

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4109545号
(P4109545)

(45) 発行日 平成20年7月2日(2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月11日(2008.4.11)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 18/10	(2006.01)	CO8G 18/10	
CO8G 18/48	(2006.01)	CO8G 18/48	F
CO8G 18/76	(2006.01)	CO8G 18/76	Z
CO8G 101/00	(2006.01)	CO8G 101:00	

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-568002 (P2002-568002)	(73) 特許権者	500030150
(86) (22) 出願日	平成14年1月14日 (2002.1.14)		ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2004-526021 (P2004-526021A)		アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト・レイク・シティ, ハンツマン・ウェイ500
(43) 公表日	平成16年8月26日 (2004.8.26)	(74) 代理人	100089705
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/000280		弁理士 社本 一夫
(87) 国際公開番号	W02002/068493	(74) 代理人	100076691
(87) 国際公開日	平成14年9月6日 (2002.9.6)		弁理士 増井 忠武
審査請求日	平成16年10月8日 (2004.10.8)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	01104687.7		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成13年2月26日 (2001.2.26)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネート末端プレポリマーとイソシアネート反応性組成物とを水の存在下で反応させることを含んでなる軟質ポリウレタンフォームの調製方法であって、

前記反応が70～120のイソシアネート指数で行われ、前記プレポリマーが5～30重量%のNCO価を有し、

前記プレポリマーが

ポリイソシアネート〔a〕80～100重量%のジフェニルメタンジイソシアネート、ここで該ジフェニルメタンジイソシアネートは、40重量%以上の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または前記ジフェニルメタンジイソシアネートの誘導体（この誘導体は25で液体である）を含んでなる、と、b〕20～0重量%の、別のポリイソシアネートからなる〕と、

ポリエーテルポリオール〔2～8の平均公称官能価、750～5000の平均当量、2000～12000の平均分子量、および50～90重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオールと、2～8の平均公称ヒドロキシル官能価、750～5000の平均当量、2000～12000の平均分子量、および0～25重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオール（これら二つのポリエーテルポリオールは10：90～90：10の重量比で用いられる）〕と

の反応生成物であって、

前記イソシアネート反応性組成物が、

a) 80～100重量%の、2～8の平均公称官能価、750～5000の平均当量、2000～12000の平均分子量、および50～90重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオールと、

b) 20～0重量%の、水ではない1種以上の他のイソシアネート反応性化合物とからなる、前記方法。

【請求項2】

前記プレポリマーが10～25重量%のNCO価を有し、

前記プレポリマーが、

ポリイソシアネート〔70重量%以上の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または前記ジフェニルメタンジイソシアネートの誘導体(この誘導体は25
10
で液体である)を含んでなるジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリイソシアネートからなる〕と、

ポリエーテルポリオール〔2～6の平均公称官能価、1000～4000の平均当量、2000～10000の平均分子量、および60～85重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオールと、2～6の平均公称ヒドロキシル官能価、1000～4000の平均当量、2000～10000の平均分子量、および5～20重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオール(これらの二つのポリエーテルポリオールは30:70～70:30の重量比で用いられる)〕と

の反応生成物であり、

前記イソシアネート反応性組成物が、

a) 80～100重量%の、2～6の平均公称官能価、1000～4000の平均当量、2000～10000の平均分子量、および60～85重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオールと、

b) 20～0重量%の、水ではない1種以上の他のイソシアネート反応性化合物とからなる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

請求項1～2のいずれか1項に記載の方法によって得ることができる軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項4】

請求項1～2のいずれか1項に記載の方法によって得られる軟質ポリウレタンフォーム

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

本発明は、軟質ポリウレタンフォームの調製方法に関する。

より具体的には、本発明は、オキシエチレン高含量のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールと、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)高含量のポリイソシアネートとから製造されたポリイソシアネート末端プレポリマーを使用する軟質ポリウレタンフォームの調製方法に関する。オキシエチレン(EO)高含量のポリオールと4,4'-MDI高含量のポリイソシアネートとから軟質フォームを調製する方法
40
は、欧州特許第EP 547765号に開示されている。このEP 547765に記載の実施例により、低レジリエンスの低密度フォームが提供される。

