

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504857

(P2005-504857A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/50</b>	C08G 18/50	A 4J005
<b>C08G 65/26</b>	C08G 65/26	4J034
<b>C09D 175/04</b>	C09D 175/04	4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 65 頁)

(21) 出願番号	特願2003-532561 (P2003-532561)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ワシントン ストリート, 1790 ビルディング
(86) (22) 出願日	平成14年10月1日 (2002.10.1)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月1日 (2004.4.1)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/031274	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02003/029320	(74) 代理人	100089901 弁理士 吉井 一男
(87) 国際公開日	平成15年4月10日 (2003.4.10)		
(31) 優先権主張番号	60/326, 238		
(32) 優先日	平成13年10月1日 (2001.10.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル化特性を有する自触媒ポリオール及びそれから製造されるポリウレタン生成物

## (57) 【要約】

本発明は、ゲル化特性を有する自触媒ポリオールを使用してポリウレタン生成物を製造する方法を開示する。ポリウレタン生成物は、これらの自触媒ポリオールをそれ自体公知の他添加剤及び/又は助剤の存在下にイソシアネートと反応させて製造する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 1以上の有機ポリイソシアネートと

(b) (b1)官能価(functionality)が2~8、ヒドロキシル価が20~800であるポリオール化合物0~99質量(重量)%及び

(b2)官能価が1~8、ヒドロキシル価が10~800である、ゲル化特性を有する1以上の自触媒(autocatalytic)ポリオール100~1質量(重量)%を含むポリオール組成物[質量(重量)%はポリオール成分(b)の全重量を基準にしている]

との混合物の反応による、

(c) 所望により発泡剤の存在下での、また

(d) 所望によりポリウレタンフォーム、エラストマー及び/又は塗料の製造用の、それ自体は公知の添加剤又は助剤の存在下でのポリウレタン生成物の製造方法であって、

(b2)は(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)又は(b2g)のうち1以上の開始剤分子のアルコキシル化によって得られるが、

(b2a)は式I

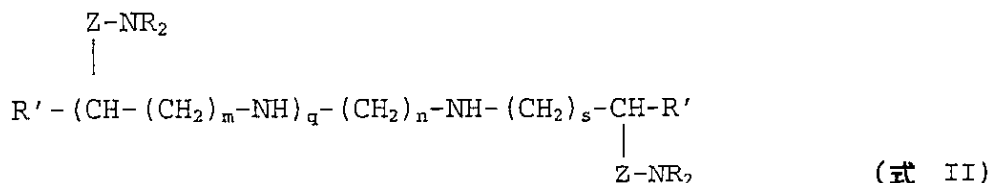


(式中各nは独立に1~12の整数であり、また各Rは独立にC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル基である。)

で示される化合物であり、

(b2b)は式II

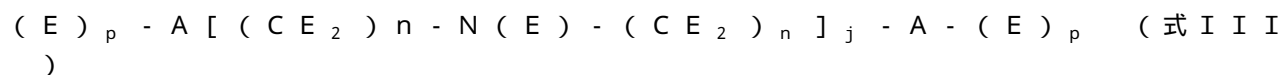
## 【化1】



(式中Rとnは前記の通りであり、各R'は独立に水素、直鎖又は枝分れ鎖C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、OH又はNH<sub>2</sub>であり、各mは独立に0~12の整数であり、qとsは独立に0~12の整数であるが、ただしqが0でありかつR'がNH<sub>2</sub>であるときsは3未満であり、また各Zは独立に直接結合又は直鎖又は枝分れ鎖C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルである。)

で示される化合物であり、

(b2c)は式III



(式中各Eは独立に水素、直鎖又は枝分れ鎖C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、-RNR<sub>2</sub>又は-R<sub>2</sub>OHであり、各nは独立に1~12の整数であり、各Rは独立にC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル基であり、jは1~6であり、Aは水素又は窒素であり、またpはAが水素ならば1であり、Aが窒素ならば2であるが、ただしnは各Aが窒素でありかつ該分子が1以上のNR<sub>2</sub>基を含むならば3以上である。)

で示される化合物であり、

(b2d)は式IV

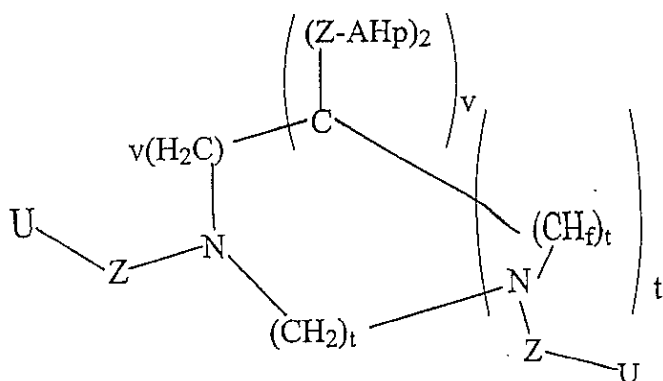
10

20

30

40

## 【化2】



式 IV

10

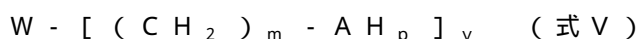
(式中 Z、A 及び p は前記の通りであり、各 v は独立に 0 ~ 6 の整数であり、t は 2 ~ 6 の整数、f は 1 又は 2 であり、また各 U は独立に直鎖又は枝分れ鎖 C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキル、水素又は NR<sub>2</sub> であるが、式中 R は前記の通りである。)

20

で示される化合物であり、

(b 2 e) は、アミジン基、キヌクリジン基、トリアザアダマンタン基、N - メチル - ピペラジン基、イミダゾール基、ピリジン基又はピロリジノ基を含む、1 つ又は複数の反応性水素をもち最終的に 1 つ又は複数のメチル基によって置換される環式又は脂肪族分子より選択される化合物 W であり、

(b 2 f) は式 V



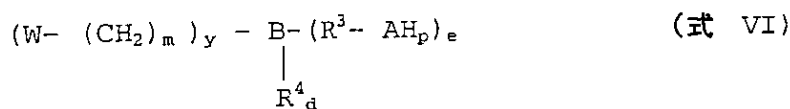
(式中 W、A、m、v 及び p は前記の通りであるが、ただし W がイミダゾール基であれば、(b 2) のヒドロキシル価は 48 以下であり、また W がキヌクリジン基であれば、(b 2) のヒドロキシル価は 200 以下である。)

30

で示されるような、反応性水素を有する又はもたない W を含む化合物であり、

(b 2 g) は式 VI

## 【化3】



40

(式中 W、A、m 及び p は前記の通りであり、B は炭素、酸素又は窒素であり、R<sup>4</sup> は水素、又は直鎖又は枝分れ鎖 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルであり、R<sup>3</sup> は直鎖又は枝分れ鎖 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルであり、B が酸素ならば e と y は 1、d は 0 であり、B が炭素ならば e と y は 1、d は 2 であり、また B が窒素ならば e、y 及び d は 1 であるか、又は y は 2、d は 0、e は 1 である。)

で示されるような、W 基を含む化合物である；

又は (b 2) は金属塩と錯形成した (b 2 e)、(b 2 f) 又は (b 2 g) のいずれかである；

又は (b 2) は (b 2 h)、すなわち過剰量の (b 2 a)、(b 2 b)、(b 2 c)、(

50

b 2 d)、(b 2 e)、(b 2 f)又は(b 2 g)とポリイソシアネートとの反応から得られる、ヒドロキシル基を末端にもつプレポリマーである；

又は(b 2)は(b 2 i)、すなわち(b 2 a)、(b 2 b)、(b 2 c)、(b 2 d)、(b 2 e)、(b 2 f)、(b 2 g)又は(b 2 h)より選択されるブレンドである；  
ことを特徴とするポリウレタン生成物の製造方法。

【請求項 2】

(b 2)は(b 2 a)の開始剤分子をベースにした1以上のポリオールを含み、式I中の各nは2~4の整数であり、またRはメチルである請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

開始剤はビス-(N, N-ジメチル-3-アミノ-プロピル)-アミンである請求項2に記載の方法。 10

【請求項 4】

(b 2)は(b 2 b)の開始剤分子をベースにした1以上のポリオールを含み、Rはメチルであり、また各R'はメチルである請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

開始剤はN, N-ジメチル-N'-エチレンジアミンである請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

(b 2)は(b 2 c)の開始剤分子をベースにした1以上のポリオールを含み、jは1~3の整数である請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

各Aは窒素である請求項6に記載の方法。 20

【請求項 8】

開始剤はN, N, 2, 2-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミンである請求項6に記載の方法。

【請求項 9】

(b 2)は(b 2 d)の開始剤分子をベースにした1以上のポリオールを含む請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

開始剤はサイクレン又は5-アミノ1, 3-ジイソプロピル-5-ヒドロキシメチルヘキサヒドロピリミジンである請求項9に記載の方法。 30

【請求項 11】

(b 2)は(b 2 e)の開始剤分子をベースにした1以上のポリオールを含む請求項1に記載の方法。

【請求項 12】

開始剤は、イミダゾール、2, 2-ビス-(4, 5-ジメチルイミダゾール)、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1, 5, 7-トリアザビシクロ(4, 4, 0)デカ-5-エン、ジシアンジアミド、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノ-ピリミジン又は3-ピロリジノールより選択される1以上の開始剤を含む請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

(b 2)は(b 2 f)の開始剤分子をベースにした1以上のポリオールを含む請求項1に記載の方法。 40

【請求項 14】

vは1又は2である請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

ポリオールは1-アミノ-4-メチル-ピペラジン、2, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン、2-アミノピリミジン、1-(3-アミノプロピル)-イミダゾール、3-キヌクリジノール、3-ヒドロキシメチルキヌクリジン又は7-アミノ-1, 3, 5-トリアザアダマンタンより選択される1以上の開始剤を含む請求項13に記載の方法。

【請求項 16】

(b 2) は (b 2 g) の開始剤分子をベースにした 1 以上のポリオールを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

開始剤は 1 - メチル - 4 - [ N - メチル - N - ( 2 - アミノ - 2 - メチルプロピル ) アミノ ] ピペリジン、又は 7 - [ N - ( 2 - ニトロイソブチルアミノ ) ] - 1 , 3 , 5 - トリアザアダマンタンである請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

ポリウレタン生成物は硬質フォームであり、またポリオール ( b 1 ) 及び ( b 2 ) は平均官能価が 3 ~ 6 であり平均ヒドロキシル価が 200 ~ 800 である請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 19】

ポリウレタン生成物は軟質フォームであり、またポリオール ( b 1 ) 及び ( b 2 ) は平均官能価が 2 ~ 4 であり平均ヒドロキシル価が 20 ~ 100 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

ポリウレタン生成物はエラストマー、塗料又は接着剤である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 の ( b 2 ) で定義した開始剤 ( b 2 a ) ~ ( b 2 g ) のいずれか 1 つのアルコキシ化によって製造されるポリオール。

【請求項 22】

過剰量の ( b 2 a ) ~ ( b 2 g ) のいずれか 1 つとポリイソシアネートとの反応から得られるヒドロキシル基を末端にもつプレポリマー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はゲル化特性を有する自触媒ポリオールから製造されるポリウレタンポリマー生成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルケンオキシドの重合に基づくポリエーテルポリオール及び / 又はポリエステルポリエーテルはイソシアネートと共にポリウレタン系の主成分である。ポリオールとイソシアネートの間の反応速度及び経時的な反応完了度はポリウレタン系のゲル化特性の指標となる。フォームの場合には通常、発泡剤を添加するが、それはたいてい水である。このイソシアネートと水の反応は発泡反応という。更にこれらの系は一般に他成分として、架橋剤、連鎖延長剤、界面活性剤、気泡調節剤、安定剤、抗酸化剤、難燃剤、最終的には充填剤、そして一般的には第三級アミン及び / 又は有機金属塩などの触媒を含む。ポリウレタン系のゲル化の ( また最終的には発泡速度の ) 度合いは使用触媒の種類や添加量に大きく依存する。

30

【0003】

鉛又は水銀塩などの有機金属触媒はポリウレタン製品の老化に伴う浸出から環境問題を引き起こしかねない。スズ塩など他の有機金属触媒はしばしばポリウレタンの老化につながりやすい。

40

【0004】

常用の第三級アミン触媒は特に軟質、半硬質及び硬質フォーム用途分野でいくつかの問題を引き起こす。これらの触媒を使用して製造したばかりのフォームはしばしばアミン特有の臭気を放ち、またフォギング ( 揮発性生成物の放出 ) を招く。

【0005】

ポリウレタン製品中の第三級アミン触媒蒸気存在又は形成はたとえ微量でも、それと接触するビニルフィルム又はポリカーボネートシートがあると不利になりかねない。そうした製品は一般に、自動車の内装部品例えば座席、肘掛、ダッシュボード又は計器パネル、サンバイザー、ドア張り、カーペット下又は他内装部分又はエンジン室の遮音材に、並び

50

に靴底、布用心地、電気器具、家具、寝具などの日用品に、見受けられ、これらの用途分野では優れた材料であるが、欠陥があることも公知である。特にポリウレタンフォームに含まれる第三級アミン触媒はビニルシート又はレザーの汚染やポリカーボネートシートの分解に関連づけられてきた。こうしたPVC汚染及びポリカーボネート分解問題は、アミン蒸気の放出にとっての好条件である高温が長時間持続するような環境例えば自動車の内装部品では特に一般的である。

#### 【0006】

このアミン蒸気放出問題に対しては種々の解決策が提案されてきた。例えば米国特許第4,517,313号明細書はジメチルアミノプロピルアミンと炭酸との反応生成物のポリウレタン製造用触媒としての使用を開示している。この触媒の使用はトリエチレンジアミン触媒の使用に伴う臭気及びビニル汚染問題の緩和になるとされる。ウレタン反応用の標準ゲル化触媒がトリエチレンジアミンとされ、また標準発泡触媒がビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルとされていることは、メーカー資料例えばAir Products社(APCI)のDabco(APCIの商標)クリスタルに関するUrethane Additives Bulletin 120-747及びNiax(Crompton Corporationの商標)A-99に関する商品資料でそれぞれ確認されている。トリエチレンジアミンよりもずっと弱い触媒である米国特許第4,517,313号明細書開示のアミン触媒はポリウレタン硬化ではトリエチレンジアミンの性能に比すべくもない。欧州特許第176,013号明細書は特定アミノアルキル尿素触媒のポリウレタン製造への使用を開示している。これらの触媒の使用もまた、触媒が比較的高分子量のアミンであることから臭気及びビニル汚染問題の緩和になるとされる。これらのアミン触媒は高分子量であるため、ポリウレタンフォーム中を容易には移行することができず、従って臭気を発しビニルフィルムを汚染する傾向も少ない。しかし自動車の内装部品が一般に見舞われるような高温にさらされるとこれらの化合物はフォーム内をある程度移行する。また、これらの触媒もやはりトリエチレンジアミンのゲル化特性には及ばない。

