特許第4,963,399号において、特定の架橋剤が提案されている。これらの架橋剤は、速すぎるゲル化に起因して発泡処理に悪影響を及ぼすこと、また高すぎるレベルの架橋密度に起因して引裂強さや破断点伸びのような発泡特性が悪影響を受けることから、望ましい触媒活性を得るのに十分なレベルでは使用することができない。このような不利点はEP 488,219に開示されるような長鎖第三級アミノアルコール架橋剤でも存在するであろう。

10

【0010】

部分的アミノ化によるポリオール修飾が米国特許第3,838,076号に開示されている。この修飾はポリオールに付加的な反応性を与えるが、これらのアミノ化官能基はイソシアネートと反応することによりポリマー中で迅速に束縛されるので、処理条件の調節を可能にするものではない。したがって、アミノ化官能基は反応の高速開始を生じさせるが、続いてその触媒活性の大部分が緩和されてしまい適当な最終硬化が得られない。

【0011】

半硬質および硬質ポリウレタンフォームの用途に適用されるものとして、特定アミン開始ポリオールの使用がEP 539,819および米国特許第5,672,636号に開示されている。

20

【0012】

米国特許第5,308,882号において酸修飾ポリオキシプロピレンアミンが触媒として使用されているが、依然として有機金属共触媒の使用が必要である。

【0013】

したがって、ポリウレタン組成物によるビニル着色とポリカーボネート分解を制御するための代替的手段に対する必要性が依然として存在している。

【0014】

また、ポリウレタン製品を生産する際のアミン触媒および/または有機金属塩の量を減少させ又は無くすための必要性が依然として存在する。

30

【0015】

本発明の目的は、減少したレベルの従来の第三級アミン触媒、減少したレベルの反応性アミン触媒を含有するポリウレタン製品、またはそのようなアミン触媒の存在しない条件下で生成されるポリウレタン製品を生産することである。本発明のさらに別の目的は、減少したレベルの有機金属触媒を含有するポリウレタン製品を生産すること、または有機金属触媒の存在しない条件下でそのような製品を生産することである。必要とされるアミンおよび/または有機金属触媒の量を減少させることにより、またはそのような触媒を無くすことにより、そのような触媒に付随する上述の不利点を最少化し又は無くすることができる。

【0016】

40

本発明のさらに別の目的は、従来の又は反応性のアミン触媒の量の減少またはそのようなアミン触媒の排除、および/または有機金属触媒の減少もしくは排除によって、ポリウレタン製品の工業的製造プロセスが悪影響を受けないばかりかさらに改善され得るような、自己触媒活性を含有するポリオールを提供することである。

【0017】

さらに別の面において、本発明の自己触媒性ポリオールの使用は、製造プラントの環境において就労者が曝され得るアミン触媒のレベルを減少し得るものである。

【0018】

本発明は、(a)少なくとも一種の有機ポリイソシアネートと、  
(b)ポリオール組成物であって、

50

(b1) 2ないし8の官能価と20ないし800のヒドロキシル価を有するポリオール化合物0ないし95重量%と、

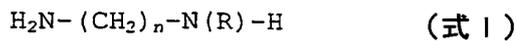
(b2) 1ないし8の官能価と20ないし200のヒドロキシル価を有する少なくとも一種のポリオール化合物5ないし100重量%とを含んで成るポリオール組成物において、

上記重量%はポリオール成分(b)の全体量に基づくものであり、また(b2)は下記(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)または(b2e)のうちの少なくとも一種の開始剤分子のアルコキシル化により得られるか、

[ここで(b2a)は下記式Iの化合物であり、

【化11】

10

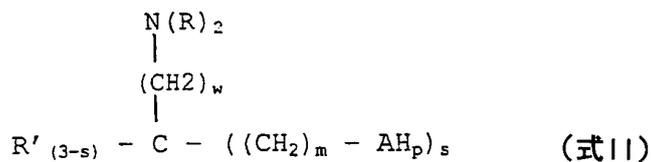


(式中、nは2ないし12の整数であり、RはC<sub>1</sub>ないしC<sub>3</sub>アルキル基である。)

(b2b)は下記式IIのポリヒドロキシ分子またはポリアミノ分子の側基としてジアルキルアミノ基を含有する化合物であり、

20

【化12】



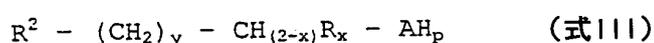
30

(式中、各箇所におけるR'は独立してC<sub>1</sub>ないしC<sub>3</sub>アルキル基であり、Rは前記で定義したものであり、sは1ないし3の整数であり、mは1ないし12の整数であり、Aは窒素または酸素であり、pはAが窒素の場合には2であり、またAが酸素の場合には1であり、wは0、1または2である。)

(b2c)は下記式IIIのモノヒドロキシ構造またはモノアミノ構造に側基としてジアルキルアミノ基を有する化合物であり、

【化13】

40



(式中、R<sup>2</sup>はNR'<sub>2</sub>または5置換、1-アザ-3,7-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタンであり、R、R'、Aおよびpは前記で定義したものであり、yは0または1

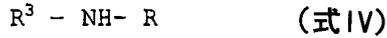
50

であり、 $x$  は 0、1 または 2 である。)

( b 2 d ) はビス - N - 置換ピペラジンであって当該置換基がアミノ置換もしくはヒドロキシ置換の直鎖状もしくは分枝状の  $C_1$  ないし  $C_6$  アルキルであり、

( b 2 e ) は下記式 IV の化合物であり、

【化 1 4】

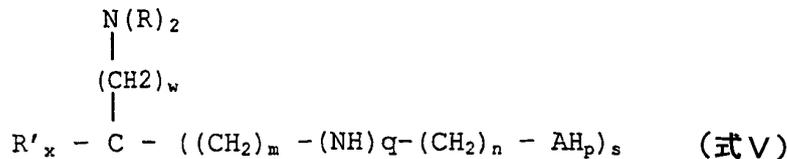


10

( 式中、 $R^3$  は  $C_5$  ないし  $C_6$  シクロアルキル基であり、 $R$  は前記で定義したものである。)

( b 2 f ) は下記式 V の化合物であり、

【化 1 5】



20

( 式中、 $R$ 、 $R'$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $A$ 、 $p$  および  $w$  は前記で定義したものであり、 $x$  は 0、1 または 2 であり、 $s$  は 1 ないし 3 の整数であり、ただし  $x$  と  $s$  の和は 3 であり、  $q$  は 0 ないし 1 2 の整数である。)