【0002】

同時係属中の出願EP 99105419.8は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、オキシエチレン高含量のポリオール、および水を反応させることによる、軟質ポリウレタンフォームの製造方法を開示している。

【0003】

従来の技術では、以下の点に注意が払われていなかった。軟質フォームの製造に適した装置は、多くの場合、異なった化学薬品を含有する異なった配合物から軟質フォームを製造するために使用される。比較的高いオキシプロピレン含量を有するポリオール(PO-

10

20

30

40

50

ポリオール)からフォームを製造した後に、比較的高いオキシエチレン含量を有するポリオール(E O - ポリオール)からフォームを製造する場合、最初のポリオールが後のポリオールに少量混入するため、後のフォームが極めて劣化してしまうことが、現在観察されている。例えば、少量のP O - ポリオールが、ポリオールタンク、混合装置、および/またはタンクから混合装置への送液部に残存するため、こういった混入が生じうる。こういった混入は、もちろん装置全体を徹底して清掃および洗浄することによって避けることができる。しかしながら、これは労力と時間を要し、環境にも悪影響をおよぼす(洗浄後、汚染された大量の廃棄物が発生する)。したがって、この問題に対する他の解決策を見出す必要がある。

【0004】

10

驚くべきことに、P O - ポリオールに対し多量のE O - ポリオールを含んでなるフォーム配合物の感受性を、特別なプレポリマーを使用することによって大幅に減少できることが今回見出された。

【0005】

したがって、本発明は、ポリイソシアネート末端プレポリマーとイソシアネート反応性組成物とを水の存在下で反応させることを含んでなる軟質ポリウレタンフォームの調製方法であって、

前記反応が70～120のイソシアネート指数で行われ、前記プレポリマーが5～30重量%のNCO価を有し、前記プレポリマーが

ポリイソシアネート(a)80～100重量%の、40重量%以上の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または前記ジフェニルメタンジイソシアネートの誘導体(この誘導体は25で液体である)を含んでなるジフェニルメタンジイソシアネートと、b)20～0重量%の、別のポリイソシアネートからなる)と、

20

ポリエーテルポリオール(2～8の平均公称官能価、750～5000の平均当量、2000～12000の平均分子量、および50～90重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオールと、2～8の平均公称ヒドロキシル官能価、750～5000の平均当量、2000～12000の平均分子量、および0～25重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオール(これら二つのポリエーテルポリオールは10:90～90:10の重量比で用いられる))との反応生成物であって、

前記イソシアネート反応性組成物が、a)80～100重量%の、2～8の平均公称官能価、750～5000の平均当量、2000～12000の平均分子量、および50～90重量%のオキシエチレン含量を有するポリエーテルポリオールと、b)20～0重量%の、水ではない1種以上の他のイソシアネート反応性化合物とからなる前記方法に関する。

30

【0006】

また、本発明は、本発明の方法によって得ることができる軟質ポリウレタンフォーム、および本発明の方法によって得られた軟質ポリウレタンフォームに関する。

上記の特別なプレポリマーを使用することによって、P O - ポリオールの感受性は大幅に減少する。

【0007】

40

フォームを金型中で製造する場合、同時係属中の出願EP 99105419.8に記載されているように、内部離型剤を使用せず、かつ外部離型剤を繰り返し使用することもなく、これらのフォームと金型から容易に取出すことができる。さらに、これらのフォームは、レジリエンス、引裂強さ、クリーブ、伸び、および圧縮残留歪に関し、特に低密度において、良好な値を示す。以下の表に、本発明のフォームの上記特性について、一般的範囲と好ましい範囲とを、測定方法と共に示す。

【0008】

【表 1】

【表 1】

	一般的範囲	好ましい範囲	測定方法
引裂強さ、N/m	100～500	150～400	ISO/DIS8067
クリープ、%	2～5	2.2～4.5	下記参照*
伸び、%	100～200	120～200	ISO 1798
圧縮残留歪 (乾燥、50%)、%	1～5	1～10	ISO 1856
(加湿、50%)、%	0～10	0～8	