10

20

#### 【0007】

触媒メーカーからはヒドロキシル又は第一級及び/又は第二級アミンなどのようなイソシアヌ酸水素反応性基を有するアミン触媒の使用が提案されている。そうした化合物の一例は欧州特許第747,407号明細書で開示されている。米国特許第4,122,038号明細書及び欧州特許第677,540号明細書は他タイプの反応型触媒を開示している。米国特許第3,448,065号、5,143,944号、5,710,191号及び5,233,039号の各明細書はゲル化特性を有する反応型アミン触媒を開示している。該触媒組成物の利点はそれらがポリウレタン生成物中に取り込まれることにあるとされる。しかしその種の触媒はポリウレタン製造時の添加量を通常の逸散性第三級アミンよりも多くしなければ、反応時の易動度不足を補い正常な反応条件を実現することができない。加えて、ポリウレタン製造工程でひとたびイソシアネートと反応し始めると活性を失うため、ポリウレタン系のゲル化にとって最も重要であるウレタン反応の最終段階に十分に強力な触媒作用を及ぼすことができない。

30

#### 【0008】

PCT国際公開WO 94/02525号明細書は反応型アミン触媒のポリイソシアネート及びポリオールとの予備重合を開示している。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優るとも劣らない触媒活性を示す。しかし、これらのアミン系プレポリマーではゲル形成及び低貯蔵面の安定性といった取扱い上の問題が起こる。

40

#### 【0009】

米国特許第4,963,399号明細書は、ビニルフィルム汚染の少ないポリウレタンフォームを製造するための特定の架橋剤を提案している。これらの架橋剤はその架橋効果が発泡加工やフォーム特性に悪影響を及ぼすため、所望の触媒活性を実現するに足る添加量では使用することができない。同様の難点は欧州特許第488,219明細書で開示の長鎖第三級アミノアルコール架橋剤にも見られよう。

#### 【0010】

50

米国特許第3,838,076号明細書はポリオールの部分的なアミン化修飾を開示している。これはポリオールの反応性を高めるものの、アミン化官能基がイソシアネートとの反応によりたちまちポリマー中に取り込まれてしまうため、加工条件の調節を不可能にする。従ってこの種の触媒は反応を急速に開始させるものの、結局は触媒活性をほとんど失ってしまう。

【0011】

欧州特許第696,580号明細書は、炭酸及びウレタン基を(また所望によりヒドロキシル基を)もつ第三級アミンの製造方法を開示している。

【0012】

欧州特許第539,819号及び米国特許第5,476,969号の各明細書は請求項記載ポリオール類のアミン開始剤の触媒活性を新開発の「スペーサー架橋」技術により高めることを特徴とする、アミンを開始剤とする特定ポリオール類の使用を提案している。しかし、該ポリオール類のゲル化活性については何ら言及していない。米国特許第5,672,636号明細書はポリアミンを開始剤とするポリオール重合技術を開示し、高官能価イソシアネート系半硬質及び硬質ポリウレタンフォームの製造に応用しているが、ゲル化は主に該イソシアネートに負う。

10

【0013】

WO 01/58976号明細書はアミン系ポリオールを開示し、また発泡及びゲル化特性を有するポリオールについて言及している。しかし、これらのポリオールは官能価、当量及びEO(エチレンオキシド)-PO(プロピレンオキシド)比の操作により得られる。EOキャッピングの追加により第一級ヒドロキシル基を多くすればゲル化特性の向上につながることは公知であるが、それはアミン及び/又は有機金属触媒添加量の大幅削減を可能にするものではない。

20

【0014】

米国特許第5,308,882号明細書は酸修飾ポリオキシプロピレンアミン触媒の使用を開示するが、有機金属共触媒をなお必要とする。

【0015】

従って、ポリウレタン生成物の製造にゲル化特性を有する自触媒ポリオールを使用してアミン触媒及び/又は有機金属塩を排除するか又はその添加量を減らすことにより、ポリウレタン組成物によるビニル又はレザー汚染及びポリカーボネート分解を抑え、またポリウレタンの老化を緩和することが引き続き課題となっている。

30

【0016】

また、効率的なウレタン製造用の、ゲル化特性を有する自触媒ポリオールを得ることも課題となっている。

【0017】

また、ポリウレタンフォームを製造する際に、ゲル化特性を有する自触媒ポリオールと発泡特性を有する自触媒ポリオールとを特定比率で混合することも課題となっている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、ゲル化第三級アミン触媒の含量を低減したポリウレタン生成物又はそうしたアミン触媒の不存在下に生産されるポリウレタン生成物を製造することである。本発明の別の目的は、有機金属触媒の含量を低減したポリウレタン生成物を製造すること又は有機金属触媒の不存在下にポリウレタン生成物を製造することである。必要とされるゲル化アミン及び/又は有機金属触媒の添加量の低減又は該触媒の排除により、該触媒に関連する前述のような難点は緩和又は解消することができる。

40

【0019】

本発明の更なる目的は、ゲル化特性を有する自触媒ポリオールを提供し、もってポリウレタン生成物の工業的製造方法がゲル化アミン触媒の添加量の低減又は該アミン触媒の排除により、及び/又は有機金属触媒の低減又は排除により、悪影響を受けないようにし、更

50

には改善されるようにすることである。

【0020】

本発明の更なる目的は、フォームの場合に、発泡特性を有する自触媒ポリオールと種々の比率で併用することができるゲル化特性を有する自触媒ポリオールを提供し、もってアミン及び/又は有機金属触媒の低減量の添加又は無添加条件下に反応プロフィールを調節できるようにすることである。

【0021】

別の態様では、本発明の自触媒ポリオールの使用により、就業者が製造工場内環境で接触することになるアミン触媒レベルを引き下げることが可能になる。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、

(a) 1以上の有機ポリイソシアネートと

(b) (b1) 官能価が2~8、ヒドロキシル価が20~800であるポリオール化合物0~99質量(重量)%及び

【0023】

(b2) 官能価が1~8、ヒドロキシル価が10~800である、ゲル化特性を有する1以上の自触媒ポリオール100~1質量(重量)%を含むポリオール組成物[質量(重量)%はポリオール成分(b)の全重量を基準にしている]

との混合物の反応による、

(c) 所望により発泡剤の存在下での、また

(d) 所望によりポリウレタンフォーム、エラストマー及び/又は塗料の製造用の、それ自体は公知の添加剤又は助剤の存在下での

【0024】

ポリウレタン生成物の製造方法であって、

(b2)は(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)又は(b2g)のうち1以上の開始剤分子のアルコキシル化によって得られるが、

【0025】

(b2a)は式I

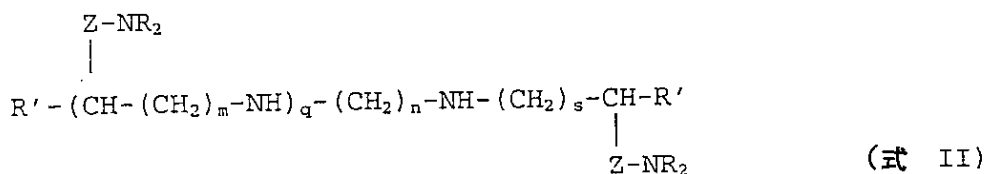


(式中各nは独立に1~12の整数であり、また各Rは独立にC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル基である。)で示される化合物であり、

(b2b)は式II

【0026】

【化1】



【0027】

(式中Rとnは前記の通りであり、各R'は独立に水素、直鎖又は枝分れ鎖C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、OH又はNH<sub>2</sub>であり、各mは独立に0~12の整数であり、qとsは独立に0~12の整数であるが、ただしqが0でありかつR'がNH<sub>2</sub>であるときsは3未満であり、また各Zは独立に直接結合又は直鎖又は枝分れ鎖C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルである。)で示される化合物であり、

10

20

30

40

50



(b 2 c) は式 I I I

(E)<sub>p</sub> - A [ (C E<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - N (E) - (C E<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ]<sub>j</sub> - A - (E)<sub>p</sub> (式 I I I)

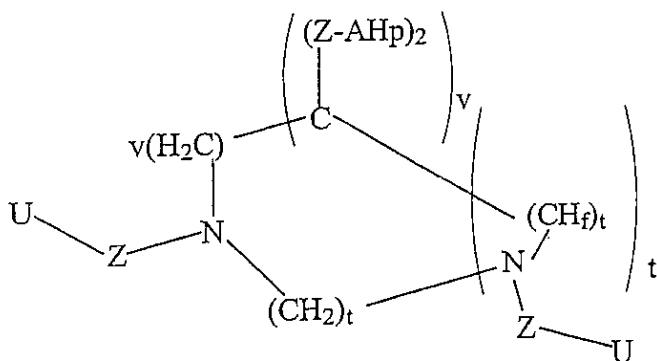
(式中各 E は独立に水素、直鎖又は枝分れ鎖 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、- R N R<sub>2</sub> 又は - R O H であり、各 n は独立に 1 ~ 12 の整数であり、各 R は独立に C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキル基であり、j は 1 ~ 6 であり、A は水素又は窒素であり、また p は A が水素ならば 1 であり、A が窒素ならば 2 であるが、ただし n は各 A が窒素でありかつ該分子が 1 以上の N R<sub>2</sub> 基を含むならば 3 以上である。) で示される化合物であり、

(b 2 d) は式 I V

【0028】

【化2】

10



式 IV

20

【0029】

(式中 Z、A 及び p は前記の通りであり、各 v は独立に 0 ~ 6 の整数であり、t は 2 ~ 6 の整数、f は 1 又は 2 であり、また各 U は独立に直鎖又は枝分れ鎖 C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキル、水素又は N R<sub>2</sub> であるが、式中 R は前記の通りである。) で示される化合物であり、

30

【0030】

(b 2 e) は、アミジン基、キヌクリジン基、トリアザアダマンタン基、N - メチル - ピペラジン基、イミダゾール基、ピリジン基又はピロリジノ基を含む、1 つ又は複数の反応性水素をもち最終的に 1 つ又は複数のメチル基によって置換される環式又は脂肪族分子より選択される化合物 W であり、

【0031】

(b 2 f) は式 V

W - [ (C H<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - A H<sub>p</sub> ]<sub>v</sub> (式 V)

(式中 W、A、m、v 及び p は前記の通りであるが、ただし W がイミダゾール基であれば、(b 2) のヒドロキシル価は 48 以下であり、また W がキヌクリジン基であれば、(b 2) のヒドロキシル価は 200 以下である。) で示されるような、反応性水素を有する又はもたない W を含む化合物であり、

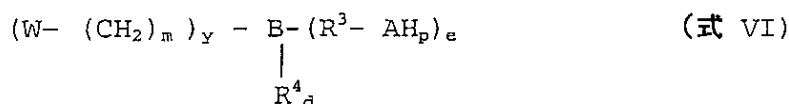
40

【0032】

(b 2 g) は式 V I

【0033】

【化3】



## 【0034】

(式中W、A、m及びpは前記の通りであり、Bは炭素、酸素又は窒素であり、R<sup>4</sup>は水素、又は直鎖又は枝分れ鎖C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルであり、R<sup>3</sup>は直鎖又は枝分れ鎖C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルであり、Bが酸素ならばeとyは1、dは0であり、Bが炭素ならばeとyは1、dは2であり、またBが窒素ならばe、y及びdは1であるか、又はyは2、dは0、eは1である。)で示されるような、W基を含む化合物である；

## 【0035】

又は(b2)は金属塩と錯形成した(b2e)、(b2f)又は(b2g)のいずれかである；

## 【0036】

又は(b2)は(b2h)、すなわち過剰量の(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)又は(b2g)とポリイソシアネートとの反応から得られる、ヒドロキシル基を末端にもつプレポリマーである；

## 【0037】

又は(b2)は(b2i)、すなわち(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)、(b2g)又は(b2h)より選択されるブレンドである；ことを特徴とするポリウレタン生成物の製造方法である。

## 【0038】

別の態様では、前記ポリオール組成物は自己触媒ポリオール(b3)を含み、また該自己触媒ポリオールは開始剤分子中に、又はポリオール鎖中に、1以上のN-メチルアミノ基を含み、かつ好ましくはジメチルアミノ基をまったく含まない。

## 【0039】

別の態様では、本発明は前記方法であって、(b1)及び/又は(b2)及び/又は(b3)がSAN、PIPA又はPHD固形物1~60%との、また好ましくは固形物10~20%との、コポリマーポリオールであることを特徴とする方法である。

## 【0040】

別の態様では、本発明は前記方法であって、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(b2a)~(b2g)のポリオール又はその混合物との反応生成物である1以上のポリイソシアネートを含むことを特徴とする方法である。

## 【0041】

更なる態様では、本発明は前記方法であって、ポリイソシアネートが過剰量のポリオールとイソシアネートとの反応によって得られるポリオール基を末端にもつプレポリマーを含み、該ポリオールが(b2a)~(b2g)のポリオール又はその混合物であることを特徴とする方法である。

## 【0042】

本発明は更に、前記いずれかの方法によって製造されるポリウレタン生成物を提供する。

## 【0043】

更に別の態様では、本発明は(b2a)~(b2g)のポリオール又はその混合物と過剰量のポリイソシアネートとの反応に基づく、イソシアネート基を末端にもつプレポリマーである。

## 【0044】

更に別の態様では、本発明はポリイソシアネートと過剰量の(b2a)~(b2g)のポ

リオール又はその混合物との反応に基づく、ポリオール基を末端にもつプレポリマーである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

本発明で開示するような結合型の第三級アミン基を含むポリオールは触媒活性であり、有機ポリイソシアネートとポリヒドロキシル又はポリアミノ化合物との付加反応及びイソシアネートと発泡剤例えば水又はカルボン酸又はその塩との反応を促進し、またゲル化反応の触媒として特に有効である。これらのポリオールをポリウレタン反応混合物に添加すると、該混合物中にゲル化第三級アミン触媒又は有機金属触媒を添加する必要が小さくなり、又はなくなる。

10

【0046】

本発明ではアミン触媒の臭気及び放出が比較的少ないポリウレタン生成物の製造方法を提供する。また、本発明に従って製造されるポリウレタン生成物はビニル又はレザーを汚染する傾向又はそれと接触するポリカーボネートシートを分解する傾向が小さく、(適正な配合なら)優れた接着特性を示し、ある種の第三級アミン触媒の使用に関連する「ブルーヘイズ」を生じさせる傾向が小さく、また有機金属触媒の添加量低減及び/又は排除により環境にも一段と優しい。これらの利点を実現する方法は：反応混合物に特定濃度のポリオール(b2)を含める；又はポリオール(b2)をSAN(スチレン-アクリロニトリル)、PIPA(ポリイソシアネート重付加)又はPHD(ポリハルンシュトッフ分散)コポリマーポリオールの製造原料として含める；又は(b2)を通常のコポリマーポリオールに付加する；又はプレポリマーに、(b2)+ポリイソシアネートだけを使用するか又は(b2)+イソシアネート+第2ポリオール[これは所望により(b1)及び/又は(b3)とすることができる]を使用する。