30

あるいは ( b 2 ) は過剰量の ( b 2 a )、( b 2 b )、( b 2 c )、( b 2 d )、( b 2 e ) または ( b 2 f ) とポリイソシアネートとの反応によって得られるヒドロキシ末端プレポリマーであるか、

あるいは ( b 2 ) は ( b 2 a )、( b 2 b )、( b 2 c )、( b 2 d )、( b 2 e )、( b 2 f ) または開始剤 ( b 2 a ) ~ ( b 2 f ) に基づくポリオールから得られるヒドロキシ末端プレポリマーより選択される配合物 ( b 2 g ) である、ポリオール組成物とを、( c ) 必要により発泡剤の存在下、

( d ) 必要によりポリウレタンフォーム、エラストマーおよび / またはコーティングの生産のためのそれ自体が公知の添加剤または助剤と、

の混合物の反応によるポリウレタン製品の生産方法である。

40

【0019】

別の実施形態において、本発明は、ポリイソシアネート ( a ) が過剰量のポリイソシアネートと上記 ( b 2 a )、( b 2 b )、( b 2 c )、( b 2 d )、( b 2 e )、( b 2 f ) またはそれらの混合物により定義されるポリオールとの反応生成物である少なくとも一種のポリイソシアネートを含有する、上記で開示されるような方法方法である。

【0020】

さらに別の実施形態において、本発明は、ポリイソシアネートが過剰量のポリオールとポリイソシアネートとの反応により得られるポリオール末端プレポリマーを含有し、当該ポリオールが上記 ( b 2 a )、( b 2 b )、( b 2 c )、( b 2 d )、( b 2 e )、( b 2 f ) またはそれらの混合物により定義されるポリオールである、上記で開示されるよう

50

な方法である。

【0021】

本発明はさらに上記方法のいずれかにより生産されるポリウレタン製品を提供する。

【0022】

さらに別の実施形態において、本発明は、(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)またはそれらの混合物により定義されるポリオールと過剰量のポリイソシアネートとの反応に基づくイソシアネート末端プレポリマーである。

【0023】

さらに別の実施形態において、本発明は、ポリイソシアネートと過剰量の(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)またはそれらの混合物により定義されるポリオールとの反応に基づくポリオール末端プレポリマーである。

10

【0024】

本発明に開示されるような結合したアルキルアミン基を含有するポリオールは、触媒的に活性で、有機ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物またはポリアミノ化合物との付加反応および当該イソシアネートと水、カルボン酸またはその塩等の発泡剤との間の反応を加速する。ポリウレタン反応混合物へのこれらポリオールの添加により、従来の第三級アミン触媒または有機金属触媒を当該混合物中に含む必要性が減少するか又は無くなる。また、ポリウレタン反応混合物へのそれらの添加により、成形フォームの生産における型(mold)滞留時間を減少させることができ、又は幾つかのポリウレタン製品特性を改善することができる。

20

【0025】

開示されるポリオールが自己触媒活性を有するため、同一の条件下で使用する場合に従来のポリオールと比較して、これらのポリオールは第一級ヒドロキシルでのキャッピング(capping)の必要性、すなわち、軟質成形フォームにおける同一の性能(硬化時間)を得るためのエチレンオキシド・キャッピングの必要性が少ない。また、これらのポリオールは、MVS302テストにより試験した場合に、それから作られるフォームの燃焼速度を減少させる傾向も有する。

【0026】

本発明によれば、ポリウレタン製品のアミン触媒の比較的少ない臭いと低放出を実現するポリウレタン製品の生産方法が提供される。さらに、本発明により生産されるポリウレタン製品は、ポリウレタン製品が曝されるビニルフィルムを着色する傾向またはポリカーボネートシートを分解する傾向を減少させ、また(適当な配合物における)優秀な接着特性を示し、また特定の第三級アミン触媒の使用に付随する「青色煙霧(blue haze)」を発生する傾向を減少させ、また有機金属触媒の減少/排除によって環境に優しいものである。また、これらの新しいポリウレタン製品はそれが固有の塩基性を有するために化学分解によりリサイクル容易であるはずである。これらの利点は、反応混合物中に開始剤として(b2)の第三級アルキルアミンを含有するポリオールを含ませるか、あるいは、SAN、PIPAもしくはPHDコポリマー・ポリオールの調製における供給原料としてそのようなポリオールを含ませ、これを反応混合物に添加するか、あるいはポリイソシアネート単独と共に又はイソシアネートおよび別の第二のポリオールと共に、プレポリマー中でそのようなポリオールを使用することにより達成される。

30

40

【0027】

本発明において使用されるポリオールの組合せは、上述のような(b1)と(b2)の組合せである。本願明細書中で使用されるように、ポリオールという用語は、イソシアネートとの反応を行い得る活性水素原子を含有する少なくとも一つの基を有する物質である。そのような化合物のうち好適なのは、分子当たり少なくとも2個のヒドロキシル基(第一級または第二級)、または少なくとも2個のアミン基(第一級または第二級)、カルボキシル酸基またはチオール基を有する物質である。分子当たり少なくとも2個のヒドロキシル基を有する化合物は、ポリイソシアネートとの望ましい反応性から特に好適である。

【0028】

50

ポリウレタン材料を生産するために本発明の自己触媒性ポリオール ( b 2 ) と共に使用できる適当なポリオール ( b 1 ) は当該技術分野でよく知られており、本願明細書中に記載されるもの及び他の市販されているポリオールおよび / または S A N、P I P A もしくは P H D コポリマー・ポリオールを含む。そのようなポリオールは、ジー・オエルテル著、ハンサー出版社 ( G. Oertel, Hanser publishers ) によるポリウレタン・ハンドブック ( Polyurethane handbook ) に記載されている。また、本発明によるポリウレタンフォームを生産するために、一種又はそれ以上のポリオールおよび / または一種又はそれ以上のコポリマー・ポリオールの混合物を使用してもよい。

#### 【 0 0 2 9 】

代表的なポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリヒドロキシ末端アセタール樹脂、ヒドロキシ末端アミンおよびポリアミンが含まれる。これらの例と他の適当なイソシアネート反応性物質が米国特許第 4 , 3 9 4 , 4 9 1 号により詳細に記載されている。使用し得る代替的なポリオールとして、ポリアルキレンカーボネート系ポリオールおよびポリホスフェート系ポリオールが含まれる。好適なのは、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、それらの組合せ等のアルキレンオキシドを、2 ないし 8 個、好ましくは 2 ないし 6 個の活性水素原子を有する開始剤に添加することにより調製されるポリオールである。この重合反応のための触媒はアニオン性でもカチオン性でもよく、K O H、C s O H、三フッ化ホウ素のような触媒、またはヘキサシアノコバルト酸亜鉛のような複シアン化物錯体 ( D M C ) 触媒がある。