10

*クリープは、Utech '94 proceedings, Paper 5 of A. Cunningham et al, pages 1-6中に開示されている方法によって測定される。

【0009】

本発明に関して、以下の用語は以下の意味を有する：

1) イソシアネート指数またはNCO指数または指数：

配合物中に存在するイソシアネート反応性水素原子でNCO基を割った比であり、パーセントで表される：

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性水素}]} \quad (\%)$$

[活性水素]。

20

【0010】

言い換えれば、NCO指数は、配合物中で使用されるイソシアネート反応性水素量と反応するイソシアネートの理論的必要量に対する、配合物中で現実に使用されるイソシアネートの比率（パーセント）を表す。

【0011】

本明細書で使用するイソシアネート指数は、イソシアネート成分とイソシアネート反応性成分とを含む実際の発泡過程の観点から考慮すべきである。予備工程で消費され、改質ポリイソシアネート（当技術においてプレポリマーと呼ぶイソシアネート誘導体などを含む）を生成するイソシアネート基、または予備工程で消費される活性水素（例えば、イソシアネートと反応して、改質ポリオールまたはポリアミンを生成するもの）は、すべて、イソシアネート指数の計算において考慮されない。実際の発泡段階において存在する遊離のイソシアネート基と遊離のイソシアネート反応性水素（水のイソシアネート反応性水素を含む）のみが考慮される。

30

【0012】

2) イソシアネート指数を計算するために、本明細書で使用する「イソシアネート反応性水素原子」という表現は、反応性組成物中に存在するヒドロキシル基およびアミン基中の活性水素原子の総数を指し；これは、実際の発泡過程においてイソシアネート指数を計算するために、一つのヒドロキシル基は一つの活性水素を含んでなり、一つの第一アミンは一つの活性水素を含んでなり、一つの水分子は二つの活性水素を含んでなると考えることを意味する。

40

【0013】

3) 反応系：成分の組み合わせである。ここで、ポリイソシアネートは、イソシアネート反応性成分とは別個の1つ以上の容器に保たれる。

4) 本明細書で 사용되는「ポリウレタンフォーム」という表現は、ポリイソシアネートをイソシアネート反応性水素含有化合物と、発泡剤を使用して反応させることによって得られる気泡製品を指し、そして具体的には、反応性発泡剤としての水（水がイソシアネート基と反応し、尿素結合および二酸化炭素が生成し、そしてポリ尿素・ウレタンフォ

50

ームが製造されることを含む)と、イソシアネート反応性化合物としてのポリオール、アミノアルコール、および/またはポリアミンとから得られる気泡製品を含む。

【0014】

5) 「平均公称ヒドロキシ官能価」または「平均公称官能価」という用語は、本明細書において、ポリオールまたはポリオール組成物の数平均官能価(分子当たりのヒドロキシ基の数)を表すために用いられる。これは、これらを調製する際に使用された開始剤(類)の数平均官能価(分子当たりの活性水素原子の数)であるという仮定に基づくが、多くの場合、実際には末端不飽和がいくらか存在するため多少小さい。

【0015】

6) 「平均」という用語は、特に示さない限り数平均である。

好ましくはポリイソシアネートa)は以下から選択される: 1) 40%以上、好ましくは60%以上、および最も好ましくは70重量%以上の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含んでなるジフェニルメタンジイソシアネート、2) ポリイソシアネート1)のカルボジイミドおよび/またはウレトニイミン改質変種(この改質変種は20重量%以上のNCO価である)、3) ポリイソシアネート1)のウレタン改質変種(この変種は、20重量%以上のNCO価を有し、過剰のポリイソシアネート1)と、2~4の平均公称ヒドロキシ官能価、1000以下の平均分子量を有するポリオールとの反応生成物である)、および4) 前記のいずれものポリイソシアネートの混合物。ポリイソシアネート1)は、40重量%以上の4,4'-MDIを含んでなる。このようなポリイソシアネートは、当技術分野において公知であり、純粋な4,4'-MDI、4,4'-MDIと60重量%以下の2,4'-MDIおよび2,2'-MDIとの異性体混合物を含む。異性体混合物中の2,2'-MDIの量は、むしろ不純物のレベルで、一般に2重量%を越えないものであり、60重量%までの残部は2,4'-MDIであることに留意すべきである。このようなポリイソシアネートは、当技術分野において公知であり、市販されている; 例えば、Huntsman International LLC (Suprasecの商標を所有)の事業であるHuntsman Polyurethanes社のSuprasec (商標) MPRである。