20

【0047】

本発明に使用するポリオール類の組み合わせは前述の(b1)と(b2)の、また最終的には所望により(b3)との組み合わせとなる。本明細書で使用する用語「ポリオール(類)」は、イソシアネートと反応することができる活性水素原子を含む1以上の基を有する充填剤添加又は無添加ポリオールである。中でも好ましいのは、分子あたり2以上の第一級又は第二級ヒドロキシル基、2以上の第一級又は第二級アミン、カルボン酸又はチオール基を有する化合物である。分子あたり2以上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の故に、特に好ましい。

30

【0048】

ポリウレタン材製造のために本発明の自触媒ポリオール(b2)と併用することができる好適なポリオール(b1)は技術上公知であり、それには本明細書で開示のものや他の任意の市販ポリオール及び/又はSAN、PIPA又はPHDコポリマーポリオールが含まれる。その種のポリオール類はG. Oertel, Polyurethane Handbook (Hanser Publishers)で開示されている。本発明によれば、ポリウレタンフォームの製造には1以上のポリオール及び/又は1以上のコポリマーポリオールの混合物もまた使用することができる。

【0049】

代表的なポリオールにはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリヒドロキシル基を末端にもつアセタール樹脂、ヒドロキシル基を末端にもつアミン及びポリアミンが含まれる。これらや他の好適なイソシアネート反応性物質の例は米国特許第4,394,491号明細書で更に詳しく開示されており、同明細書の開示は参照により本明細書に組み込まれる。使用可能な代替ポリオールにはポリアルキレンカーボネート系ポリオールやポリリン酸系ポリオールがある。好ましいのは、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド(BO)などのアルキレンオキシド又はその組み合わせを活性水素原子数2~8好ましくは2~6の開始剤に付加して製造されるポリオールである。この重合のための触媒作用は陰イオン、陽イオンいずれでもよく、触媒にはKOH、CsOH、三フッ化ホウ素など、又はヘキサシアノコバルト酸亜鉛などのシアン酸複塩(DMC)又はホスファゼニウムを使用する。

40

50

## 【0050】

使用するポリオール又はそのブレンドは製造しようとするポリウレタン生成物の最終用途次第である。従ってベースポリオールの分子量又はヒドロキシル価の選定は、ベースポリオールから製造したポリマー/ポリオールをイソシアネートとの反応によりポリウレタン生成物に変換したときに軟質、半軟質、スキン層付又は硬質フォーム、エラストマー又は塗料が得られるように、また発泡剤の存在下での最終生成物に応じて、行うことになる。従って使用ポリオール又はポリオール類のヒドロキシル価と分子量は大幅に変動する可能性がある。一般に、使用ポリオール類のヒドロキシル価は20～800の範囲内である。

## 【0051】

軟質ポリウレタンフォームの製造ではポリオールはポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールであるのが好ましい。該ポリオールは一般に平均官能価が2～5好ましくは2～4であり、また平均ヒドロキシル価が20～100 mg KOH/g好ましくは20～70 mg KOH/gである。更なる改良点として、特定のフォーム用途も同様にベースポリオールの選定を左右しよう。例えば、ベースポリオールのヒドロキシル価は、モールドフォームではEOキャッピングを施した場合で20～60程度であり、スラブ材フォームではEO/PO混合付加又は弱EOキャッピングの場合で25～75程度であろう。エラストマー用途では一般に、分子量が2,000～8,000と比較的大きくヒドロキシル価が20～50と比較的低いベースポリオールを使用するのが好ましいであろう。

## 【0052】

一般に、硬質ポリウレタン製造に好適なポリオールは平均分子量が100～10,000好ましくは200～7,000である。そうしたポリオールはまた分子あたり活性水素原子数で表わした官能価が2以上好ましくは3～8であるのが有利である。硬質フォーム用のポリオールは一般にヒドロキシル価が200～1,200であり、300～800ならばなお好ましい。

## 【0053】

半硬質フォームの製造では、ヒドロキシル価が30～80の三官能性ポリオールを使用するのが好ましい。

## 【0054】

ポリオール(b1)製造用の開始剤は一般にポリオールと反応することになる官能基を2～8個有する。好適な開始剤分子の例は水、有機ジカルボン酸例えばコハク酸、アジピン酸、フタル酸及びテレフタル酸、それに多価特に2～8価アルコール又はジアルキレングリコール例えばエタンジオール、1,2-及び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-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトール及びスクロース又はそれらのブレンドである。開始剤には他に、エタノールジアミン、トリエタノールジアミン、及びトルエンジアミンの種々の異性体などのような第三級アミンを含む線状又は環状化合物がある。

## 【0055】

ゲル化触媒活性を有する自触媒ポリオール(b2)には(b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)、(b2g)又は(b2h)がある。ゲル化特性を有するポリオール(b2)は、同じ反応プロファイルを保ちながらゲル化アミン触媒例えばトリエチレンジアミンなどに10%～100%取って代わることができる自触媒ポリオールと定義される。

## 【0056】

自触媒ポリオールの特性は前述のポリオール(b1)の場合と同様に大幅に変動しうるが、平均分子量、ヒドロキシル価、官能価などのパラメーターは一般にポリオール組成物の最終用途分野すなわちポリウレタン生成物の種類に応じて決定されよう。特定の用途分野に対応する適正なヒドロキシル価、EO、PO及び/又はBOレベル、官能価、当量など

10

20

30

40

50

を有するポリオールを選定は当業者には公知である。例えば高EOレベルのポリオールは親水性であろうし、高PO又はBOレベルのポリオールはより疎水性であろう。

【0057】

開始剤 (b2a)、(b2b)、(b2c)、(b2d)、(b2e)、(b2f)又は(b2g)を含むポリオールの製造は、当業者には公知の、(b1)に関して開示されている要領で行うことができる。式(b2a)~(b2g)の生成物に対する最初量のアルキレンオキシドの付加は自触媒的に、すなわち触媒を添加せずに行うことができる。一般にポリオール(b2)は、欧州特許第897,940号明細書で開示されているようにKOH又はCsOH触媒、DMC触媒、BF<sub>3</sub>又はホスファゼニウム触媒の存在下にアルキレンオキシド(EO、PO又はBO)又はアルキレンオキシド類の混合物を陰イオン又は陽イオン反応により開始剤に付加して製造する。用途分野により、1つのアルキレンオキシドモノマーだけを使用する場合もあれば、モノマー類のブレンドを使用する場合もあり、またモノマー類の逐次付加例えばPOに次ぐEOの付加、EOに次ぐPOの付加などが好ましい場合もある。

10

【0058】

収率の極大化や着色の抑制をはかるには反応器の温度や圧力、供給量及び触媒添加量などの加工条件を調節する。一般に不飽和が1 meq/g未満のポリオールを製造するような条件を選定する。

【0059】

所望によりポリオール(b2)を、コポリマーポリオールを製造するための全又は部分供給原料として使用する。

20

【0060】

ポリオール(b2)の使用には、該ポリオールをポリイソシアネートと反応させてプレポリマーを生成し、次いで所望によりそうしたプレポリマーにある種のポリオールを付加するような条件が含まれる。従って開始剤(b2a)~(b2h)から想定されるよりも高い官能価の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などのジイソシアネートを過剰量の開始剤とカップリング反応させ、次いで開始剤を末端に含むポリイソシアネートプレポリマーをアルキレンオキシドと反応させることができる。高官能価化合物は開始剤をジエポキシド例えばERL 4221(Union Carbide社製品)とカップリング反応させて製造することもできる。グリシドールを使用しても高官能価ポリオールが得られる。

30

【0061】

ポリオール(b2)開始剤の官能価を高める別の方法では、第三級アミン及びケトンを含む化合物を使用し、マロン酸系化合物と縮合させ、次いで還元又はエステル交換により適正な開始剤を得る。例えばキヌクリジノン、1-メチル-ピペリジノン、トロピノン又は(ジメチルアミノ)-アセトンシアノアセテート、マロノニトリル又はマロン酸エステルと併用して、マロン酸エステルとの併用なら官能価2、シアノアセテートとの併用なら官能価3、マロノニトリルとの併用なら官能価4という具合に、種々の官能価を有する開始剤を生成させることができる。更に高い官能価はエステル交換/アミド化によって実現することができる。

40

【0062】

同様に、ポリオール用開始剤として使用可能なアミノアルコールは第三級アミンとケトン又はアルデヒドとを含む分子から合成されるシアノヒドリンから製造することができる。

【0063】

ポリエステルポリオールは(b2)と二価酸との反応により製造することができる。これらのポリオールは、今日スラブ材に又は鞋底などのエラストマーに使用されている通常のポリエステルポリオールと組み合わせて、又はポリエーテルポリオール(b1)及び/又は(b3)と組み合わせて、使用することができる。

【0064】

発泡特性を有するポリオール(b3)はWO 01/58976号明細書などで開示され

50

ている。もっと具体的に言えば、発泡特性を有するポリオール (b 3) は、同じ反応プロファイルを保ちながら発泡アミン触媒例えばビス (2 - ジメチルアミノエチル) - エーテルなどに 10% ~ 100% 取って代わることができる自触媒ポリオールと定義される。

【0065】

ポリオール (b 1)、(b 2) 及び (b 3) の特性に関する前記限度は使用ポリオール又はポリオール類の多数の可能な組み合わせを限定するものではなく、例示するにすぎない。

【0066】

開始剤 (b 2 a) ~ (b 2 g) は市販品があるか、又は技術上公知の方法で合成することができる。

10

【0067】

式 I の一態様では R はメチルである。式 I の n は 2 ~ 4 の整数であるのが好ましい。好ましい態様では R はメチルであり、n は 2 ~ 4 の整数である。式 I で示される市販化合物の例はビス - (N, N - ジメチル - 3 - アミノ - プロピル) - アミンである。

【0068】

同様に式 I I の化合物では、R は好ましくはメチルであり、また各 R' は水素であるか又は同じ炭素原子数のアルキルである。R' はアルキルならばメチルであるのが好ましい。Z は好ましくは直接結合又は C<sub>1</sub> アルキルである。m と s は 2 ~ 6 の整数であるのが好ましい。q は 0 ~ 6 であるのが好ましい。式 I I の代表例は N, N - ジメチル - N' - エチルエチレンジアミンである。

20

【0069】

式 I I I の化合物の好ましい態様では、各 A は窒素である。別の態様では 1 以上の A は酸素である。各 A が窒素ならば、各 n は 3 以上である。j は 1 ~ 3 であるのが好ましい。式 I I I の開始剤は、適正な触媒活性もつ場合には、1 以上の - NR<sub>2</sub> 基 (式中 R は水素であるのが好ましい) を含む。式 I I I の代表例は N, N, 2, 2 - テトラメチル - 1, 3 - プロパンジアミンである。

【0070】

式 I V の化合物では、各 (CH<sub>f</sub>) 基の f は独立に 1 又は 2 であり、従って二重結合を有する環構造をもたらすことができる。この二重結合が 2 個の隣接基のそれならば、f は当然 1 でなければならない。すなわち - CH = CH である。式 I V の代表例はサイクレン及び 5 - アミノ 1, 3 - ジイソプロピル - 5 - ヒドロキシメチルヘキサヒドロピリミジンである。

30

【0071】

アミン基を有する (b 2 e) 化合物の例は米国特許第 4, 006, 124 号明細書で開示されており、同明細書の開示は参照により本明細書に組み込まれる。(b 2 e) の化合物 W の例はイミダゾール、2, 2 - ビス - (4, 5 - ジメチルイミダゾール)、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、1, 5, 7 - トリアザピシクロ (4, 4, 0) デカ - 5 - エン、ジシアンジアミド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、2 - アミノ - ピリミジン及び 3 - ピロリジノールである。

【0072】

式 V の化合物では、v の値はコア分子 W 上の結合手数に依存しよう。v は 1 又は 2 であるのが好ましい。式 V の代表例は 1 - アミノ - 4 - メチル - ピペラジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシピリミジン、2 - アミノピリミジン、1 - (3 - アミノプロピル) - イミダゾール、3 - キヌクリジノール、3 - ヒドロキシメチルキヌクリジン、7 - アミノ - 1, 3, 5 - トリアザアダマンタンである。

40

【0073】

式 V I の R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は直鎖又は枝分れ鎖 C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルであるのが好ましい。式 V I の代表例は 1 - メチル - 4 - [N - メチル - N - (2 - アミノ - 2 - メチルプロピル) アミノ] ピペリジン及び 7 - [N - (2 - ニトロイソブチルアミノ)] - 1, 3, 5 - トリアザアダマンタンである。

50

## 【0074】

ピロール (b2f)、(b2g)、(b2h)又は(b2i)は金属塩と錯形成することができる。金属塩は一般式  $MeX_fY_g$  で示すことができる：

## 【0075】

上式中Meは(f+g)価の金属であり、

XはC=1~18の脂肪族炭化水素基、C=6~10の芳香族炭化水素基又はC=7~15の、芳香環を有する脂肪族炭化水素基であり、

## 【0076】

Yは、単一負電荷をもち所望によりオレフィン性二重結合及び/又はアルコール性ヒドロキシル基を含むC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>脂肪族カルボキシラート陰イオン、又は単一負電荷を有するC<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>エノラート陰イオンであり、

10

## 【0077】

f=0~2、

g=0~4であるが、ただしn+m=2~4とする。

## 【0078】

(b1)の(b2)に対する重量比は、反応混合物に添加しようとする追加触媒の量及び/又は自触媒ポリオール(b3)の量に応じて、また個別用途分野によって求められる反応プロフィールに応じて、変動しよう。一般に、ベース添加量の触媒を含む反応混合物の硬化時間が指定されているならば、(b2)添加量は10質量(重量)%以上下回る触媒含量の反応混合物の場合と硬化時間が同等となるように決める。(b2)は反応混合物の触媒含量がベース添加量を20%下回るように添加するのが好ましい。(b2)の添加により触媒含量がベース添加量を30%下回るようにすればなお好ましい。用途分野によっては、(b2)添加量は揮発性第三級又は反応性アミン触媒又は有機金属塩をまったく不要にするようなレベルとするのが最も好ましい。

20

## 【0079】

例えばゲル化自触媒ポリオール(b2)と発泡自触媒ポリオール(b3)の比を加減して発泡及びゲル化反応を調節しようとするのであれば、単一ポリウレタンコンパウンドに2以上のゲル化自触媒ポリオール(b2)及び/又は発泡自触媒ポリオール(b3)の混合物を使用しても満足な結果を得ることができる。

## 【0080】

例えば遅延反応が求められる場合にはポリオール(b2)の酸中和を検討することもできる。使用する酸はギ酸、酢酸、サリチル酸、シュウ酸又はアクリル酸などのカルボン酸、アミノ酸、又は硫酸又はリン酸などの無機酸でもよい。