#### 【 0 0 3 0 】

使用されるポリオールまたはその配合物は、生産されるべきポリウレタン製品の末端用途によって異なる。したがって、この基本ポリオールの分子量またはヒドロキシル価は、当該基本ポリオールから生成するポリマー / ポリオールがイソシアネートとの反応により発泡剤の存在下での末端生成物に依存してポリウレタン製品に変換される際に、軟質、半硬質、インテグラルスキン ( 一体膜 ) または硬質のフォーム、エラストマーまたはコーティング、または接着剤を生じるように選択してよい。したがって、使用されるポリオールの分子量またはヒドロキシル価は、広範囲にわたって変えることができる。一般に、使用されるポリオールのヒドロキシル価は 2 0 ないし 8 0 0 の範囲でよい。

#### 【 0 0 3 1 】

軟質ポリウレタンフォームの生産において、ポリオールはポリエーテルポリオールおよび / またはポリエステルポリオールであるのが好ましい。当該ポリオールは一般には 2 ないし 5、好ましくは 2 ないし 4 の範囲の平均官能価を有し、また、2 0 ないし 1 0 0 m g K O H / g、好ましくは 2 0 ないし 7 0 m g K O H / g の範囲の平均ヒドロキシル価を有する。さらなる精緻化のため、特定のフォーム用途も同様に基本ポリオールの選択に影響することになる。例として、成形フォーム用には、基本ポリオールのヒドロキシル価は 2 0 ないし 6 0 の程度でよく、エチレンオキシド ( E O ) キャッピングされ、また、スラブストックフォーム用には、ヒドロキシル価は 2 0 ないし 7 5 の程度でよく、混合供給 E O / P O ( プロピレンオキシド ) であるか、あるいは単に僅かに E O でキャッピングされるか、または 1 0 0 % P O ベースとされる。またエラストマー用には、例えば 2 0 ないし 5 0 の比較的 low ヒドロキシル価をもった、2 , 0 0 0 ないし 8 , 0 0 0 の比較的高分子量の基本ポリオールを使用することが非常に望ましいであろう。

#### 【 0 0 3 2 】

通常、硬質ポリウレタンを調製するために適当なポリオールには、1 0 0 ないし 1 0 , 0 0 0、好ましくは 2 0 0 ないし 7 , 0 0 0 の平均分子量をもったポリオールが含まれる。そのようなポリオールはまた、2 以上、好ましくは 3 以上で、8 以下、好ましくは 6 以下の官能価、分子当たりの活性水素原子数を有するのが有利である。硬質フォーム用のポリオールは、一般には 2 0 0 ないし 1 , 2 0 0、より好ましくは 3 0 0 ないし 8 0 0 のヒドロキシル価を有する。

#### 【 0 0 3 3 】

半硬質フォームの生産のためには、3 0 ないし 8 0 のヒドロキシル価をもった三官能性

10

20

30

40

50

ポリオールを使用するのが好適である。

【 0 0 3 4 】

ポリオール ( b 1 ) の生成のための開始剤は一般に、当該ポリオールと反応する 2 ないし 8 個の官能基を有する。適当な開始剤分子の例は、水や、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸等の有機ジカルボン酸や、多価アルコール、特に二価ないし八価アルコールまたはジアルキレングリコール、例えば、エタンジオール、1, 2 - および 1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール、スクロース、またはこれらの配合物である。他の開始剤としては、エタノールジアミン、トリエタノールジアミン等の第三級アミンやトルエンジアミンの種々の異性体を含む直鎖状化合物および環状化合物が含まれる。

10

【 0 0 3 5 】

自己触媒性ポリオール ( b 2 ) は、( b 2 a )、( b 2 b )、( b 2 c )、( b 2 d ) または ( b 2 e ) で記載したようなアミン開始 ( initiated ) ポリオールである。

【 0 0 3 6 】

自己触媒性ポリオールの特性は、ポリオール ( b 1 ) について上述したように広範囲で変えることができ、平均分子量、ヒドロキシル価、官能価などのようなパラメータは一般に、当該配合物の末端用途、すなわち、どのような種類のポリウレタン製品かに基づいて選択されることになる。適当なヒドロキシル価、エチレンオキシド ( E O )、プロピレンオキシド ( P O ) およびブチレンオキシド ( B O ) のレベル、官能価および当量 ( E W ) をもったポリオールの選択は、当業者に公知の標準的な手順である。例えば、エチレンオキシドが高レベルのポリオールは親水性となり、水 - イソシアネートもしくは尿素の反応を触媒する傾向が増大し得る一方、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドが高量のポリオールはより疎水性となり、ウレタン反応に有利となる。

20

【 0 0 3 7 】

開始剤としての化合物 ( b 2 a )、( b 2 b )、( b 2 c )、( b 2 d ) または ( b 2 e ) を含むポリオールの生成は、( b 1 ) について上述したように当該技術分野でよく知られた手順により行うことができる。式 ( b 2 a )、( b 2 b )、( b 2 c )、( b 2 d ) または ( b 2 e ) の生成物へのアルキレンオキシドの第 1 モルの付加は、自己触媒的に、すなわち、触媒を添加しなくても行うことができる。一般に、ポリオール ( b 2 ) は、カチオン反応またはアニオン反応により、あるいは D M C 触媒の使用により、開始剤にアルキレンオキシド ( E O、P O または B O ) またはアルキレンオキシドの組合せを付加させることによって製造される。ある用途には一種のアルキレンオキシド・モノマーだけを使用し、他の用途にはモノマーの配合物を使用してよく、又、例えば P O に続く E O 供給、E O に続く P O 供給等のようなモノマーの順次付加が好適である場合もある。反応の温度と圧力、供給量、触媒レベル等の処理条件は、生産収率を最適化すべく調節される。とりわけ重要なのは、1 ミリ当量 / g 未満であるポリオール不飽和度である。