【0016】

上記のポリイソシアネート1)のカルボジイミドおよび/またはウレトニイミン改質変種も、当技術分野において公知であり、市販されている; 例えば、Huntsman Polyurethanes社のSuprasec 2020。

【0017】

上記のポリイソシアネート1)のウレタン改質変種も、当技術分野において公知であり、市販されている; 例えば、Huntsman Polyurethanes社のSuprasec 2015。

【0018】

他のポリイソシアネートb)は、脂肪族、脂環族、芳香脂肪族、および、好ましくはトルエンジイソシアネート(2,4および2,6-異性体、およびこれらの混合物である)などの芳香族ポリイソシアネート、並びにジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)と、2より大きいイソシアネート官能価を有する、当技術分野において「クルード」MDIまたは高分子MDI(ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート)として知られるMDIオリゴマーとの混合物から選択することができる。トルエンジイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートの混合物も同様に使用することができる。ポリイソシアネートは、他のポリイソシアネートb)を含有しないことが好ましい。

【0019】

プレポリマーおよびイソシアネート反応性組成物中で使用される50~90重量%のオキシエチレン含量を有するポリオールは、オキシプロピレンおよび/またはオキシブチレン基のような他のオキシアルキレン基を含有するポリエーテルポリオールから選択され、好ましくはこれらのポリエーテルポリオールは、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレ

10

20

30

40

50

ンポリオールである。これらのポリオールは、2～8、好ましくは2～6の平均公称官能価、750～5000、好ましくは1000～4000の平均当量、2000～12000、好ましくは2000～10000の平均分子量、および好ましくは60～85重量%のオキシエチレン含量を有する。ポリマー鎖におけるオキシエチレンおよび他のオキシアルキレン基の配列は、ランダム配列、ブロック共重合体配列、またはこれらの組み合わせであることができる。ポリオールの混合物を使用することができる。このようなポリオールの調製方法は公知であり、このようなポリオールは市販されている；例えば、Bayer社のArcol(商標)2580、Shell社のCaradol(商標)3602、およびBASF社のLupranol(商標)9205、並びにHuntsman Polyurethanes社のDaltoce1 F442である(Daltoce1は、Huntsman International LLCの商標である)。

10

【0020】

プレポリマー中およびポリオールa)として使用される、50～90重量%のオキシエチレン含量を有するポリオールは、同一でも異なっていてもよい。

プレポリマー中で使用される0～25重量%のオキシエチレン含量を有するポリオールは、上記のオキシエチレン含量を有するポリオキシプロピレンポリオールおよびポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールから選択される。これらのポリオールは、2～8、好ましくは2～6の平均公称官能価、750～5000、好ましくは1000～4000の平均当量、2000～12000、好ましくは2000～10000の分子量を有し、および好ましくは5～20重量%のオキシエチレン含量を有する。ポリマー鎖におけるオキシエチレンおよび他のオキシアルキレン基の配列は、ランダム配列、ブロック共重合体配列、またはこれらの組み合わせであることができる。これらの中で最も好ましいものは、全てのオキシエチレン基がポリマー鎖の末端にあるもの(チップドまたはキャップドと呼ばれる)である。ポリオールの混合物を使用することもできる。こういったポリオールの調製方法は公知であり、このようなポリオールは市販されている；例えば、Huntsman Polyurethanes社のDaltoce1 F428およびDaltoce1 F460である。