30

## 【0081】

ポリイソシアネートや遊離イソシアネート官能基をもたないポリオール(b2)と予備反応させたポリオールをポリウレタン組成物に使用してもよい。ポリオール(b2)系のイソシアネートプレポリマーは標準装置により、反応器内でポリオール(b2)を加熱し、攪拌しながらイソシアネートを添加し、次いで第2ポリオールを添加するといった常法を用いて、又はまずポリオールをジイソシアネートと反応させ、次いでポリオール(b2)を添加することにより、合成することができる。

40

## 【0082】

本発明の自触媒ポリオールと併用してもよいイソシアネートの例は脂肪族、脂環式、アリール脂肪族及び芳香族イソシアネートである。好ましいのは芳香族イソシアネート特に芳香族ポリイソシアネートである。

## 【0083】

好適な芳香族イソシアネートの例はジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の4,4'-、2,4'-及び2,2'-異性体、そのブレンド及びポリマー及びモノマーMDIブレンド、トルエン2,4-及び2,6-ジイソシアネート(TDI)、m-及び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

50

ジフェニル、3-メチルジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート及びジフェニルエーテルジイソシアネート及び2,4,6-トリイソシアナトトルエン及び2,4,4'-トリイソシアナトジフェニルエーテルである。

【0084】

トルエンジイソシアネートの2,4-及び2,6-異性体混合物などのような市販のイソシアネート混合物を使用してもよい。また、粗製ポリイソシアネートを、例えばトルエンジアミン混合物のホスゲン化により得られる粗製トルエンジイソシアネート又は粗製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製ジフェニルメタンジイソシアネートなどを、本発明の実施に使用してもよい。TDI/MDIブレンドを使用してもよい。ポリオール(b1)、ポリオール(b2)又はこれまでに開示した他の任意のポリオールを使用して合成したTDI又はMDI系プレポリマーもまた使用してよい。イソシアネート基を末端にもつプレポリマーは過剰量のポリイソシアネートをポリオール類例えばアミン化ポリオール又はそのイミン/エナミン、又はポリアミンと反応させて合成する。

10

【0085】

脂肪族ポリイソシアネートの例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、前記芳香族イソシアネートの飽和類縁体及びそれらの混合物である。

【0086】

硬質又は半硬質フォーム製造用の好ましい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、ジフェニルメチレンジイソシアネートの2,2'-、2,4'-及び4,4'-異性体及びそれらの混合物である。軟質フォーム製造用の好ましいポリイソシアネートはトルエン-2,4-及び-2,6-ジイソシアネート又はMDI、又はTDI/MDI混合物又はそれらから合成されるプレポリマーである。

20

【0087】

イソシアネート基を末端にもつポリオール(b2)系プレポリマーもまた、ポリウレタン組成物に使用することができる。ポリオール/イソシアネート反応混合物へのそうした自触媒ポリオールの使用は未反応イソシアネートモノマーの減少又は一掃につながると考えられる。これは取扱条件や労働安全の改善になるので、塗料や接着剤の用途分野用にTDIなどの揮発性ポリイソシアネート及び/又は脂肪族イソシアネートを使用する場合には特に重要である。

30

【0088】

硬質フォームの製造では、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、イソシアネート指数(NCO基の当量数をイソシアネート反応性水素原子の総当量数で割り、100を掛けた値)が80~500未満、好ましくはポリウレタンフォームの場合で90~100、ポリウレタン-ポリイソシアヌレート混合フォームの場合で100~300となるような量で反応させる。軟質フォームでは、このイソシアネート指数は一般に50~120好ましくは75~110である。

【0089】

エラストマー、塗料及び接着剤では、イソシアネート指数は一般に80~125好ましくは100~110である。

40

【0090】

ポリウレタンフォームの製造では一般に発泡剤が必要とされる。軟質フォームの製造では水が発泡剤として好まれる。水の量はポリオール100質量(重量)部に対して好ましくは0.5~10質量(重量)部、より好ましくは2~7質量(重量)部である。カルボン酸又はカルボン酸塩もまた発泡剤として使用され、またポリオール(b2)などはこの用途に特に有効である。

【0091】

硬質ポリウレタンフォーム製造用発泡剤は水、水と炭化水素の混合物、又は完全又は部分ハロゲン化脂肪族炭化水素などである。水の量はポリオール100質量(重量)部に対し

50



て好ましくは0.5～15質量(重量)部、より好ましくは2～10質量(重量)部である。過剰量の水を使用すると、硬化速度が遅くなり、発泡過程が狭まり、フォーム密度が低下し、又はモールド成形性が低下する。水と混合する炭化水素、ヒドロクロロフルオロカーボン又はヒドロフルオロカーボンの量は所望のフォーム密度に応じて選定するのがふさわしく、またポリオール100質量(重量)部に対して好ましくは40質量(重量)部以下、より好ましくは30質量(重量)部以下である。追加発泡剤としての水の量は一般に全ポリオール組成物100質量(重量)部に対して一般に0.5～10質量(重量)部、好ましくは0.8～6質量(重量)部、更に好ましくは1～4質量(重量)部、最も好ましくは1～3質量(重量)部である。

**【0092】**

炭化水素発泡剤は揮発性C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>炭化水素である。炭化水素の使用方法は欧州特許第421,269号及び695,322号の各明細書で開示されているように技術上公知であり、両明細書の開示は参照により本明細書に組み込まれる。好ましい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(シクロペンタンを含む)、及びそれらの組み合わせである。

**【0093】**

フルオロカーボンの例はフッ化メチル、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)、1,1,2,2-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である。

**【0094】**

本発明に使用する部分ハロゲン化クロロカーボン及びクロロフルオロカーボンの例は塩化メチル、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(FCC-141b)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC-142b)、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン(HCFC-123)、及び1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン(HCFC-124)である。

**【0095】**

完全ハロゲン化クロロフルオロカーボンの例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及びジクロロヘキサフルオロプロパンである。ハロカーボン発泡剤は低沸点炭化水素例えばブタン、ペンタン(その異性体を含む)、ヘキサン又はシクロヘキサン、又は水と併用してもよい。

**【0096】**

本技術では、水が存在する場合には気体又は液体の二酸化炭素を発泡助剤として使用することが特に重要である。ポリウレタンポリマーの製造では、以上の重要成分に加えてある種の他成分をも使用するのがしばしば望ましい。そうした追加成分には界面活性剤、防腐剤、難燃剤、着色剤、抗酸化剤、強化剤、安定剤、充填剤などがある。

**【0097】**

ポリウレタンフォームの製造では、発泡反応混合物を硬化時まで安定させるために、ある量の界面活性剤を使用するのが一般に好ましい。そうした界面活性剤は液体又は固体オルガノシリコン界面活性剤を含むのが遊離である。界面活性剤には他に長鎖アルコールのポリエチレングリコールエーテル、又は長鎖アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸エステル及びアルキルアリアルスルホン酸の第三級アミン又はアルカノールアミン塩がある。そうした界面活性剤の添加量は発泡反応混合物を潰れないように安定化し、また大きい均一な気泡の形成を安定させるに足る量である。この目的のためには一般に、全ポリオール(b)100質量(重量)部に対し0.2～3質量(重量)部の界面活性剤で十分で

10

20

30

40

50

ある。

【0098】

ポリオール（及び存在する場合には水）とポリイソシアネートとの反応には1以上の触媒を使用することができる。第三級アミン化合物、イソシアネート反応性基を有するアミン及び有機金属化合物などを含めてウレタン製造用の任意好適の触媒を使用してよい。前述のように、反応はアミン触媒又は有機金属触媒の不存在下に、又は低減量の存在下に、行うのが好ましい。第三級アミン化合物の例はトリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、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-エチルモルホリン、ジメチルエタノールアミン、N-ココモルホリン、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-プロピルアミン及びジメチルベンジルアミンである。有機金属触媒の例は有機水銀、有機鉛、有機鉄及び有機スズ触媒であるが、なかでも有機スズ触媒が好ましい。好適なスズ触媒の例は塩化第一スズ、カルボン酸スズ塩例えばニラウリン酸ジブチルスズ、それに米国特許第2,846,408号明細書で開示されているような他の有機金属化合物である。ここではポリイソシアヌレートを生産する結果となるポリイソシアネートの三量体化のための触媒例えばアルカリ金属アルコキシドなどもまた所望により使用してよい。組成物中のアミン触媒及び有機金属触媒の添加量はそれぞれ0.02~5%、0.001~1%とすることができる。

10

20

【0099】

必要ならば架橋剤又は連鎖延長剤を添加してもよい。架橋剤又は連鎖延長剤の例はエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール及びグリセリンなどの低分子量多価アルコール；ジエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの低分子量アミンポリオール；エチレンジアミン、キシレンジアミン及びメチレン-ビス（o-クロロアニリン）などのポリアミンである。そうした架橋剤又は連鎖延長剤の使用方法は米国特許第4,863,979号、4,963,399号及び欧州特許第549,120号の各明細書で開示されているように技術上公知であり、各明細書の開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【0100】

建材用硬質フォームの製造では一般に難燃剤が添加される。本発明の自触媒ポリオールに対しては任意公知の液体又は固体難燃剤を使用してよい。一般にそうした難燃剤はハロゲン置換リン酸エステル及び無機防炎加工剤である。一般的なハロゲン置換リン酸エステルはリン酸トリクレシル、リン酸トリス（1,3-ジクロロプロピル）、リン酸トリス（2,3-ジブromoプロピル）及びニリン酸テトラキス（2-クロロエチル）エチレンである。無機難燃剤の例は赤リン、水和酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、硫酸アンモニウム、膨張黒鉛、尿素又はシアヌル酸メラミン又は2種以上の難燃剤の混合物である。一般に、難燃剤の添加量は全ポリオール100質量（重量）部に対して5~50質量（重量）部、好ましくは5~25質量（重量）部とする。

30

【0101】

本発明によって製造されるフォームの用途分野は業界では公知である。例えば硬質フォームは建材として、また電気器具や冷蔵庫の断熱材として使用される。軟質フォームやエラストマーは家具、靴底、自動車の座席、サンバイザー、ステアリングホイール、肘掛、ドアパネル、遮音部品及びダッシュボードなどに使用される。

40

【0102】

ポリウレタン生成物の製造手順は技術上公知である。一般に、ポリウレタン形成用の反応混合物成分を任意の好都合なやり方で、例えばG. Oertel, Polyurethane Handbook (Hanser Publishers)で開示されているような任意公知の混合機を使用して、混合する。

【0103】

ポリウレタン生成物は射出、注入、吹付け、注型、カレンダーリングなどにより連続的又は

50

不連続的に、スラブ製法又はモールド製法条件で、モールド内に施す離型剤、インモールドコーティング、又は任意のインサート又はスキンを用いて、又は用いずに製造する。軟質フォームの場合には、モノ - 又はデュアル - ハードネスとすることができる。

【0104】

硬質フォームの製造では公知のワンショット・プレポリマー又はセミプレポリマー法を、衝突混合を含む通常の混合法と併用してもよい。硬質フォームはまた、スラブ材、モールド材、キャビティ充填材、吹付けフォーム、起泡フォーム、又は紙、金属、プラスチック、木板などのような他材との積層材として製造してもよい。軟質フォームはスラブ材かモールド材であるが、マイクロ発泡エラストマーは通常、モールド材である。

【0105】

以下の実施例は本発明の説明が目的であり、その範囲を限定するものではない。部と%は特に断らない限りすべて質量(重量)部、質量(重量)%である。

【実施例】

【0106】

実施例で使用した原料は次の通りである。

【0107】

DEOA LFG 85%は85%ジエタノールアミン/水である。

Tegostab B8715 LFはGoldschmidt AG製品のシリコン系界面活性剤である。

Dabcoco DC 5169はAPCI (Air Products and Chemicals Inc.) のシリコン系界面活性剤である。

【0108】

Dabcoco 33 LVはAPCIのトリエチレンジアミン系触媒である。

Niax A-1はCrompton Corporation製品のビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル系触媒である。

Polycat 15はAPCIのビス-(N,N-ジメチル-3-アミノプロピル)アミン系触媒である。

【0109】

VORANOL CP 1421はグリセリンを開始剤とするポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオール(平均ヒドロキシル価32)(ダウケミカル社(The Dow Chemical Company))である。

VORANOL CP 6001はグリセリンを開始剤とするポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオール(平均ヒドロキシル価28)(ダウケミカル)である。

SPECFLEX NC 632はグリセリン+ソルビトールのブレンドを開始剤とする1,700 EW(当量)のポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオール(ダウケミカル)である。

【0110】

SPECFLEX NC-700は40%SAN系コポリマーポリオール(平均ヒドロキシル価20)(ダウケミカル)である。

Specflex NE-150はMDI系イソシアネートプレポリマー(ダウケミカル)である。

VORANATE T-80はダウケミカル製品のTDI 80/20である。

【0111】

Suprasec 2447はHuntsman Corporation製品のMDIイソシアネートである。

Polyol Aはビス(N,N-ジメチル-3-アミノプロピル)アミンを開始剤とし15%EOを含む1,000EWのプロポキシ化モノールである。Polyol Aはゲル化触媒活性ポリオールである。

【0112】

Polyol BはN-メチル-ジエタノールアミンを開始剤とし15%EOを含む1,000EWのプロポキシ化ジオールである。Polyol Bは発泡触媒活性ポリオールである。

10

20

30

40

50

Polyol CはN,N-ジメチル-3-アミノプロピルアミンを開始剤とする1,000 EWのプロポキシ化ジオールである。Polyol Cは発泡触媒活性ポリオールである。

【0113】

Polyol Dは3,3'-ジアミノ-N-メチル-ジプロピルアミンを開始剤とし15% EOを含む1,700 EWのプロポキシ化テトラールである。Polyol Dは発泡触媒活性ポリオールである。

【0114】

フォームはすべて実験室内でポリオール、界面活性剤、架橋剤、触媒及び水をブレンドし次いで3,000 rpmで5秒間攪拌しながらイソシアネートを添加して調製した。混合攪拌後、反応体を、60 に加熱した30×30×10 cmのアルミニウムモールドに注入し、モールドを閉じる。使用した離型剤はKlueber Chimie製品のKlueber 41-2013である。指定型出し時間での硬化を評価するために成形品を手で型出しし、型出しの1分後に50%たわみ(圧潰力)第1サイクル押込試験にかけ、モールド材の全気泡が圧潰した(やぶれた)直後のN(ニュートン)単位表示の50%押込荷重値(IFD)を測定する。ホットIFDは型出し時のフォーム硬化度の指標である。kg/m<sup>3</sup>単位のフォーム密度は重要なパラメーターなので測定する。

10

【0115】

実施例1、2、3及び4

ゲル化ポリオールのPolyol Aをベースにしてモールド軟質フォームを配合1、2、3及び4に従って製造した。発泡ポリオールのPolyol Bをベースにして比較例のフォームAを製造した。欧州特許第539,819号明細書で開示されているポリオール類をベースにしたPolyol Cにより比較例のフォームBを製造した。各フォームの配合と特性は表1の通りである。