30

【 0 0 3 8 】

( b 2 ) のポリオールには、ポリオールがポリイソシアネートと反応してプレポリマーを生成し、さらに続いて必要によりポリオールがそのようなプレポリマーに付加されるような状態が含まれる。したがって、開始剤 ( b 2 a ) ~ ( b 2 e ) に基づいて得られる官能価よりも大きな官能価を有するポリオールを得ることができる。例えば 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートのようなジイソシアネートが過剰量の開始剤と反応してこれと結合し、この開始剤末端 ( initiator - terminated ) ポリイソシアネート・プレポリマーが次にアルキレンオキシドと反応することができる。式 II の A が酸素で、s が 3 である場合には、この式は官能価 4 をもったポリオールを与える。また、高官能価化合物は、ユニオン・カーバイド・コーポレーション ( Union Carbide Corporation ) 製 E R L 4 2 2 1 のようなジエポキシド化合物との反応により開始剤を結合させることによっても調製することができる。

40

【 0 0 3 9 】

50

ポリエステルポリオールは、ポリオール (b 2) と二価酸との反応により調製することができる。これらのポリエステルポリオールは、靴底等のエラストマーまたはスラブストックに今日使用されるような従来のポリエステルポリオールと組み合わせて使用することができる。

【 0 0 4 0 】

上記ポリオール (b 1) および (b 2) の特性について記述した制限は、限定的なものではなく、単に使用されるポリオールについて可能な多数の組合せを例示するものである。

【 0 0 4 1 】

式 I の一実施形態において、R はメチルである。好ましくは、式 I の n は 2 ないし 12 の整数、好ましくは 2 ないし 6 の整数、さらに好ましくは 2 ないし 4 の整数である。好ましい実施形態において、R はメチルであり、n は 2 ないし 4 の整数である。

10

【 0 0 4 2 】

式 I の化合物は当該技術分野において公知の標準的な手順により製造することができる。式 I の市販されている化合物の例としては、N - メチル - 1, 2 - エタンジアミンおよび N - メチル - 1, 3 - プロパンジアミンがある。

【 0 0 4 3 】

式 II の一実施形態において、R はメチルである。好ましくは、式 II の各箇所における R' は同一の炭素原子数をもったアルキル基である。好ましくは、m は 2 ないし 6 の整数である。式 II の生成物は当該技術分野において公知の標準的な手順により製造することができるか又は市販されている。例えば、トリスアミノメタン、またはアンガスケミカル (ANGUS Chemical) より市販されているアミノアルコールであるトリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンのメチル化により、N, N - ジメチル - トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンを製造することができる。

20

【 0 0 4 4 】

式 III の化合物について同様に、R は好ましくはメチルであり、各箇所における R' は同一の炭素原子数をもったアルキル基である。(b 2 c) の代表的な例として、ジメチルアミノエタノール、5 - ヒドロキシメチル - 1 - アザ - 3, 7 - ジオキサピシクロ [ 3 . 3 . 0 ] オクタンが含まれる。

【 0 0 4 5 】

(b 2 d) の化合物の例は、N - ビス (2 - アミノ - イソブチル) ピペラジン等のようなピペラジンのジアミノもしくはジヒドロキシ誘導体である。(b 2 d) の化合物は市販されているか又は当該技術分野において公知の標準的な手順により製造することができる。

30

【 0 0 4 6 】

(b 2 e) と式 IV の代表的な例は N - メチル - シクロヘキシルアミンである。

【 0 0 4 7 】

(b 2) に対する (b 1) の重量比は、特定の用途により必要とされる反応プロフィールおよび反応混合物に対して添加することが望まれる追加的な触媒の量によって変化することになる。一般に、特定の硬化時間を有する基準レベルの触媒を反応混合物が含むのであれば、反応混合物に含まれる触媒が 10 重量%以上少なくなる場合でも硬化時間が等しくなるような量で (b 2) が添加される。好ましくは、反応混合物に含まれる触媒が当該基準レベルよりも 20% 少なくなるように (b 2) が添加される。さらに好ましくは、(b 2) の添加によって、必要とされる触媒量が基準レベルよりも 30% 減少する。幾つかの用途のために、(b 2) 添加の最も好適なレベルは、揮発性の第三級もしくは反応性のアミン触媒または有機金属塩の必要性が無くなるようなレベルである。

40

【 0 0 4 8 】

例えば、二種のポリオール構造を別異の官能価、当量、EO / PO 比などで改変したり、配合物における各ポリオールの量を改変したりして、発泡反応とゲル化反応を調節することが望まれるような場合には、二種またはそれ以上の (b 2) のタイプの自己触媒性が

50

リオールを組み合わせて使用しても、単一のポリウレタン形成において満足のいく結果を得ることができる。

【0049】

また、例えば、遅延作用が必要とされるような場合には、ポリオール(2b)の酸による中和も考慮してよい。使用される酸は、蟻酸、酢酸のようなカルボン酸や、アミノ酸や、硫酸、リン酸のような非有機酸でよい。

【0050】

遊離のイソシアネート官能基をもたないポリオール(b2)およびポリイソシアネートと予備反応したポリオールもまた、ポリウレタン形成において使用することができる。ポリオール(b2)に基づくイソシアネート・プレポリマーは、ポリオール(b2)を反応器内で加熱し、攪拌しながらイソシアネートを徐々に添加し、次に第二のポリオールを添加するか、または第一のポリオールをジイソシアネートと予備反応し、次にポリオール(b2)を添加する等の従来の方法を使用して、標準的な設備により調製することができる。

10

【0051】

本発明の自己触媒性ポリオールと共に使用できるイソシアネートには、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネート、アリール脂肪族イソシアネートおよび芳香族イソシアネートが含まれる。芳香族イソシアネート、特に芳香族ポリイソシアネートが好適である。

【0052】

適当な芳香族イソシアネートの例としては、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の4,4'-、2,4'-および2,2'-異性体、これらの配合物、ポリメリックおよびモノメリックMDI配合物、トルエン-2,4-および2,6-ジイソシアネート(TDI)、m-およびp-フェニレンジイソシアネート、クロロフェニレン-2,4-ジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、および2,4,4'-トリイソシアネートジフェニルエーテルが含まれる。

20

【0053】

トルエンジイソシアネートの2,4-および2,6-異性体の市販されている混合物等のようなイソシアネートの混合物を使用してもよい。トルエンジアミンの混合物のホスゲン化(phosgenation)により得られる粗トルエンジイソシアネートや、粗メチレンジフェニルアミンのホスゲン化により得られる粗ジフェニルメタンジイソシアネート等のような、粗ポリイソシアネートもまた本発明の実施に使用してよい。TDI/MDI配合物もまた使用してよい。ポリオール(b1)、ポリオール(b2)または他の前述したポリオールを用いて製造された、MDIまたはTDIに基づくプレポリマーもまた使用してよい。過剰量のポリイソシアネートをポリオール(アミノ化ポリオール、それらのイミン/エナミンまたはポリアミンを含む)と反応させることにより、イソシアネート末端プレポリマーが調製される。