20

【0021】

プレポリマー中で使用される50～90重量%のオキシエチレン含量を有するポリオールと0～25重量%のオキシエチレン含量を有するポリオールとの相対的な量は、90：10～10：90(重量：重量)、好ましくは30：70～70：30(重量：重量)、最も好ましくは40：60～60：40(重量：重量)である。プレポリマーは、公知の方法で調製される。ポリオールを予備混合し、次いで過剰に用いられるポリイソシアネートと混合することが好ましい。プレポリマーの調製において、フォームの調製に用いる全てのポリイソシアネートを使用する必要はない；ポリイソシアネートの一部のみをプレポリマーの調製に使用した場合、他の部分は、プレポリマーの調製後に加えるものである。さらに好ましくは、ポリイソシアネートa)は、その全てまたは一部をプレポリマーの調製に使用し、ポリイソシアネートb)は、使用する場合、その全てをプレポリマーにその調製後に加える。プレポリマーの調製におけるポリイソシアネートとポリオールとの相対的な量は、所望するNCO価、選択したポリイソシアネートおよびポリオールの種類、および選択したポリオールの相対的な量に依存するものであり；これは、上記のような選択が行われた場合、当業者に公知の方法で計算することができる。プレポリマーは、ポリイソシアネートとポリオールとを混合し、これらを反応させることによって製造する。反応は一般的に15～100の温度で行うことができ、所望により、ウレタン基の形成を促進する触媒を使用してもよい。プレポリマーのNCO価は、好ましくは10～25重量%である。フォームの調製で使用するイソシアネート反応性組成物中のポリエーテルポリオールa)の量は、ポリイソシアネート末端プレポリマーの重量に基づいて計算して、好ましくは30重量%以上である。

30

40

【0022】

0～20重量%、好ましくは0～10重量%の量で使用することができる他のイソシア

50

ネット反応性化合物は、ポリエーテルポリアミン、ポリエステルポリオール、および2000以上の分子量を有するポリエーテルポリオール（先に記載したものと異なる）から選択され、具体的には、50%未満または90重量%より多いオキシエチレン含量を有するポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールから選択することができる他のポリエーテルポリオールから選択することができる。好ましいポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールは、5～30%、好ましくは10～25重量%のオキシエチレン含量を有するものであって、オキシエチレン基の全てまたは一部がポリマー鎖の末端にあるものである（いわゆるEO-チップドポリオール）。これらの他のポリエーテルポリオールは、好ましくは2～8、より好ましくは2～6の平均公称官能価、および好ましくは2000～12000、より好ましくは2000～10000の平均分子量を有する。さらに、他のイソシアネート反応性化合物は、連鎖延長剤および架橋剤から選択することができ、これは、2000未満、好ましくは1000以下の平均分子量、および2～8の官能価を有するイソシアネート反応性化合物である。このような連鎖延長剤および架橋剤の例として、エチレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、スクロース、ソルビトール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン、エチレンジアミン、トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、2～8の平均公称官能価および2000未満の平均分子量を有するポリオキシエチレンポリオール、例えば前記の分子量を有するエトキシ化されたエチレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、スクロース、およびソルビトール、2000未満の平均分子量を有するポリエーテルジアミンおよびポリエーテルトリアミンである。前記の他のイソシアネート反応性化合物の混合物も同様に使用することができる。最も好ましい他のイソシアネート反応性化合物は、5～30重量%のオキシエチレン含量を有する前記のポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、連鎖延長剤、架橋剤、およびこれらの混合物から選択される。