20

【0116】

【表1】

表 I

実施例/比較例	1	2	3	4	A*	B*
Voranol CP 6001	40	60	65	65		
Specflex NC 632	50	30	30	30	50	50
Voranol CP 1421	2	2	0	0	2	2
Polyol A	10	5	5	5		
Polyol B					50	
Polyol C						50
DEOA LFG 85	0.50	0.50	0.60	0.60	0.60	0.60
B-8715 LF	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.60
水	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Specflex NE 150 (指数)			95	105		
Suprasec 2447(指数)	95	95			95	95
モールド充填時間(s)	29	36	52	52	37	26
型出し時間(s)	210	240	240	240	NA	180
圧潰力(N)	540	380	535	310	NA	1,380
ホットIFD(N)	335	330	275	260	NA	185
成形密度(kg/m <sup>3</sup> )	48.2	45.5	46.5	46.5	NA	45.3
最終フォームに関する所見					潰れた	

10

20

## 【0117】

\* 本発明の例ではない。

30

以上の結果は、Polyol Aが低レベルの添加でも安定したフォームをもたらすこと、通常のゲル化触媒の代用とすることを示す。発泡触媒活性のポリオールだけを使用するとフォームは潰れた。Polyol Cははるかに高レベルの添加を必要とするためPolyol Aには及ばない。

## 【0118】

実施例5～7

実施例5～7の配合では、ゲル化触媒活性を有するPolyol Aと発泡触媒活性を有するPolyol Bのポリオール混合物をベースにしたフォームが得られる。比較例Cのフォームは発泡触媒活性を有するポリオールだけをベースにしている。各フォームの配合と特性は表IIの通りである。

40

## 【0119】

【表2】

表II

実施例/比較例	5	6	7	C*
	モールド	モールド		
Voranol CP 6001	11.25	11.25	11.25	11.25
Specflex NC 632	55	55	55.0	55.0
Voranol CP 1421			2	2
Polyol A	3.75	3.75	3.75	
Polyol B	30	30	30.0	33.75
DEOA LFG 85	0.60	0.60	0.6	0.6
水	3.7	3.7	3.7	3.7
Tegostab B8715LF	0.5	0.5	0.5	0.5
Specflex NE 150 (指数)	95	105	95	95
モールド充填時間(s)	34	34		
圧潰力(N)	535	370	230	NA
ホットIFD (N)	290	280		
型出し時間(s)	240	240		
成形密度(kg/m <sup>3</sup> )	47	47	44.9	NA
最終フォームに関する所見				潰れた

10

20

## 【0120】

\* 比較例、本発明の部分ではない。

実施例5～7は、ゲル化Polyol Aと発泡Polyol Bとの混合物をベースにして良好な安定したフォームが得られることを示している。発泡触媒活性を有するポリオールだけを使用して製造したフォーム(比較例C)は潰れた。

30

## 【0121】

実施例8

フォームの配合にPolyol Aを含む場合、通常の逸散性アミン触媒を含む場合(比較例F及びG)、発泡自触媒活性を有するポリオールを含む場合(比較例D及びE)について比較する。各フォームの配合と特性は表IIIの通りである。比較例GのフォームはD a b c o 33 LVの添加によって安定化した。その添加量が少ない比較例Fのフォームは潰れた。

## 【0122】

## 【表3】

表III

実施例/比較例	8	D*	E*	F*	G*
Voranol CP 6001	59	59	59	64	64
Specflex NC 632	34	34	34	34	34
Voranol CP 1421	2	2	2	2	2
Polyol A	5				
Polyol B		5			
Polyol C			5		
Niax A-1				0.05	0.05
Dabco 33LV				0.20	0.40
水	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Tegostab B-8715LF	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Specflex NE 150(指数)	100	100	100	100	100
モールド充填時間(s)	51	NA	NA	NA	46
型出し時間(min)	4				4
フォーム性状	OK	潰れた	潰れた	潰れた	OK
成形密度(kg/m <sup>3</sup> )	45.5				46.5

10

20

## 【0123】

\* 比較例

実施例8のホットIFDは260Nであり、比較例GのホットIFDは165Nであるが、これはトリエチレンジアミンを触媒としたフォームGの硬化度のほうが低いことを示す。これらの結果はから、トリエチレンジアミンを含めた通常のアミン触媒の代わりにPolyol Aを使用すれば好結果が得られるものの、Polyol B及びCでは不安定な不完全硬化フォームとなることが確認される。

30

## 【0124】

実施例9及び10

フォーム硬化に対するPolyol Aの影響を確認するためにその添加レベルが異なる2種類のフォームを調製した。また同様のフォームを、国際公開WO 01/58976号明細書の教示に基づく発泡ポリオールであるPolyol Dをも添加して調製した。Polyol A用の開始剤として使用したアミンPolycat 15もまた比較目的のために使用した。各フォームの配合と特性は表IVの通りである。

## 【0125】

【表4】

40

表IV

実施例/比較例	9	10	H*	J*	K*	L*
Specflex NC 632	34	18	34	34	64	34
Specflex NC 700	30.4	60.8	32	32	34	30.45
Polyol A	1.6	3.2				
Polyol D	34	18	34	34		34
Niax A1					0.05	
Dabco 33LV			0.20	0.30	0.40	
Polycat 15						0.25
Dabco DC 5169	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
DEOA LFG	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
水	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Voranate T-80 (指数)	100	100	100	100	100	100
モールド充填時間(s)	26	17	NA	23	23	27
型出し時間(s)	240	240	NA	240	240	240
アミン臭気	無	無	強	強	強	強
フォーム性状	OK	OK	潰れた	OK	OK	圧縮化
密度kg/m <sup>3</sup>	32.2	35.8		33.4	36	30.7
ガス抜き孔からの損失	かなり	小		かなり	小	大

10

20

## 【0126】

\* 比較例

これらの結果は発泡反応系のゲル化がPolyol A添加量の加減により調節しうることを裏付ける。Polycat 15を表示のように使用するとフォームは強い臭気をおびたが、これは型出し時にイソシアネートとまだ反応していないアミンが残っていたことを示す。また、これらの結果はガス抜き孔からの損失の大きさやフォームの圧縮化から窺えるように、発泡マスがきわめて流動的であったことを示す。発泡ポリオールであるPolyol Dを単独で使用する場合(比較例H及びJ)には、比較的少量のDabco 33LVを助触媒として使用しないと安定した硬化フォームは得られなかった。

30

## 【0127】

本明細書又は開示の態様を考察すれば他の態様も当業者には自明であろう。本明細書及び実施例は例示的なものにすぎず、本発明の真の範囲と精神は以下の請求項で示す通りとする。

40



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
10 April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/029320 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 18/50, 65/26 [US/US]: 6019 Stonehaven Court, Midland, MI 48640 (US). **BHATTACHARJEE, Debkumar** [US/US]: 54 Waterlily Court, Lake Jackson, TX 77566 (US). **DRUMRIGHT, Ray, E.** [US/US]: 785 East Olson Road, Midland, MI 48640 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/31274
- (22) International Filing Date: 1 October 2002 (01.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/326,238 1 October 2001 (01.10.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.** [US/US]; Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674 (US).
- (72) Inventors: and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): **CASATI, François, M.** [FR/FR]; Résidence Rousseau, 67, ch des Berges-et-moines, 1740280 Prévessin-Moëns (FR). **SWEDO, Raymond, J.** [US/US]; 924A Boxwood Drive, ML Prospect, MI Prospect, IL 60056 (US). **HERRINGTON, Ronald, M.** [US/US]; Route 5, Box 5509, Brazoria, TX 77422 (US). **SONNEY, Jean-Marie, L.** [US/CH]; Mont d'Eaux, CH-1276 Gingins (CH). **CHRISTENSON, Christopher, P.** [US/US]; 5255 South Hunter, Beaverton, MI 48612 (US). **SCHROCK, Alan, K.** [US/US]; 3009 Scarborough Lane, Midland, MI 48640 (US). **RONDAN, Nelson, G.** [US/US]; 9831 McMahon Court, Missouri City, TX 77459 (US). **SONNENSCHNEIN, Mark, F.**
- (74) Agent: **ULMER, Duane, C.**; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SL, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/029320 A1

(54) Title: AUTOCATALYTIC POLYOLS WITH GELLING CHARACTERISTICS AND POLYURETHANE PRODUCTS MADE THEREFROM

(57) Abstract: The present invention discloses a process for producing a polyurethane product with autocatalytic polyols with gelling characteristics. These auto-catalytic polyols are reacted with a polyisocyanate in the presence of other additives and/or auxiliary agents known per se to produce polyurethane products.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

AUTOCATALYTIC POLYOLS WITH GELLING CHARACTERISTICS AND  
POLYURETHANE PRODUCTS MADE THEREFROM

The present invention pertains to polyurethane  
5 polymer products made from autocatalytic polyols with gelling  
characteristics and to the process for their manufacture.

Polyether polyols based on the polymerization of  
alkylene oxides, and/or polyester polyols, together with  
isocyanates are the major components of a polyurethane system.  
10 The rate of reaction between polyols and isocyanates and level  
of completion of these reactions over time are a measure of the  
gelation profile of polyurethane systems. In case of foams a  
blowing agent is usually added and in most cases it is water.  
The reaction between isocyanate and water is referred to as the  
15 blowing reaction. Additionally these systems generally contain  
other components such as cross-linkers, chain extenders,  
surfactants, cell regulators, stabilizers, antioxidants, flame  
retardant additives, eventually fillers, and typically catalysts  
such as tertiary amines and/or organometallic salts. The degree  
20 of gelation and eventually of blowing rates of polyurethane  
systems are highly dependent on the type and level of catalysts  
used in the process.

Organometallic catalysts, such as lead or mercury  
salts, can raise environmental issues due to leaching upon aging  
25 of the polyurethane products. Others, such as tin salts, are  
often detrimental to polyurethane aging.

The commonly used tertiary amine catalysts give rise  
to several problems, particularly in flexible, semi-rigid and  
rigid foam applications. Freshly prepared foams using these  
30 catalysts often exhibit the typical odor of the amines and give  
rise to increased fogging (emission of volatile products).

The presence, or formation, of even traces of  
tertiary amine catalyst vapors in polyurethane products having  
vinyl films or polycarbonate sheets exposed thereto can be  
35 disadvantageous. Such products commonly appear in automotive  
interiors as seats, armrests, dashboards or instrument panels,  
sun visors, door linings, noise insulation parts either under  
the carpet or in other parts of the car interior or in the

WO 03/029320

PCT/US02/31274

engine compartment, as well as in many domestic applications such as shoe soles, cloth interliners, appliance, furniture and bedding. While these materials perform excellently in these applications, they possess a deficiency that has been widely  
5 recognized. Specifically, the tertiary amine catalysts present in polyurethane foams have been linked to the staining of the vinyl film or leather and degradation of polycarbonate sheets. These PVC staining and polycarbonate decomposition problems are especially prevalent in environments wherein elevated  
10 temperatures exist for long periods of time, such as in automobile interiors, which favor emission of amine vapors.

Various solutions to this emission problem have been proposed. For instance, U.S. Patent 4,517,313 discloses the use of the reaction product of dimethylaminopropylamine and carbonic  
15 acid as a catalyst for use in the manufacture of polyurethane. The use of this catalyst is stated to reduce odor and vinyl staining relative to the use of triethylenediamine catalyst. Triethylenediamine is considered the standard gelling catalyst for urethane reactions as confirmed by suppliers' literature  
20 such as Air Products, Urethane Additives bulletin 120-747 on Dabco\* crystal (Trademark of APCI), while bis(2-dimethylaminoethyl)ether is regarded as the standard blowing catalyst, as confirmed by product literature on Niax™ A-99 (trademark of Crompton Corporation). The amine catalyst  
25 disclosed in US 4,517,313 cannot match the performance of triethylenediamine in polyurethane curing since it is a much weaker catalyst. EP 176,013 discloses the use of specific aminoalkylurea catalysts in the manufacture of polyurethanes. Use of these catalysts is also said to reduce odor and vinyl  
30 staining through the use of relatively high molecular weight amine catalysts. Due to their high molecular weight, these amine catalysts are unable to readily migrate through a polyurethane foam and thus their propensity to produce odors and stain vinyl  
35 films is reduced. However, when subjected to elevated temperatures as are commonly encountered in automobile interiors, these compounds migrate within a foam to some degree. Again, these products cannot compare in gelling performance with triethylenediamine.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

Use of amine catalysts which contain a hydrogen isocyanate reactive group such as a hydroxyl or a primary and/or a secondary amine are proposed by catalyst suppliers. One such compound is disclosed in EP 747,407. Other types of reactive catalyst are described in US 4,122,038 and in EP 677,540. Reactive amine catalysts with gelation characteristics are claimed in US 3,448,065; in US 5,143,944; in US 5,710,191 and in US 5,233,039. A reported advantage of the catalyst composition is that they are incorporated into the polyurethane product. However those catalysts have to be used at higher levels in the polyurethane formulation than conventional fugitive tertiary amines to compensate for their lack of mobility during the reactions and to get normal processing conditions. In addition, once they are reacting with isocyanate during the polyurethane manufacturing process they lose activity and cannot catalyze strongly enough the back-end of the urethane reactions which is most important for the gelation of the polyurethane systems.

Pre-polymerization of reactive amine catalysts with a polyisocyanate and a polyol is reported in PCT WO 94/02525. These isocyanate-modified amines show comparable or enhanced catalytic activity compared with the corresponding non-modified amine catalysts. However, these amine based prepolymers give handling difficulties such as gel formation and poor storage stability.

Specific crosslinkers are proposed in U.S. Patent 4,963,399 to produce polyurethane foams that exhibit a reduced tendency to stain vinyl films. These crosslinkers cannot be used at levels sufficient to get the desired catalytic activity, since they negatively affect foam processing and foam properties due to their crosslinking effect. Such disadvantages would also be present for long chain tertiary aminoalcohol crosslinkers as disclosed in EP 488,219.

Modification of polyols by partial amination has been disclosed in U.S. Patent 3,838,076. While this gives additional reactivity to the polyol, this does not allow adjustment of processing conditions since these aminated functions are rapidly tied in the polymer by reacting with the isocyanate. Hence they

WO 03/029320

PCT/US02/31274

give fast initiation of the reactions but subsequently lose most of their catalytic activity.

Process for the production of tertiary amines exhibiting carbonate and urethane groups, and optionally hydroxyl groups, is described in EP 696,580.

Use of specific amine-initiated polyols is proposed in EP 539,819 and in US 5,476,969 whereby a "spacer bridge" technology is developed to give more catalytic activity to the amine starter of the claimed polyols. However, no mention of the gelation activity of these polyols is reported. A polyamine-initiated polyol technology is described in U.S. Patent 5,672,636 and is applied to semi-rigid and rigid polyurethane foam productions which are based on high functionality isocyanate. Gelation is mainly provided by the isocyanate.