30

【0054】

脂肪族イソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、上述の芳香族イソシアネートの飽和類似体、およびこれらの混合物が含まれる。

40

【0055】

硬質または半硬質フォームの生産のために好適なポリイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニレンイソシアネートや、ジフェニルメチレンジイソシアネートの2,2'-、2,4'-および4,4'-異性体や、これらの混合物である。軟質フォームの生産のために好適なポリイソシアネートは、トルエン-2,4-および2,6-ジイソシアネートや、MDIや、TDI/MDIの組合せや、これらから作られるプレポリマーである。

【0056】

50

ポリオール（b2）に基づくイソシアネート末端プレポリマーもまた、ポリウレタン形成に使用することができる。そのような自己触媒性ポリオールをポリオール・イソシアネート反応混合物中で使用することは、未反応のイソシアネート・モノマーの存在を減少させ/無くすことになると考えられる。このことは、取扱条件および就労者の安全性を改善することから、コーティング用途および接着剤用途におけるTDIおよび/または脂肪族イソシアネート等のような揮発性イソシアネートにとって特に重要である。

【0057】

硬質フォームの場合には、有機ポリイソシアネートとイソシアネート反応性化合物を、イソシアネート・インデックス（NCO基の数もしくは当量をイソシアネート反応性水素原子当量の合計数で割って100を掛けた値として定義される）が80ないし500未満の範囲、ポリウレタンフォームの場合には好ましくは90ないし100の範囲、またコンビネーション・ポリウレタン-ポリイソシアネート・フォームの場合には好ましくは100ないし300の範囲となるような量で反応させる。軟質フォームの場合には、このようなイソシアネート・インデックスは一般には50ないし120、好ましくは75ないし110である。

10

【0058】

エラストマー、コーティングおよび接着剤の場合には、イソシアネート・インデックスは一般には80ないし125、好ましくは100ないし110である。

【0059】

ポリウレタン系フォームを生産するためには、発泡剤が一般に必要である。軟質ポリウレタンフォームの生産には、水が発泡剤として好適である。水の量は、ポリオール100重量部を基準として、好ましくは0.5ないし10重量部、より好ましくは2ないし7重量部である。カルボン酸または塩も発泡剤として使用することができ、また、(b2)のようなポリオールが軟質ポリウレタンフォーム生産用に特に効果的である。

20

【0060】

硬質ポリウレタンフォームの生産には、発泡剤として、水、水と炭化水素（ヒドロカーボン）との混合物、または完全に又は部分的にハロゲン化された脂肪族炭化水素が含まれる。水の量は、ポリオール100重量部を基準として、好ましくは2ないし15重量部の範囲、より好ましくは2ないし10重量部の範囲である。過剰量の水を用いる場合、硬化速度が小さくなり、発泡処理範囲が狭くなり、発泡密度が低くなり、又は成形性が悪くなる。また、水と組み合わせられる炭化水素（ヒドロカーボン）、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボンの量は、望ましいフォーム密度によって選択するのが適当であるが、ポリオール100重量部を基準として40重量部以下であるのが好ましく、30重量部以下であるのがさらに好ましい。追加的な発泡剤としての水（存在する場合に限る）の量は一般には全ポリオール組成物の全体重量の0.5ないし10重量部、好ましくは0.8ないし6重量部、さらに好ましくは1ないし4重量部、最も好ましくは1ないし3重量部である。

30

【0061】

炭化水素発泡剤は揮発性C<sub>1</sub>ないしC<sub>5</sub>炭化水素である。このような炭化水素の使用は、EP 421 269およびEP 695 322に記載されているように当該技術分野において公知である。好適な炭化水素発泡剤は、ブタンとその異性体、ペンタンとその異性体（シクロペンタンも含む）、およびこれらの組合せである。

40

【0062】

フルオロカーボンの例としては、フッ化メチル、ペルフルオロメタン、フッ化エチル、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、ペンタフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペルフルオロエタン、2,2-ジフルオロプロパン、1,1,1-トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタンが含まれる。

【0063】

50

本発明において使用するための部分的ハロゲン化フロロカーボンおよびクロロフルオロカーボンとしては、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、1, 1, 1 - トリクロロエタン、1, 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン (FCFC - 141b)、1 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエタン (HCF C - 142b)、1, 1 - ジクロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン (HCHC - 123) および 1 - クロロ - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエタン (HCF C - 124) が含まれる。

【0064】

また、完全ハロゲン化クロロフルオロカーボンとしては、トリクロロモノフルオロメタン (CFC - 11)、ジクロロジフルオロメタン (CFC - 12)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC - 113)、1, 1, 1 - トリフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC - 114)、クロロヘプタフルオロプロパン、およびジクロロヘキサフルオロプロパンが含まれる。ハロカーボン発泡剤は、ブタン、ペンタン (その異性体も含む)、ヘキサンまたはシクロヘキサンのような低沸点炭化水素と共に、または水と共に使用してよい。

【0065】

ポリオール (b2) が従来のアミンよりも酸性度に対する影響を受け難いことから、本発明の技術で水が存在する場合には、助発泡剤として、気体または液体としての二酸化炭素の使用が殊に重要である。

【0066】

上述した重要な構成成分に加えて、ポリウレタンポリマーを調製する際に、ある一定の他の成分を使用するのが望ましい場合が多い。これらの追加的な成分としては、界面活性剤、保存剤、難燃性付加剤、着色剤、抗酸化剤、補強剤、安定剤および充填剤がある。

【0067】

ポリウレタンフォームを製造するに際して、発泡反応混合物が硬化するまで当該反応混合物を安定化するために、ある一定量の界面活性剤を使用することが一般には好適である。そのような界面活性剤は、液体または固体の有機シリコン界面活性剤を含むのが有利である。他の界面活性剤としては、長鎖アルコールのポリエチレングリコールエーテル、長鎖アルキル酸の第三級アミンもしくはアルカノールアミン塩、アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸エステルおよびアルキルアリアルスルホン酸が含まれる。そのような界面活性剤は、発泡反応混合物が潰れたり大きく不均一なセルを形成したりしないように発泡反応混合物を安定化させるのに十分な量で使用される。通常、全ポリオール (b) の 100 重量部当たり 0.2 ないし 3 部の界面活性剤がこの目的のために充分である。