【0023】

前記ポリオールとしては、先に記載した種類のポリオール中に付加ポリマーまたは縮合ポリマーがある分散液または溶液が含まれる。しばしば「ポリマーポリオール」と呼ばれるこのような改質ポリオールは、従来の技術において十分に説明されており、上記のポリエーテルポリオール中で1以上のビニルモノマー（例えば、スチレンおよび/またはアクリロニトリル）を*in situ*重合することによって得られる生成物、または上記のポリオール中でポリイソシアネートとアミノ官能性化合物および/またはヒドロキシ官能性化合物（例えば、トリエタノールアミン）とを*in situ*反応によって得られる生成物を含む。1～50重量%の分散されたポリマーを含有するポリオキシアルキレンポリオールは特に有用である。分散されたポリマーの粒子の大きさは、50ミクロンより小さいことが好ましい。

【0024】

ここ数年の間に、低不飽和量のポリエーテルポリオールを調製する方法がいくつか発表された。これらの進展により、分子量範囲の上限近くのポリエーテルポリオールを使用することが可能になり、現在では、受容可能な程度に低い不飽和量のポリオールを調製することができる。本発明によれば、低水準の不飽和を有するポリオールも同様に使用することができる。特に低い水準の不飽和を有する高分子量のポリオールを使用することができる。

【0025】

2～8の平均公称官能価、750～5000の平均当量、2000～12000の平均分子量、および（フォームの製造で使用するイソシアネート反応性化合物の全量（変種の製造中に使用したものを含む）に基づいて計算して）50～90重量%のオキシエチレン含量を有するポリオールの量が90重量%より多いことが、最も好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

また、所望により以下の成分をさらに使用することができる：ウレタン結合の形成を促進する触媒（オクタン酸スズおよびジブチルスズジラウレートのようなスズ触媒、トリエチレンジアミンのような第三アミン触媒、およびジメチルイミダゾールのようなイミダゾール、並びにマレイン酸エステルおよび酢酸エステルのような他の触媒）；界面活性剤；難燃剤；発煙抑制剤；紫外線安定剤；着色剤；微生物阻害剤；充填剤；内部離型剤（この薬剤は製造した物質の取出しをより容易にするために使用してもよいが、不可欠ではない）および外部離型剤（この薬剤は最初の成型の開始時にのみ使用するのが好ましい）。

【 0 0 2 7 】

本発明に特有の特徴の一つは、スズ触媒なしで各成分を反応させてフォームを製造することが好ましい点である。スズ触媒を使用しないにもかかわらず、低密度、高レジリエンス、かつ他の良好な特性を有する軟質フォームを得ることが可能である。

10

【 0 0 2 8 】

フォームの調製において使用可能な別の触媒群は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のカルボン酸塩である。この触媒は、周期表のⅠA族およびⅡA族のいずれの金属の塩であってもよいが、一般的にカリウム塩およびナトリウム塩のようなアルカリ金属塩、特にカリウム塩が好ましい。所望により、塩の混合物（カリウム塩およびナトリウム塩の混合物など）を使用することができる。

【 0 0 2 9 】

触媒的に有効な塩の量は、通常、反応物 100 重量部当たり 0.1 ~ 5、好ましくは 0.2 ~ 3 重量部の範囲である。

20

カルボン酸基は、酢酸基、ヘキサン酸基、2 - エチルヘキサン酸基およびオクタン酸基のような 2 ~ 10 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸基から選択することができる。

【 0 0 3 0 】

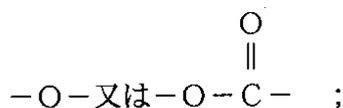
特にカルボン酸基は、式 R - E - A - C O O - を有するものから選択することができ、式中

A は、1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を有する炭化水素ジラジカルであり；

E は、以下の式であり

【 0 0 3 1 】

【化 1】



30

【 0 0 3 2 】

R は、X - R₁ - (OR₂)_n - である（式中、X は CH₃ - または OH - であり、R₁ は、1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有する炭化水素ジラジカルであり、R₂ は、2 ~ 4、好ましくは 2 または 3 個の炭素原子を有する炭化水素ジラジカルであり、および n は、0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5 である）。