Amine based polyols are described in WO 01/58,976 and mention is made of polyols with blowing and gelling characteristics. However these are obtained by playing with functionalities, equivalent weights and the ratio between EO (ethylene oxide) and PO (propylene oxide). It is well known that increasing the level of primary hydroxyls of a polyol by adding more EO capping gives improved gelation, but this does not allow a significant reduction in amine and/or organo-metallic catalysis.

Acid modified polyoxypropyleneamine are used as catalysts in US 5,308,882 but still require the use of an organometallic co-catalyst.

Therefore, there continues to be a need to control vinyl or leather staining and polycarbonate decomposition by polyurethane compositions and to improve polyurethane aging via elimination or reduction of the amount of amine catalysts and/or organometallic salts through the use of autocatalytic polyols with gelling characteristics in producing polyurethane products.

There is also a need to get autocatalytic polyols with gelling characteristics for efficient urethane processes.

There is also a need for autocatalytic polyols with gelling characteristics to be combined at selected ratios with autocatalytic polyols having blowing characteristics, when making polyurethane foams.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

It is an object of the present invention to produce polyurethane products containing a reduced level of gelling tertiary amine catalysts, or polyurethane products produced in the absence of such amine catalysts. It is another objective of the present invention to produce polyurethane products containing a reduced level of organometallic catalyst or to produce such products in the absence of organometallic catalysts. With the reduction of the amount of gelling amine and/or organometallic catalysts needed or elimination of such catalysts, the disadvantages associated with such catalysts as given above can be minimized or avoided.

It is a further object of the present invention to provide polyols containing autocatalytic activity with gelation characteristics so that the industrial manufacturing process of the polyurethane product is not adversely affected and may even be improved by the reduction in the amount of gelling amine catalysts or by elimination of the amine catalyst, and/or by reduction or elimination of organometallic catalysts.

It is a further object of the present invention to provide, in case of foams, autocatalytic polyols with gelation characteristics which can be used in conjunction with autocatalytic polyols having blowing characteristics at various ratios in order to adjust reaction profiles with or without addition of reduced amounts of amine and/or organometallic catalysts.

In another aspect, the use of the autocatalytic polyols of the present invention could reduce the level of amine catalysts to which workers would be exposed in the atmosphere in a manufacturing plant.

The present invention is a process for the production of a polyurethane product by reaction of a mixture of

(a) at least one organic polyisocyanate with

(b) a polyol composition comprising

(b1) from 0 to 99 percent by weight of a polyol compound having a functionality of 2 to 8 and a hydroxyl number of from 20 to 800 and

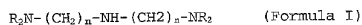
WO 03/029320

PCT/US02/31274

(b2) from 100 to 1 percent by weight of at least one autocatalytic polyol with gelling characteristics, having a functionality of 1 to 8 and a hydroxyl number of from 15 to 800,

wherein the weight percent is based on the total amount of polyol component (b), and (b2) is obtained by alkoxylation of at least one initiator molecule of (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e), (b2f) or (b2g) wherein

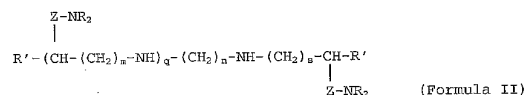
(b2a) is a compound of Formula I



where n at each occurrence is independently an integer from 1 to 12,

and R at each occurrence is independently a C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> alkyl group;

(b2b) is a compound of Formula II



where R and n are as previously defined,

R' at each occurrence is independently hydrogen, a linear or branched C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> alkyl, OH or NH<sub>2</sub>,

m at each occurrence is independently an integer from 0 to 12,

q and s are independently integers from 0 to 12,

with the proviso that s is less than 3 when q is 0 and R' is NH<sub>2</sub>; and

Z at each occurrence is independently a direct bond or a linear or branched C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> alkyl;

WO 03/029320

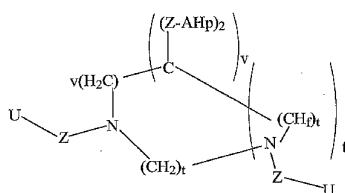
PCT/US02/31274

(2bc) is a compound of Formula III

- 5 
$$p(E) - A[(CE_2)_n - N(E) - (CE_2)_n]_j - A - (E)_p$$
 (Formula III)  
 where E at each occurrence is independently hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> linear or branched alkyl, -NR<sub>2</sub> or -ROH;  
 where n at each occurrence is independently an integer from 1 to 12;  
 R at each occurrence is independently a C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> alkyl group;  
 10 j is 1 to 6;  
 A is oxygen or nitrogen, and  
 p is 1 when A is oxygen and 2 when A is nitrogen,  
 with the provisos that n is at least 3 when each A is nitrogen and the molecule contains at least one NR<sub>2</sub> group;

15

(b2d) is a compound of Formula IV



Formula IV

- 20 where Z, A, and p, are as previously defined,  
 v at each occurrence is independently an integer from 0 to  
 6,  
 t is an integer from 2 to 6, f is 1 or 2, and  
 U at each occurrence is independently a C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> linear or  
 25 branched alkyl, hydrogen, or NR<sub>2</sub> where R is as previously  
 defined;



WO 03/029320

PCT/US02/31274

(b2e) is a compound W being selected from a cyclic or an aliphatic molecule containing an amidine group, a quinuclidine group, a triazaadamantane group, a N-methyl-piperazine group, an imidazole group, a pyridine group or a pyrrolidino group with one or more reactive hydrogens and eventually being substituted with one or more methyl group,

(b2f) is a compound which contains W with or without reactive hydrogens, as represented by in Formula V

10

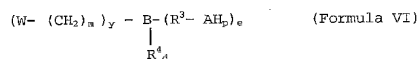


where W, A, m, v and p are previously defined, group with the proviso that when W is an imidazole group the hydroxyl number of (b2) is 48 or less and when W is a quinuclidine the hydroxyl number of (b2) is 200 or less;

15

(b2g) is a compound with contains a W groups as represented by Formula VI

20



25

where W, A, m and p are as previously defined,  
B is carbon, oxygen or nitrogen,  
R<sup>d</sup> is hydrogen or a C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> linear or branched alkyl,  
R<sup>3</sup> is C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> linear or branched alkyl,  
e and y are 1 and d is zero when B is oxygen,  
e and y are 1 and d is 2 when B is carbon,  
when B is nitrogen, e, y and d are 1 or y is 2, d is zero and e is 1;

30

or (b2) is either (b2e), (b2f), or (b2g) complexed with a metal salt;

35

or (b2) is (b2h) a hydroxyl-tipped prepolymer obtained from the reaction of an excess of (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e) (b2f), or (b2g) with a polyisocyanate;

40

WO 03/029320

PCT/US02/31274

or (b2) is (b2i) a blend selected from (b2a), (b2b) (b2c), (b2d), (b2e), (b2f), (b2g), or (b2h);

(c) optionally in the presence of a blowing agent;

5 and

(d) optionally additives or auxiliary agents known per se for the production of polyurethane foams, elastomers and/or coatings.

10 In another embodiment the above polyol formulation contains an autocatalytic polyol (b3) wherein the autocatalytic polyol contains at least one N-methyl amino group in the initiator molecule or in the polyol chain, and preferably contains no dimethylamino groups.

15 In another embodiment, the present invention is a process as disclosed above wherein (b1) and/or (b2) and/or (b3) are copolymer polyols with at least 1 percent and up to 60 percent SAN, PIPA or PHD solids and preferably 10 to 20 percent solids.

20 In another embodiment, the present invention is a process as disclosed above wherein the polyisocyanate (a) contains at least one polyisocyanate that is a reaction product of an excess of polyisocyanate with a polyol as defined by (b2a) to (b2g) above, or a mixture thereof.

25 In a further embodiment, the present invention is a process as disclosed above where the polyisocyanate contains a polyol-terminated prepolymer obtained by the reaction of an excess of polyol with a polyisocyanate wherein the polyol is a polyol as defined by (b2a) to (b2g) above, or a mixture thereof.

30 The invention further provides for polyurethane products produced by any of the above processes.

In still another embodiment, the present invention is an isocyanate-terminated prepolymer based on the reaction of a polyol as defined by (b2a) to (b2g) or a mixture thereof with an excess of a polyisocyanate.

35 In yet another embodiment, the present invention is a polyol-terminated prepolymer based on the reaction of a

WO 03/029320

PCT/US02/31274

polyisocyanate with an excess of polyol as defined by (b2a) to (b2g) or a mixture thereof.

The polyols containing bonded tertiary amine groups as disclosed in the present invention are catalytically active and accelerate the addition reaction of organic polyisocyanates with polyhydroxyl or polyamino compounds and the reaction between the isocyanate and the blowing agent such as water or a carboxylic acid or its salts. They are especially effective to catalyze the gelation reaction. The addition of these polyols to a polyurethane reaction mixture reduces or eliminates the need to include a gelling tertiary amine catalyst within the mixture or an organometallic catalyst.

In accordance with the present invention, a process for the production of polyurethane products is provided, whereby polyurethane products of relatively low odor and low emission of amine catalyst are produced. Furthermore, the polyurethane products produced in accordance with the invention exhibit a reduced tendency to stain vinyl films and leather or to degrade polycarbonate sheets with which they are exposed, display excellent adhesion properties (in appropriate formulations), have a reduced tendency to produce 'blue haze' which is associated with the use of certain tertiary amine catalysts, and are more environmental friendly through the reduction/elimination of organometallic catalysts. These advantages are achieved by including in the reaction mixture either a polyol (b2) at selected concentrations or by including polyol (b2) as feedstock in the preparation of a SAN (styrene-acrylonitrile), PIPA (poly isocyanate poly addition) or PHD (polyharnstoff dispersion) copolymer polyol or by adding (b2) to conventional copolymer polyols or by using (b2) in a prepolymer with a polyisocyanate alone or with an isocyanate and a second polyol which can be optionally (b1) and/or (b3).

The combination of polyols used in the present invention will be a combination of (b1) and (b2) as described above and optionally with polyol eventually (b3). As used herein the term polyols are those filled and unfilled materials having at least one group containing an active hydrogen atom capable of undergoing reaction with an isocyanate. Preferred

WO 03/029320

PCT/US02/31274

among such compounds are materials having at least two hydroxyls, primary or secondary, or at least two amines, primary or secondary, carboxylic acid, or thiol groups per molecule. Compounds having at least two hydroxyl groups per molecule are especially preferred due to their desirable reactivity with polyisocyanates.

Suitable polyols (b1) that can be used to produce polyurethane materials with the autocatalytic polyols (b2) of the present invention are well known in the art and include those described herein and any other commercially available polyol and/or SAN, PIPA or PHD copolymer polyols. Such polyols are described in Polyurethane handbook, by G. Oertel, Hanser publishers. Mixtures of one or more polyols and/or one or more copolymer polyols may also be used to produce polyurethane foams according to the present invention.

Representative polyols include polyether polyols, polyester polyols, polyhydroxy-terminated acetal resins, hydroxyl-terminated amines and polyamines. Examples of these and other suitable isocyanate-reactive materials are described more fully in U.S. Patent 4,394,491, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Alternative polyols that may be used include polyalkylene carbonate-based polyols and polyphosphate-based polyols. Preferred are polyols prepared by adding an alkylene oxide, such as ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO), butylene oxide (BO) or a combination thereof, to an initiator having from 2 to 8, preferably 2 to 6 active hydrogen atoms. Catalysis for this polymerization can be either anionic or cationic, with catalysts such as KOH, CsOH, boron trifluoride, or a double cyanide complex (DMC) catalyst such as zinc hexacyanocobaltate or phosphazanium.

The polyol or blends thereof employed depends upon the end use of the polyurethane product to be produced. The molecular weight or hydroxyl number of the base polyol may thus be selected so as to result in flexible, semi-flexible, integral-skin or rigid foams, elastomers or coatings, or adhesives when the polymer/polyol produced from the base polyol is converted to a polyurethane product by reaction with an isocyanate, and depending on the end product in the presence of

WO 03/029320

PCT/US02/31274

a blowing agent. The hydroxyl number and molecular weight of the polyol or polyols employed can vary accordingly over a wide range. In general, the hydroxyl number of the polyols employed may range from 20 to 800.

5 In the production of a flexible polyurethane foam, the polyol is preferably a polyether polyol and/or a polyester polyol. The polyol generally has an average functionality ranging from 2 to 5, preferably 2 to 4, and an average hydroxyl number ranging from 20 to 100 mg KOH/g, preferably from 20 to 70  
10 mgKOH/g. As a further refinement, the specific foam application will likewise influence the choice of base polyol. As an example, for molded foam, the hydroxyl number of the base polyol may be on the order of 20 to 60 with EO capping, and for  
15 slabstock foams the hydroxyl number may be on the order of 25 to 75 and is either mixed feed EO/PO or is only slightly capped with EO. For elastomer applications, it will generally be desirable to utilize relatively high molecular weight base polyols, from 2,000 to 8,000, having relatively low hydroxyl numbers, for example, 20 to 50.

20 Typically polyols suitable for preparing rigid polyurethanes include those having an average molecular weight of 100 to 10,000 and preferably 200 to 7,000. Such polyols also advantageously have a functionality of at least 2, preferably 3, and up to 8, preferably up to 6, active hydrogen atoms per  
25 molecule. The polyols used for rigid foams generally have a hydroxyl number of 200 to 1,200 and more preferably from 300 to 800.

For the production of semi-rigid foams, it is preferred to use a trifunctional polyol with a hydroxyl number  
30 of 30 to 80.

The initiators for the production of polyols (b1) generally have 2 to 8 functional groups that will react with the polyol. Examples of suitable initiator molecules are water, organic dicarboxylic acids, such as succinic acid, adipic acid,  
35 phthalic acid and terephthalic acid and polyhydric, in particular dihydric to octahydric alcohols or dialkylene glycols, for example ethanediol, 1,2- and 1,3-propanediol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-

WO 03/029320

PCT/US02/31274

hexanediol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, sorbitol and sucrose or blends thereof. Other initiators include compounds linear and cyclic compounds containing a tertiary amine such as ethanoldiamine, triethanoldiamine, and various isomers of toluene diamine.

The autocatalytic polyols having gelling catalytic activity (b2) are those described by (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e), (b2f), (b2g), or (b2h). Polyol (b2) with gelling characteristics is defined as an autocatalytic polyol which can be substituted for at least 10 percent and up to 100 percent of a gelling amine catalyst, such as triethylenediamine, with the formulation keeping the same reactivity profile.

The properties of the autocatalytic polyols can vary widely as described above for polyol (b1) and such parameters as average molecular weight, hydroxyl number, functionality, etc. will generally be selected based on the end use application of the formulation, that is, what type of polyurethane product. The selection of a polyol with the appropriate hydroxyl number, level of EO, PO and/or BO, functionality and equivalent weight for a particular application is known to those skilled in the art. For example, polyols with a high level of EO will be hydrophilic, while polyols with a high amount of PO or BO will be more hydrophobic.