【0068】

ポリオール (および水が存在する場合には水) とポリイソシアネートとの反応のために一種またはそれ以上の触媒を使用してよい。第三級アミン化合物、イソシアネート反応性基をもったアミンおよび有機金属化合物を含め、適当な任意のウレタン触媒を使用してよい。代表的な第三級アミン化合物の例としては、トリエチレンジアミン、N - メチルモリホリン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ビス (ジメチルアミノエチル) エーテル、1 - メチル - 4 - ジメチルアミノエチル - ピペラジン、3 - メトキシ - N - ジメチルプロピルアミン、N - エチルモリホリン、ジメチルエタノールアミン、N - ココモリホリン、N, N - ジメチル - N', N' - ジメチルイソプロピルプロピレンジアミン、N, N - ジエチル - 3 - ジエチルアミノ - プロピルアミンおよびジメチルベンジルアミンが含まれる。また、代表的な有機金属触媒の例としては、有機水銀、有機鉛、有機鉄および有機錫触媒が含まれ、これらの中でも有機錫触媒が好適である。適当な有機錫触媒としては、塩化第一錫、ジブチルチンジラウレート等のようなカルボン酸錫塩のほか、米国特許第 2, 846, 408 号に開示されているような他の有機金属化合物が含まれる。アルカリ金属アルコキッド等のように、ポリイソシアヌレートを生じさせるポリイソシアネートの三量化用触媒もまた、必要によりここで使用してよい。アミン触媒の量は配合物の 0.02 ないし 5% で変えることができ、また、配合物の 0.001 ないし 1% の有機金属触媒を使用できる。

## 【 0 0 6 9 】

架橋剤または鎖延長剤は必要により添加してよい。架橋剤または鎖延長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等のような低分子量多価アルコール；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のような低分子量アミンポリオール；エチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレン-ビス(ο-クロロアニリン)等のようなポリアミンが含まれる。そのような架橋剤または鎖延長剤の使用は、米国特許第4,863,979号および同第4,963,399号およびEP 549,120に開示されているように当該技術分野において公知である。

## 【 0 0 7 0 】

建築用硬質フォームを調製する場合には、難燃性付加剤が一般に添加剤として含まれる。公知のどのような液体または固体の難燃性付加剤も本発明の自己触媒性ポリオールと共に使用することができる。一般に、そのような難燃性付加剤はハロゲン置換リン酸エステルおよび無機防炎剤である。一般的なハロゲン置換リン酸エステルは、トリクレシルホスフェート、トリス(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェートおよびテトラキス(2-クロロエチル)エチレンジホスフェートである。また、無機難燃性付加剤としては、赤リン、アルミナ水和物、三酸化アンチモン、硫酸アンモニウム、延展性黒鉛、尿素またはメラミンシアヌレート、または二種以上の難燃性付加剤の混合物が含まれる。一般に、難燃性付加剤(存在する場合に限る)は、存在する全ポリオールの100重量部当たり、5ないし50重量部、好ましくは5ないし25重量部のレベルで添加される。

## 【 0 0 7 1 】

本発明により生産されるフォームの用途は産業界において公知のものである。例えば、硬質フォームは建築土木業に使用され、また電化製品や冷蔵庫用の断熱用にも使用される。また、軟質フォームおよびエラストマーは、家具、靴底、自動車のシート、遮光板、ステアリングホイール、アームレスト、ドアパネル、遮音部およびダッシュボード等のような用途がある。

## 【 0 0 7 2 】

ポリウレタン製品の生産のための処理方法は、当該技術分野においてよく知られている。一般には、ポリウレタン形成反応混合物の成分を、例えば、ジー・オエルテル著、ハンサー出版社によるポリウレタン・ハンドブックに記載されているような目的のため従来技術に記載されているような任意の混合設備を使用することにより、任意の便宜な方法で混合してよい。

## 【 0 0 7 3 】

ポリウレタン製品は、射出、流し込み、吹付け、注型、圧延等により、連続的に又は不連続的に生産され、これらのポリウレタン製品は自由隆起(free rise)又は成形(molded)条件下、離型剤、金型内コーティング、金型内のインサートまたはスキンプットを用いて又はこれらを用いずに製造される。軟質フォームの場合、単一または二重の硬度でよい。

## 【 0 0 7 4 】

硬質フォームを生産するためには、衝突混合(impingement mixing)を含む従来混合方法とともに、公知のワン・ショット・プレポリマー法またはセミ・プレポリマー法を用いてもよい。硬質フォームは、紙、金属、プラスチック、木板等の他の材料とともにスラブストック、モールディング、キャビティ・フィリング(充填物)、スプレード(吹付け)・フォーム、フロッド(泡練り)・フォームまたはラミネート(積層体)の形態で生産してもよい。軟質フォームは自由隆起および成形のいずれでもよいが、マイクロセル・エラストマーは通常成形される。

## 【 0 0 7 5 】

以下の例は本発明を限定するものとして解釈すべきではない。特に明記しない限り、部および百分率は全て重量を基準として与えられるものである。

## 【 0 0 7 6 】

例において使用される原材料の説明は以下の通りである。

D E O A 1 0 0 % は、純粋なジエタノールアミンである。

テゴスタブ (Tegostab) B 8 7 1 5 L F は、ゴールドシュミット社 (Goldschmidt AG) より利用可能なシリコン系界面活性剤である。

テゴスタブ (Tegostab) B 8 7 1 9 L F は、ゴールドシュミット社より利用可能なシリコン系界面活性剤である。

テゴスタブ (Tegostab) B 4 1 1 3 は、ゴールドシュミット社より利用可能なシリコン系界面活性剤である。

ダブコ (Dabco) D C 5 1 6 9 は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社 (Air Products and Chemicals Inc.) より利用可能なシリコン系界面活性剤である。

ダブコ (Dabco) 3 3 L V は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社より利用可能な第三級アミン触媒である。

ダブコ (Dabco) N E - 2 0 0 は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社より利用可能な反応性第三級アミン触媒である。

ポリキャット (Polycat) 5 8 は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社より利用可能な第三級アミン触媒である。