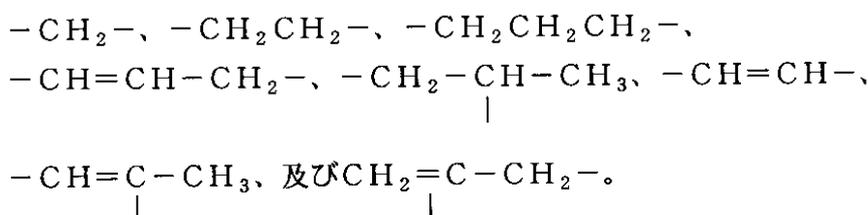
【 0 0 3 3 】

A は、以下の式

40

【 0 0 3 4 】

【化 2】



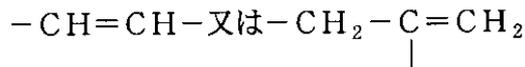
50

【 0 0 3 5 】

に示すジラジカルから選択することができる。最も好ましいジラジカルは、

【 0 0 3 6 】

【 化 3 】



【 0 0 3 7 】

である。

R_1 は、Aとして記述したジラジカル、並びに例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、およびオクタンから二つの水素原子を除去して得たラジカルから選択することができる。 R_1 として最も好ましいラジカルは、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、およびプロピレンである。

10

【 0 0 3 8 】

R_2 は、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、エチルエチレン、およびプロピレンから選択することができる。最も好ましい基は、エチレンおよびプロピレンである。

このような触媒とその調製は、欧州特許第EP294161号、EP220697号、およびEP751114号にあるように、公知である。

【 0 0 3 9 】

触媒の例として、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ヘキサン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、エトキシ酢酸カリウム、エトキシ酢酸ナトリウム、マレイン酸とエトキシエタン、エトキシエトキシエタン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールとのヘミエステルのカリウム塩、並びにこのようなヒドロキシ含有化合物と、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸またはフマル酸とのヘミエステルのカリウム塩である。これらの触媒の混合物も同様に使用することができる。

20

【 0 0 4 0 】

水を発泡剤として使用する。所望により、当技術分野において公知の炭化水素（例えば、いわゆるCFC類およびHCFC類、 N_2 並びに CO_2 ）である他の発泡剤も併用される。水を、所望により CO_2 と共に発泡剤として使用することが最も好ましい。発泡剤の量は、所望する密度に依存する。水の量は0.8~5重量%であり；使用するすべての他の成分の量に基づいて計算され、そして所望する密度に依存するものである。

30

【 0 0 4 1 】

フォームを調製する反応は、70~120、好ましくは80~110のNCO指数で行われる。軟質フォームは、15~150kg/m³、好ましくは15~80、最も好ましくは25~70kg/m³の自由膨張密度（ISO 845）を有してよい。

【 0 0 4 2 】

フォームは、自由膨張法、スラブ材法、または成型法によって製造することができる。

成型法は、制約フォーム膨張または非制約フォーム膨張で行うことができる。非制約フォーム膨張では、フォームの製造に使用する成分を開放容器に送入し、密閉用の上蓋または膨張するフォーム上の重りなしで、フォームを成型および膨張させる。制約フォーム膨張では、膨張するフォーム上に重りを載せて容器中でフォームを膨張させるか、密閉した金型中でフォームを膨張させる。成型法は、当該技術分野において公知のいかなる種類の金型中で行うことができる。このような金型としては、例えば、ポリウレタンの家具の部品、自動車の座席、および他の自動車の部分（例えば、肘掛およびヘッドレスト）の製造用に商業的に使用される金型がある。成型法は、いわゆる低温硬化（cold-cure）成型法であり、フォームの製造に用いられる成分は、周囲温度~80、好ましくは70までの温度で金型に送入され、加工の間、金型は、周囲温度~80、好ましくは70までの温度に保たれる。金型から取出した後、所望により、1時間~2日間、周囲温度~10

40

50

0、好ましくは周囲温度～70でフォームを硬化する。

【0043】

イソシアネート反応性成分は、ポリイソシアネートと接触させる前に、所望により所望の成分と予備混合してもよい。他に、これらは、別個の原料を介してポリイソシアネートと接触させることもできる。