The production of polyols containing the initiators (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e), (b2f), or (b2g) can be done by procedures well known in the art as disclosed for (b1). The addition of the first alkylene oxide moles onto the products of formula (b2a) to (b2g) can be done auto-catalytically, that is, without addition of catalyst. In general, a polyol (b2) is made by the addition of an alkylene oxide (EO, PO, or BO), or a combination of alkylene oxides to the initiator by anionic or cationic reaction, KOH or CsOH or use of DMC catalyst or BF<sub>3</sub> or phosphazanium catalyst as described in EP 897,940. For some applications only one alkylene oxide monomer is used, for other applications a blend of monomers is used and in some cases a sequential addition of monomers is preferred, such as PO followed by an EO feed, EO followed by PO, etc.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

Processing conditions such as reactor temperature and pressure, feeding rates and catalyst level are adjusted to optimize production yield and minimize color. Generally conditions are selected to produce a polyol with an unsaturation  
5 below 1 meq/g.

Optionally polyol (b2) is used as total or partial feedstock to manufacture copolymer polyols.

The use of polyols (b2) include conditions where the polyol is reacted with a polyisocyanate to form a prepolymer and  
10 subsequently polyol is optionally added to such a prepolymer. Thus polyols having functionality greater than what is given based on initiators (2ba)-(2bh) can be obtained. For example, a diisocyanate such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, can be reacted with an excess of initiator to couple it and the  
15 initiator-terminated polyisocyanate prepolymer can subsequently be reacted with an alkylene oxide. Higher functional compounds can also be prepared by coupling the initiators by reaction with a diepoxide compound such as ERL 4221 made by Union Carbide Corporation. Use of glycidol also gives polyols with increased  
20 functionalities.

Another way to increase polyol (b2) starter functionality is to use compounds containing tertiary amine and ketone, condense with malonate type compounds and then reduce or transesterify to yield proper initiator. For instance  
25 quinuclidinone, 1-methyl-piperidinone, tropinone or (dimethylamino)-acetone can be used with cyanoacetate, malonitrile or malonate esters to prepare initiators with different functionalities, giving with malonate esters a functionality of 2, with cyanoacetate a functionality of 3 and  
30 with malonitrile a functionality of 4. Higher functionalities can be obtained through transesterification/ amidation.

Similarly, aminoalcohols which could be used as polyol initiators can be produced from cyanohydrins prepared from molecules bearing tertiary amines and ketones or aldehydes.  
35

Polyester polyols can be prepared by the reaction of (b2) with a diacid. These can be used in combination with conventional polyester polyols as used today in slabstock or in

WO 03/029320

PCT/US02/31274

elastomers, such as shoe soles, or can be used in combination with polyether polyols (b1) and/or (b3).

Polyol (b3) having blowing characteristics are described for instance in WO 01/58,976. More specifically polyol (b3) are those with blowing characteristics is defined as an autocatalytic polyol which can be substituted for at least 10 percent and up to 100 percent of a blowing amine catalyst such as bis(2-dimethylaminoethyl)-ether while maintaining the same reaction profile.

The limitations described with respect to the characteristics of the polyols (b1), (b2) and (b3) above are not intended to be restrictive but are merely illustrative of the large number of possible combinations for the polyol or polyols used.

The initiators (b2a) to (b2g) are commercially available or can be prepared by procedures known in the art.

In one embodiment of Formula I, R is methyl. Preferably n in Formula I is an integer of 2 to 4. In a preferred embodiment, R is methyl and n is an integer of 2 to 4. An example of commercially available compounds of Formula I is bis-(N,N-dimethyl-3-amino propyl)-amine.

Similarly for compounds of Formula II, R is preferably methyl and R' at each occurrence is hydrogen an alkyl with the same number of carbon atoms. When R' is an alkyl, preferably it is methyl. Z is preferably a direct bond or a C<sub>1</sub> alkyl. M, and s are preferably integers from 2 to 6. Preferably q is from 0 to 6. A representative example of Formula II is N,N-dimethyl-N'-ethylethylenediamine.

For compounds of Formula III, in a preferred embodiment A at each occurrence is nitrogen. In another embodiment, at least one of A is oxygen. When A at each occurrence is nitrogen, then n at each occurrence is at least 3. Preferably j is 1 to 3. For appropriate catalytic activity, initiators of Formula III contain at least one -NR<sub>2</sub> group, preferably where R is hydrogen. A representative example of Formula III is N,N,2,2-tetramethyl-1,3-propanediamine.

For compounds of Formula IV, f for each group of (CH<sub>2</sub>) is independently 1 or 2 which can provide for a ring



WO 03/029320

PCT/US02/31274

structure with double bonds. For this double bond, it is apparent  $f$  must be 1 for two adjacent groups, that is  $-\text{CH}=\text{CH}$ . Representative examples of Formula IV are Cyclen, and 5-amino-1,3-diisopropyl-5-hydroxymethylhexahydropyrimidine.

5 Examples of compounds of (b2e) containing an amidine are disclosed in U.S. Patent 4,006,124, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Examples of W compounds in (b2e) include imidazole, 2,2-bis-(4,5-dimethylimidazole), 2-ethyl 4-methyl imidazole, 2-phenyl imidazole, 1,5,7-  
10 triazabicyclo (4,4.0) dec-5-ene, dicyandiamide, 1,1,3,3-tetramethyl guanidine, 2-amino-pyrimidine and 3-pyrrolidinol.

For compounds of Formula V, the value for  $v$  will depend on the number of available bonds on the core molecule W. Preferably  $v$  is 1 or 2. Representative examples of Formula V  
15 are 1-amino-4-methyl-piperazine; 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine; 2-aminopyrimidine; 1-(3-aminopropyl)-imidazole; 3-quinuclidinol; 3-hydroxymethyl quinuclidine; 7-amino-1,3,5-triazaadamantane.

Preferably  $R^3$  and  $R^4$  in Formula VI are  $C_1$  to  $C_8$  linear  
20 or branched alkyl. Representative examples of Formula VI include is 1-methyl-4-[N-methyl-N-(2-amino-2-methylpropyl)aminol]piperidine, and 7-(N-(2-nitroisobutylamino))-1,3,5-triazaadamantane.

The polyols (b2f), (b2g), (b2h) or (b2i) can be  
25 complexed with a metal salt. A metal salt can be represented by the generally formula  $\text{Me}_x\text{fY}_g$  where

Me represents an (f+g) valent metal

X represents an aliphatic hydrocarbon radical with 1 to 18  
30 carbon atoms, an aromatic hydrocarbon radical with 6 to 10 carbon atoms, or an araliphatic hydrocarbon radical with 7 to 15 carbon atoms,

Y represents an aliphatic  $C_2$ - $C_{18}$  carboxylate anion with a  
single negative charge and optionally containing olefinic double  
bonds and/or alcoholic hydroxyl groups, or a  $C_3$ - $C_{18}$  enolate  
35 anion carrying a single negative charge

$f = 0$  to 2

$g = 0$  to 4 with the proviso that  $n + m$  together = 2 to 4.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

The weight ratio of (b1) to (b2) will vary depending on the amount of additional catalyst and/or on the amount of autocatalytic polyol (b3) one may desire to add to the reaction mix and to the reaction profile required by the specific application. Generally if a reaction mixture with a base level of catalyst having specified curing time, (b2) is added in an amount so that the curing time is equivalent where the reaction mix contains at least 10 percent by weight less catalyst. Preferably the addition of (b2) is added to give a reaction mixture containing 20 percent less catalyst than the base level. More preferably the addition of (b2) will reduce the amount of catalyst required by 30 percent over the base level. For some applications, the most preferred level of (b2) addition is where the need for a volatile tertiary or reactive amine catalysts or organometallic salt is totally eliminated.

Combination of two or more gelling autocatalytic polyols of (b2) type and/or blowing autocatalytic polyol (b3) types can also be used with satisfactory results in a single polyurethane formulation when one wants for instance to adjust blowing and gelling reactions by varying the ratio between gelling autocatalytic polyols (b2) and the blowing autocatalytic polyol (b3).

Acid neutralization of the polyol (b2) can also be considered when for instance delayed action is required. Acids used can be carboxylic acids such as formic, acetic, salicylic, oxalic or acrylic acids, an amino acid or a non-organic acid such as sulfuric or phosphoric acid.

Polyols pre-reacted with polyisocyanates and polyol (b2) with no free isocyanate functions can also be used in the polyurethane formulation. Isocyanate prepolymers based on polyol (b2) can be prepared with standard equipment, using conventional methods, such as heating the polyol (b2) in a reactor and adding slowly the isocyanate under stirring and then adding eventually a second polyol, or by prereacting a first polyol with a diisocyanate and then adding polyol (b2).

The isocyanates which may be used with the autocatalytic polyols of the present invention include aliphatic, cycloaliphatic, arylaliphatic and aromatic

WO 03/029320

PCT/US02/31274

isocyanates. Aromatic isocyanates, especially aromatic polyisocyanates are preferred.

5 Examples of suitable aromatic isocyanates include the 4,4'-, 2,4' and 2,2'-isomers of diphenylmethane diisocyanate (MDI), blends thereof and polymeric and monomeric MDI blends  
10 toluene-2,4- and 2,6-diisocyanates (TDI), m- and p-phenylenediisocyanate, chlorophenylene-2,4-diisocyanate, diphenylene-4,4'-diisocyanate, 4,4'-diisocyanate-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-methyldiphenyl-methane-4,4'-diisocyanate and  
15 diphenyletherdiisocyanate and 2,4,6-triisocyanatotoluene and 2,4,4'-triisocyanatodiphenylether.

Mixtures of isocyanates may be used, such as the commercially available mixtures of 2,4- and 2,6-isomers of  
15 toluene diisocyanates. A crude polyisocyanate may also be used in the practice of this invention, such as crude toluene diisocyanate obtained by the phosgenation of a mixture of toluene diamine or the crude diphenylmethane diisocyanate  
20 obtained by the phosgenation of crude methylene diphenylamine. TDI/MDI blends may also be used. MDI or TDI based prepolymers can also be used, made either with polyol (b1), polyol (b2) or  
25 any other polyol as described heretofore. Isocyanate-terminated prepolymers are prepared by reacting an excess of polyisocyanate with polyols, including aminated polyols or imines/enamines thereof, or polyamines.

25 Examples of aliphatic polyisocyanates include ethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, cyclohexane 1,4-diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, saturated analogues of the  
30 above mentioned aromatic isocyanates and mixtures thereof.

The preferred polyisocyanates for the production of rigid or semi-rigid foams are polymethylene polyphenylene  
35 isocyanates, the 2,2', 2,4' and 4,4' isomers of diphenylmethane diisocyanate and mixtures thereof. For the production of flexible foams, the preferred polyisocyanates are the toluene-2,4- and 2,6-diisocyanates or MDI or combinations of  
TDI/MDI or prepolymers made therefrom.

Isocyanate tipped prepolymer based on polyol (b2) can also be used in the polyurethane formulation. It is thought

WO 03/029320

PCT/US02/31274

that using such an autocatalytic polyol in a polyol isocyanate reaction mixture will reduce/eliminate the presence of unreacted isocyanate monomers. This is especially of interest with volatile isocyanates such as TDI and/or aliphatic isocyanates in coating and adhesive applications since it improves handling conditions and workers safety.

For rigid foam, the organic polyisocyanates and the isocyanate reactive compounds are reacted in such amounts that the isocyanate index, defined as the number or equivalents of NCO groups divided by the total number of isocyanate reactive hydrogen atom equivalents multiplied by 100, ranges from 80 to less than 500 preferably from 90 to 100 in the case of polyurethane foams, and from 100 to 300 in the case of combination polyurethane-polyisocyanurate foams. For flexible foams, this isocyanate index is generally between 50 and 120 and preferably between 75 and 110.

For elastomers, coating and adhesives the isocyanate index is generally between 80 and 125, preferably between 100 to 110.

For producing a polyurethane-based foam, a blowing agent is generally required. In the production of flexible polyurethane foams, water is preferred as a blowing agent. The amount of water is preferably in the range of from 0.5 to 10 parts by weight, more preferably from 2 to 7 parts by weight based on 100 parts by weight of the polyol. Carboxylic acids or salts are also used as blowing agents and polyols such as (b2) are especially effective for this application.

In the production of rigid polyurethane foams, the blowing agent includes water, and mixtures of water with a hydrocarbon, or a fully or partially halogenated aliphatic hydrocarbon. The amount of water is preferably in the range of from 0.5 to 15 parts by weight, more preferably from 2 to 10 parts by weight based on 100 parts of the polyol. With excessive amount of water, the curing rate becomes lower, the blowing process range becomes narrower, the foam density becomes lower, or the moldability becomes worse. The amount of hydrocarbon, the hydrochlorofluorocarbon, or the hydrofluorocarbon to be combined with the water is suitably

WO 03/029320

PCT/US02/31274

selected depending on the desired density of the foam, and is preferably not more than 40 parts by weight, more preferably not more than 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the polyol. When water is present as an additional blowing agent, it is generally present in an amount from 0.5 to 10, preferably from 0.8 to 6 and more preferably from 1 to 4 and most preferably from 1 to 3 parts by total weight of the total polyol composition.

Hydrocarbon blowing agents are volatile C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> hydrocarbons. The use of hydrocarbons is known in the art as disclosed in EP 421 269 and EP 695 322, the disclosures of which are incorporated herein by reference. Preferred hydrocarbon blowing agents are butane and isomers thereof, pentane and isomers thereof (including cyclopentane), and combinations thereof.

Examples of fluorocarbons include methyl fluoride, perfluoromethane, ethyl fluoride, 1,1-difluoroethane, 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), pentafluoroethane, difluoromethane, perfluoroethane, 2,2-difluoropropane, 1,1,1-trifluoropropane, perfluoropropane, dichloropropane, difluoropropane, perfluorobutane, perfluorocyclobutane.

Partially halogenated chlorocarbons and chlorofluorocarbons for use in this invention include methyl chloride, methylene chloride, ethyl chloride, 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloro-1-fluoroethane (FCFC-141b), 1-chloro-1,1-difluoroethane (HCFC-142b), 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (HCHC-123) and 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane (HCFC-124).

Fully halogenated chlorofluorocarbons include trichloromonofluoromethane (CFC-11) dichlorodifluoromethane (CFC-12), trichlorotrifluoroethane (CFC-113), 1,1,1-trifluoroethane, pentafluoroethane, dichlorotetrafluoroethane (CFC-114), chloroheptafluoropropane, and dichlorohexafluoropropane. The halocarbon blowing agents may be used in conjunction with low-boiling hydrocarbons such as butane, pentane (including the isomers thereof), hexane, or cyclohexane or with water.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

Use of carbon dioxide, either as a gas or as a liquid, as auxiliary blowing agent is especially of interest when water is present with the present technology. In addition to the foregoing critical components, it is often desirable to employ certain other ingredients in preparing polyurethane polymers. Among these additional ingredients are surfactants, preservatives, flame retardants, colorants, antioxidants, reinforcing agents, stabilizers and fillers.