トヨキャット (Toyocat) R X - 2 0 は、トーソー社 (Tosoh Corp.) より利用可能な反応性アミン触媒である。

D M A P A は、N, N - ジメチルプロピルアミンである。

D M E A は、N, N - ジメチルエタノールアミンである。

ヴォラノール (VORANOL) C P 1 4 2 1 は、ダウ・ケミカル・カンパニー (The Dow Chemical Company) より利用可能な平均ヒドロキシル価 3 2 のグリセリンで開始されたポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオールである。

ヴォラノール (VORANOL) 9 8 1 5 は、ダウ・ケミカル・カンパニーより利用可能な平均ヒドロキシル価 2 8 のグリセロールで開始されたポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオールである。

ヴォラノール (VORANOL) C P 6 0 0 1 は、ダウ・ケミカル・カンパニーより利用可能な平均ヒドロキシル価 2 8 のグリセロールで開始されたポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオールである。

スペックフレックス (SPECFLEX) N C 6 3 2 は、ダウ・ケミカル・カンパニーより利用可能なグリセロールとソルビトールの配合物で開始された 1, 7 0 0 当量ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオールである。

スペックフレックス (SPECFLEX) N C - 7 0 0 は、ダウ・ケミカル・カンパニーより利用可能な平均ヒドロキシル価 2 0 の 4 0 % S A N 系コポリマー・ポリオールである。

スペックフレックス (SPECFLEX) N S 5 4 0 は、ダウ・ケミカル・カンパニーより利用可能な M D I 系イソシアネートである。

スペックフレックス (Specflex) N E - 1 5 0 は、ダウ・ケミカル・カンパニーより利用可能な M D I 系イソシアネートプレポリマーである。

ヴォラネート (VORANATE) T - 8 0 は、ダウ・ケミカル・カンパニーより利用可能な T D I 8 0 / 2 0 である。

ルビネート (Rubinate) 7 4 0 3 は、ハンツマン - I C I (Huntsman-ICI) より利用可能なイソシアネートである。

ポリオール A は、D M E A で開始され 1 5 % E O キャッピングをもった 1, 0 0 0 当量プロポキシ化モノオールである。

ポリオール B は、N, N - ジメチル - トリス - (ヒドロキシメチル) - アミノメタンで開始され 1 5 % E O キャッピングをもった 1, 7 0 0 当量プロポキシ化トリオールである。

ポリオール C は、N - メチル - 1, 3 - プロパンジアミンで開始された 1, 0 0 0 当量プロポキシ化トリオールである。

ポリオール D は、2 - ジメチルアミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールに基づく 1 5 %

10

20

30

40

50

E Oキャッピングをもった1,000当量POモノオールである。

【0077】

全てのフォームが、ポリオール、界面活性剤、架橋剤、触媒および水を予備配合し、次に3,000RPMで5分間攪拌しながらイソシアネートを添加することにより、研究室において製造された。混合終了時に、当該反応剤を段ボール箱またはプラスチックカップに流し込んで自由隆起発泡 (free rise foaming) とするか、あるいは55 に加熱された30×30×10cmアルミニウム型 (mold) に流し込んで次に閉鎖した。使用した離型剤はクラウバーケミー (Klueber Chemie) より利用可能なクラウバー41-2013である。自由隆起フォームの場合、クリーム時間、ゲル時間および完全隆起時間のような主要反応性パラメータを記録する。成形品の場合、表面欠陥が存在しない最少離型時間に達するまで、成形品を手で離型して手でマーキングした欠陥を見ることにより、特定離型時間における硬化を評価した。自由隆起フォームおよび成形フォームの両方の場合で、密度が決定的なパラメータであることから、密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) を測定した。

【0078】

例1

配合1Aおよび1Bに従って、自由隆起軟質フォームを製造した。比較のため、ポリオールAの100重量部中に存在する濃度での触媒としてポリオールAのスターターを用いた配合1Cに従って自由隆起フォームを製造した。これらのフォームは本発明を構成しない。配合は全て重量部による。結果を以下の表に示す。

【表1】

	1A*	1B*	1C*
ゲオノール9815	71	66	76
スペックフレックスNC700	24	24	24
ポリオールA	5	10	0
DMEA	0	0	0.9
DEOA	0.5	0.5	0.5
B-8715	0.5	0.5	0.5
B-8719	0.15	0.15	0.15
水	2.5	2.5	2.5
ルビネット7403	47.7	47.7	47.7
クリーム時間 (秒)	23	22	11
ゲル時間 (秒)	240	165	190
隆起時間 (秒)	360	260	295
自由隆起密度 $\text{kg}/\text{m}^3$	58.3	51.7	47.3
最終フォームのコメント	僅かな臭い	僅かな臭い	不快な臭い

\* 本発明を構成しない。

【0079】

次に、55 に保持された型を使用して  $59\text{kg}/\text{m}^3$  の密度で、これら三種の配合物を製造した。得られた成形品は良好な膜外観 (skin aspect) を示した。フォーム1Cは離型時に強い不快なアミン臭を有したが、このことは当該DMEAの全てが (OH基を含有するが) 発泡隆起時および次の硬化時に完全に反応するわけではないことを示す。これらの例は、配合物における低濃度のポリオールAによって、従来のアミン触媒を必要とすることなく軟質フォームが生成することを示す。

## 【 0 0 8 0 】

## 例 2

ともにポリオール A に基づく下記の配合物 2 A および 2 B を用い、高圧機械を使用して、二種の自由隆起軟質 PU フォームおよび二種の成形軟質 PU フォームを製造した。

【表 2】

処理	配合 2A*		配合 2B*	
	自由隆起	成形	自由隆起	成形
ウレタン CP6001	89.4	89.4	89.4	89.4
ポリオール A	10.6	10.6	10.6	10.6
ウレタン CP1421	2.65	2.65	2.65	2.65
水	4.6	4.6	4.6	4.6
DEOA 100%	0.35	0.35	0.35	0.35
グリセロール	0.10	0.10	0.10	0.10
DMPA	0.20	0.20	0.20	0.20
ポリキャット 58	0.10	0.10	0.10	0.10
テコスタブ B4113	0.5	0.5	0.5	0.5
スプレックフレックス NE-150	70.9	70.9	79.2	79.2
クリーム時間 (秒)	10		9	
ゲル時間 (秒)	68		68	
隆起時間 (秒)	83		89	
取出時間 (秒)		40		42
離型時間 (分)		3' 30		3' 30
密度 kg/m <sup>3</sup>	30	44.7	29	45.0