【0044】

本発明を、以下の実施例によって説明する。

実施例1

以下のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールを使用した：

【0045】

【表2】

【表2】

	OH価、 mg KOH/g	平均公称 官能価	オキシエチレン 含有率、重量%
ポリオール1	28	3	15(全てチップ)
ポリオール2	42	3	75(ランダム)
ポリオール3	30	2	14(全てチップ)
ポリオール4	187	6	100
ポリオール5	38	3	76
ポリオール6	31	3	75(ランダム)
ポリオール7	31	3	75(5%チップ)

【0046】

以下のポリイソシアネートを使用した：

ポリイソシアネート1：29.5重量%のNCO価を有するウレトニイミン/カルボジイミド改質ポリイソシアネートと4,4'-MDIとの30/70(重量/重量)混合物。

【0047】

ポリイソシアネート2：48.5重量部の約19重量%の2,4'-MDIを含んでなるMDIと、25.1重量部のポリオール2と26.4重量部のポリオール3との混合物とを反応させることによって調製した約15重量%のNCO価を有するイソシアネート末端プレポリマー。

【0048】

他の成分：

D33LV：アミン触媒(Air Products社より市販)。

B4113：Goldschmidt社のシリコーン界面活性剤。

【0049】

Niax A1：アミン触媒(Osi Chemicals社から市販)。

物性は、以下の方法によって測定した：

自由膨張密度(kg/m³)：ISO 845

圧縮加重撓み(kPa、40%)：ISO 3386/1(CLD)

ヒステリシス損失、%：ISO 3386/1(HL)

最大引裂強さ(N/m)：ISO 8067(TM)

伸び(%)：ISO 1798

レジリエンス(%)：ISO 8307

ポリオール、触媒、界面活性剤、および水を混合し、次いでポリイソシアネートと合わせて、反応させた。量(重量部)および物性を以下の表に示す。

【0050】

【表3】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ホ [®] リソシアネ-ト1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47	47	47	47	-	-	-	-	-	-
ホ [®] リソシアネ-ト2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	100	100	100	100	100	100
ホ [®] リオ-ル1	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.5	1	-	0.1	0.5	1	-	-
ホ [®] リオ-ル2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-
ホ [®] リオ-ル4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-
ホ [®] リオ-ル5	-	50	100	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	75	75	75	75	-	-
ホ [®] リオ-ル6	-	-	-	-	-	-	50	75	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90
ホ [®] リオ-ル7	-	-	-	50	75	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D33LV	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6
Niavax A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B4113	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	-	-	-	-	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2.5	2.5	2.5	2.5	3	3	3	3	3	3
指数	97	95	87	97	94	86	97	94	86	99	99	99	99	90	90	90	90	-	-
自由膨張密度	-	42	57	41	45	52	41	46	47	-	-	-	-	42	43	44	44	47	52
レジリエンス	-	40	58	47	56	64	50	56	61	-	-	-	-	49	52	51	51	-	-
CLD	-	3.0	1.4	3.9	2.8	1.6	3.9	3.3	1.7	-	-	-	-	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.2
HL	-	30	10	30	22	12	31	23	17	-	-	-	-	12	11	11	11	15	17
TM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	196	263
伸び	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	183	153
備考	*	-	-	-	-	-	-	-	-	**	***	***	***	-	-	-	-	-	-

*フォームは崩壊；価値なし。 **連続フォーム。 ***極めて独立した(不連続な)フォーム、激しい収縮。

【0051】

実施例1および10~13は、比較例である。

本発明によるフォームは、良好な連続気泡を有するフォームであり、そして収縮はほとんどまたは全くない。

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(72)発明者 ユー, ジャンミン

ベルギー国ベ - 1 0 5 0 ブリュッセル, ボアット 1 8, リュー・ジュアン・パクオー 4 6

審査官 守安 智

(56)参考文献 特表平10-509473(JP, A)

特開平06-041265(JP, A)

特開平08-012739(JP, A)

特開昭54-093099(JP, A)

特開平08-109235(JP, A)

特開平04-300913(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00

C08G 71/00

C08L 75/00