\* 本発明の実施例ではない。

## 【 0 0 8 1 】

これらの例により、配合物における低濃度のポリオール A の使用によって、ダブコ 33 LV やナイアックス (NiAx) A - 1 のような強力な触媒を必要とすることなく、イソシアネート反応性触媒である D M A P A およびポリキャット 58 だけを使用して速い離型時間で軟質フォームが生成することが確認される。したがって、生成したフォームは、例 5 で実証されるように非常に低レベルのアミン放出しか行わない。

## 【 0 0 8 2 】

## 例 3

アミン触媒を含有しない下記の配合物 3 を使用して、ポリオール B を用いた自由隆起軟質ポリウレタンフォームを製造した。

【表 3】

処理	配合 3 *	
	自由隆起	
ウレタン 9815	10	
スペックフレックス NC-700	24	
ウレタン CP-1421	2.0	
ポリオール B	66	
水	2.5	
DEOA 100%	0.5	
テコスタブ B8719LF	0.15	
スペックフレックス NS-540	38.2	
ウレタン T-80	4.2	
クリーム時間 (秒)	15	
ゲル時間 (秒)	198	
隆起時間 (秒)	147	
密度 kg/m <sup>3</sup>	48.9	

10

\* 本発明の実施例ではない。

20

## 【0083】

この例は、ポリオール B によって、従来のアミン触媒の使用を必要とすることなく良好なフォームが生成することを示す。

## 【0084】

## 例 4

配合物中にポリオール B とともにイソシアネート反応性の低レベルのアミン触媒を使用して、高圧機械で三種の成形フォーム 4 A、4 B および 4 C を製造した。これらの試験は、良好な発泡処理および物理的特性が得られることを確認するものである。

30

【表4】

	4A*	4B*	4C*
ウオラノール CP6001	61.2	61.2	61.2
ホリオール B	38.8	38.8	38.8
ウオラノール CP1421	1.6	1.6	1.6
水	4.0	4.0	4.0
DEOA 100%	0.37	0.37	0.37
ダブコ NE-200	0.21	0.21	0.21
トヨキヤット RX-20	0.21	0.21	0.21
グリセロール	0.10	0.10	0.10
テコスタブ B4113	0.53	0.53	0.53
スペックフレックス NE-150	63.3	70.4	73.8
取出時間 (秒)	83	68	105
離型時間 (分)	4' 30	4' 30	4' 30
成形密度 kg/m <sup>3</sup>	44.6	45.5	45.8

\* 本発明の実施例ではない。

## 【0085】

これらの例により、ポリオール B によって、低レベルの安定性触媒でも離型の速いフォームが生成することが確認される。したがって、これらのフォームは例 5 で実証されるように非常に低レベルのアミン放出しか行わない。

## 【0086】

## 例 5

加熱下での促進劣化試験を、PVCシートの存在下、閉鎖容器内で以下の条件下で行った。以下で報告される配合物を用いて製造したパッド芯の各々から切り取ったサンプルサイズ 50 × 50 × 50 mm のフォーム (約 6 グラムのフォーム) を 1 リットル・ガラスジャーの底部に置き、次にベネック - カリコ (Benecke-Kaliko) より入手した一片の灰色 PVC 膜見本 E 6 0 2 5 3 7 3 A 0 1 7 5 A を当該ジャーのリムにより保持されたクロム - ニッケル合金系の糸で吊るし、次にジャーを密閉した。次に、全てのジャーをオープンに入れて 115 °C にて 72 時間 (3 日間) 加熱した。冷却後、PVC シートを、ミノルタ・クロマ・メーター CR 2 1 0 (布地やテクスチャ加工表面等の表面の反射色を測定するためのコンパクト型トリ・スティミュラス・カラー・アナライザー) を使用して変色について測定した。この読取値とデルタ E の計算値が高くなる程、フォームを含有しないジャー内でそれ自体での劣化を受ける PVC 膜の対照サンプルと比較して、フォームを含有するジャー内で劣化後の当該サンプルの変色が大きくなる。逆に、この読取値が小さくなる程、当該サンプルが対照 PVC に近くなる。この簡潔な試験により、フォームから放出されるアミン蒸気が PVC 脱塩化水素に及ぼす効果、したがって色とテクスチャの変化に及ぼす効果が測定される。例えば、従来の第三級アミン (0.05 PHP でのダブコ 33LV、0.05 PHP でのナイアックス A - 1 および 1.6 PHP でのナイアックス A - 4) により触媒されたため本発明を構成しないフォーム 5\* は PVC 膜を強く黒変し、20 以上という高いミノルタ評価を示した。その他のフォームは前記例において述べたものである。

【表5】

	5*	2A*	2B*	4A*	4B*	4C*
ミノルタ評価						
デルタE	20.2	6.6	3.8	2.1	1.4	0.7

\* 本発明を構成しない。

10

## 【0087】

これらのデータにより、この促進加熱劣化試験で得られたPVC着色値が非常に小さいことから、ポリオールAおよびポリオールBに基づくこれらのフォームが非常に低レベルのアミン放出しか行わないことが確認される。

## 【0088】

## 例6

他の触媒を含有しない以下の配合物を使用して、ポリオールDを用いた良好なフォームを製造した。

【表6】

20

スペックフレックス NC632	50
スペックフレックス NC700	40
ポリオールD	10
水	3.0
DEOA	1.2
ダブコDC5169	0.60
ウォラネートT-80	37.4
クリーム時間 (秒)	6
隆起時間 (秒)	50

30

例6は、本発明の実施例ではない。

## 【0089】

本願明細書を考慮し又は本願明細書に開示された発明の実施を考慮することにより、当業者には本発明の他の実施形態が明らかになるであろう。本願明細書および例は単なる例示として考慮されるべきであり、本発明の真の範囲と趣旨は請求の範囲によって表されるものである。

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 カザティ, フランソワ エム.

フランス国, エフ - 0 1 2 8 0 プレバサン - モアン, シュマン デ ベルジュロンネット, 6 7  
レジダンス ルソー

(72)発明者 ソネー, ジャン - マリー エル.

スイス国, セアッシュ - 1 2 7 6 ジャンジャン, ルート ドゥ ジブラン 2 4

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特開昭54 - 034348 (JP, A)

特開平02 - 070718 (JP, A)

特開平05 - 214091 (JP, A)

特開平08 - 208797 (JP, A)

特表2005 - 500416 (JP, A)

特表2005 - 500417 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87

C08L 75/00 - 75/16

C09D175/00 - 175/16

C09J175/00 - 175/16

CAplus/REGISTRY(STN)