In making polyurethane foam, it is generally preferred to employ an amount of a surfactant to stabilize the foaming reaction mixture until it cures. Such surfactants advantageously comprise a liquid or solid organosilicone surfactant. Other surfactants include polyethylene glycol ethers of long-chain alcohols, tertiary amine or alkanolamine salts of long-chain alkyl acid sulfate esters, alkyl sulfonic esters and alkyl arylsulfonic acids. Such surfactants are employed in amounts sufficient to stabilize the foaming reaction mixture against collapse and the formation of large, uneven cells. Typically, 0.2 to 3 parts of the surfactant per 100 parts by weight total polyol (b) are sufficient for this purpose.

One or more catalysts for the reaction of the polyol (and water, if present) with the polyisocyanate can be used. Any suitable urethane catalyst may be used, including tertiary amine compounds, amines with isocyanate reactive groups and organometallic compounds. Preferably the reaction is carried out in the absence of an amine or an organometallic catalyst or a reduced amount as described above. Exemplary tertiary amine compounds include triethylenediamine, N-methylmorpholine, N,N-dimethylcyclohexylamine, pentamethyldiethylenetriamine, tetramethylethylenediamine, bis(dimethylaminoethyl)ether, 1-methyl-4-dimethylaminoethyl-piperazine, 3-methoxy-N-dimethylpropylamine, N-ethylmorpholine, dimethylethanolamine, N-coccomorpholine, N,N-dimethyl-N',N'-dimethyl isopropylpropylenediamine, N,N-diethyl-3-diethylamino-propylamine and dimethylbenzylamine. Exemplary organometallic catalysts include organomercury, organolead, organoferric and organotin catalysts, with organotin catalysts being preferred

WO 03/029320

PCT/US02/31274

among these. Suitable tin catalysts include stannous chloride, tin salts of carboxylic acids such as dibutyltin di-laurate, as well as other organometallic compounds such as are disclosed in U.S. Patent 2,846,408. A catalyst for the trimerization of polyisocyanates, resulting in a polyisocyanurate, such as an alkali metal alkoxide may also optionally be employed herein. The amount of amine catalysts can vary from 0.02 to 5 percent in the formulation or organometallic catalysts from 0.001 to 1 percent in the formulation can be used.

A crosslinking agent or a chain extender may be added, if necessary. The crosslinking agent or the chain extender includes low-molecular polyhydric alcohols such as ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, and glycerin; low-molecular amine polyol such as diethanolamine and triethanolamine; polyamines such as ethylene diamine, xylenediamine, and methylene-bis(o-chloroaniline). The use of such crosslinking agents or chain extenders is known in the art as disclosed in U.S. Patents 4,863,979 and 4,963,399 and EP 549,120, the disclosure of which are incorporated herein by reference.

When preparing rigid foams for use in construction, a flame retardant is generally included as an additive. Any known liquid or solid flame retardant can be used with the autocatalytic polyols of the present invention. Generally such flame retardant agents are halogen-substituted phosphates and inorganic flame proofing agents. Common halogen-substituted phosphates are tricresyl phosphate, tris(1,3-dichloropropyl) phosphate, tris(2,3-dibromopropyl) phosphate and tetrakis (2-chloroethyl)ethylene diphosphate. Inorganic flame retardants include red phosphorous, aluminum oxide hydrate, antimony trioxide, ammonium sulfate, expandable graphite, urea or melamine cyanurate or mixtures of at least two flame retardants. In general, when present, flame retardants are added at a level of from 5 to 50 parts by weight, preferable from 5 to 25 parts by weight of the flame retardant per 100 parts per weight of the total polyol present.

The applications for foams produced by the present invention are those known in the industry. For example rigid

WO 03/029320

PCT/US02/31274

foams are used in the construction industry and for insulation for appliances and refrigerators. Flexible foams and elastomers find use in applications such as furniture, shoe soles, automobile seats, sun visors, steering wheels, armrests, door panels, noise insulation parts and dashboards.

Processing for producing polyurethane products are well known in the art. In general components of the polyurethane-forming reaction mixture may be mixed together in any convenient manner, for example by using any of the mixing equipment described in the prior art for the purpose such as described in Polyurethane Handbook, by G. Oertel, Hanser publisher.

The polyurethane products are either produced continuously or discontinuously, by injection, pouring, spraying, casting, calendaring, etc; these are made under free rise or molded conditions, with or without release agents, in-mold coating, or any inserts or skin put in the mold. In case of flexible foams, those can be mono- or dual-hardness.

For producing rigid foams, the known one-shot prepolymer or semi-prepolymer techniques may be used together with conventional mixing methods including impingement mixing. The rigid foam may also be produced in the form of slabstock, moldings, cavity filling, sprayed foam, frothed foam or laminates with other material such as paper, metal, plastics or wood-board. Flexible foams are either free rise and molded while microcellular elastomers are usually molded.

The following examples are given to illustrate the invention and should not be interpreted as limiting in anyway. Unless stated otherwise, all parts and percentages are given by weight.

A description of the raw materials used in the examples is as follows.

DEQA LFG 85 percent	is 85 percent diethanolamine in water.
Tegostab B8715 LF	is a silicon-based surfactant available from Goldschmidt AG.



WO 03/029320	PCT/US02/31274
Dabco DC 5169	is a silicone-based surfactant available from Air Products and Chemicals Inc
Dabco 33 LV	is a triethylenediamine based catalyst available from Air Products and Chemicals Inc.
Niax A-1	is a bis(2-dimethylaminoethyl)ether based catalyst available from Crompton Corporation.
Polycat 15	is a bis-(N,N-dimethyl-3-aminopropyl)amine based catalyst available from Air Products and chemicals Inc.
VORANOL CP 1421	is glycerine initiated polyoxypropylene polyoxyethylene polyol having an average hydroxyl number of 32 available from The Dow Chemical Company.
VORANOL CP 6001	is a glycerol initiated polyoxypropylene polyoxyethylene polyol having an average hydroxyl number of 28 available from The Dow Chemical Company.
SPECFLEX NC 632	is a 1,700 EW polyoxypropylene polyoxyethylene polyol initiated with a blend of glycerol and Sorbitol available from the Dow Chemical Company
SPECFLEX NC-700 polyol	is a 40 percent SAN based copolymer with an average hydroxyl number of 20 available from The Dow Chemical Company.
Specflex NE-150	is a MDI based isocyanate prepolymer available from The Dow Chemical Company.
VORANATE T-80	is TDI 80/20 available from The Dow Chemical Company.
Suprasec 2447	is a MDI isocyanate available from Huntsman corporation

WO 03/029320

PCT/US02/31274

- Polyol A is a 1,000 equivalent weight propoxylated monol with 15 percent EO initiated with bis(N,N-dimethyl-3-aminopropyl)amine. Polyol A is a polyol with gelling catalytic activity.
- Polyol B is a 1,000 EW propoxylated diol with 15 percent EO capping initiated with N-methyl-diethanclamine. Polyol B is polyol with blowing catalytic activity.
- Polyol C is a 1,000 equivalent weight propoxylated diol initiated with N,N-dimethylaminopropylamine. Polyol C is polyol with blowing catalytic activity.
- Polyol D is a 1,700 equivalent weight propoxylated tetrol initiated with 3,3'-diamino-N-methyl dipropylamine and capped with 15 percent EO. Polyol D is polyol with blowing catalytic activity.

All foams were made in the laboratory by preblending polyols, surfactants, crosslinkers, catalysts and water, then by adding the isocyanates under stirring at 3,000 RPM for 5 seconds. At the end of mixing the reactants are poured in a 30x30x10 cm aluminum mold heated at 60°C which is subsequently closed. The release agent used is Klueber 41-2013 available from Klueber Chemie. Curing at a specific demolding times is assessed by manually demolding the part and running a indentation test, first cycle, at 50 percent deflection one minute after demold (crushing force) and by measuring the 50 percent IFD in Newton immediately after crushing (opening) all the cells of the part. Hot IFD is a measure of the degree of curing of the foam at demold. Foam density in kg/m<sup>3</sup> is measured since it is a critical parameter.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

Examples 1, 2, 3 and 4

Molded flexible foams were made according to formulations 1, 2, 3 and 4 based on the gelling polyol, Polyol A. Comparative foam A was made with a blowing polyol, Polyol B. Comparative foam B was made with polyol C which is based on the polyols described in EP 539,819. The formulations and properties of the produced foams are given in Table I.

TABLE I

Example	1	2	3	4	A*	B*
Voranol CP 6001	40	60	65	65		
Speciflex NC 632	50	30	30	30	50	50
Voranol CP 1421	2	2	0	0	2	2
Polyol A	10	5	5	5		
Polyol B					50	
Polyol C						50
DEOA LFG 85	0.50	0.50	0.60	0.60	0.60	0.60
B-8715 LF	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Water	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Speciflex NE 150 (index)			95	105		
Suprasec 2447 (index)	95	95			95	95
Mold exit Time (s)	29	36	52	52	37	26
Demold Time (s)	210	240	240	240	NA	180
Crushing Force (N)	540	380	535	310	NA	1,380
Hot IPD (N)	335	330	275	260	NA	185
Molded Density kg/m <sup>3</sup>	48.2	45.5	46.5	46.5	NA	45.3
Comment on final foam					Col-lapsed	

10 \*Not an example of the present invention.

The results show that Polyol A at low levels gives stable foam and can be used to replace conventional gelling catalysts. Use of just a polyol with blowing catalytic activity gives a collapsed foam. Polyol C does not as performing as well as

15 polyol A as Polyol C requires a much higher use level.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

Examples 5-7

Formulations of Examples 5-7 show the production of a foam based on a combinations of polyols having gelling catalytic activity, Polyol A, and blowing catalytic activity (Polyol B). Comparative C, is based on only a polyol having blowing catalytic activity. The formulations and foam properties are given in Table II.

Table II

Example	5		6		7	C*
	Molded		Molded			
VORANOL CP 6001	11.25		11.25		11.25	11.25
Specflex NC 632	55		55		55.0	55.0
Voranol CP 1421					2	2
Polyol A	3.75		3.75		3.75	
Polyol B	30		30		30.0	33.75
DEOA LFG85	0.60		0.60		0.6	0.6
Water	3.7		3.7		3.7	3.7
Tegostab B8715LF	0.5		0.5		0.5	0.5
Specflex NE-150 (index)	95		105		95	95
Mold exit time (S)	34		34			
Crushing force (N)	535		370		230	NA
Hot IFD (N)	290		280		210	NA
Demold time (s)	240		240			
Density Kg/m <sup>3</sup>	47		47		44.9	NA
Comment on Foam						Collapsed

10 \*Comparative, not part of the invention.

Examples 5-7 confirm that good, stable foam is obtained with the combination of gelling Polyol A and blowing Polyol B. A foam produced with only a polyol with catalytic blowing activity collapsed (Comparative C).

WO 03/029320

PCT/US02/31274

Example 8

5 A comparison is carried out between a formulation with Polyol A, versus a conventional fugitive catalysts amine catalyst (comparative F and G), a (comparative E), a polyols with autocatalytic blowing activity (comparatives D and E). . The formulations and foam properties are shown in Table III showing that comparative foam G was stabilized via addition of Dabco 33 LV while foam F with a lower level did collapse.

10

Table III

Example	8	D*	E*	F*	G*
Voranol CP 6001	59	59	59	64	64
Specflex NC 632	34	34	34	34	34
Voranol CP 1421	2	2	2	2	2
Polyol A	5				
Polyol B		5			
Polyol C			5		
Niix A-1				0.05	0.05
Dabco 33LV				0.20	0.40
Water	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Tegostab B-8715LF	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Specflex NE-150 index	100	100	100	100	100
Mold fill time (s)	51	NA	NA	NA	46
Demolding time (min)	4				4
Foam aspect	OK	Collapsed	Collapsed	Collapsed	OK
Density Kg/m <sup>3</sup>	45.5				46.5

WO 03/029320

PCT/US02/31274

\* comparative examples.

Hot IFD of example 8 is 260 N while hot IFD of comparative foam G is 165 N, showing foam G catalyzed with triethylenediamine is less cured. These results confirm that Polyol A can replace conventional amine catalysts, including triethylenediamine, with good processing while Polyols B and C give unstable, incompletely cured foams.

Examples 9 and 10

Foams were made with polyol A at two different levels to confirm its influence on foam curing. These foams were produced together with polyol D, a blowing polyol, based on the teaching of WO 01/58,976. Polycat 15, the amine used as initiator for Polyol A was also used for comparative purpose. The formulations and foam properties are given in Table IV.

WO 03/029320

PCT/US02/31274

TABLE IV

Example	9	10	H*	J*	K*	L*
Speciflex NC 632	34	18	34	34	64	34
Speciflex NC 700	30.4	60.8	32	32	34	30.45
Polyol A	1.6	3.2				
Polyol B	34	18	34	34		34
Niax A1					0.05	
Dabco 331W			0.20	0.30	0.40	
Polycat 15						0.25
Dabco DC 5169	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
DEQA LFG	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Water	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Voranate T-80						
Index	100	100	100	100	100	100
Mold fill time (s)	26	17	NA	23	23	27
Demold time (s)	240	240	NA	240	240	240
Amine odor	No	No	strong	Strong	Strong	Strong
Foam aspect	OK	OK	Colla- psed	OK	OK	Densl Fied
Density Kg/m <sup>3</sup>	32.2	35.8		33.4	36	30.7
Loss at vent holes	fair	small		Fair	small	Large

\* comparative examples

5 These results confirm that the gelation of the foaming reaction can be controlled by adjusting the level of polyol A. The use of Polycat 15 as indicated gave foam with a strong odor, confirming that all amines had not reacted with isocyanate at demold. The results also indicate the foaming mass was very

WO 03/029320

PCT/US02/31274

fluid as shown by the large loss at vent holes and foam densification. Polyol D, a blowing polyol, when used by itself (comparatives H and J) had to be co-catalyzed with a relatively large amount of Dabco 33 LV to give a stable, cured foam.

5 Other embodiments of the invention will be apparent to those skilled in the art from a consideration of this specification or practice of the invention disclosed herein. It is intended that the specification and examples be considered as  
exemplary only, with the true scope and spirit of the invention  
10 being indicated by the following claims.



WO 03/029320

PCT/US02/31274

WHAT IS CLAIMED IS

1. A process for the production of a polyurethane product by reaction of a mixture of

(a) at least one organic polyisocyanate with

5 (b) a polyol composition comprising

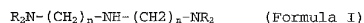
(b1) from 0 to 99 percent by weight of a polyol compound having a functionality of 2 to 8 and a hydroxyl number of from 20 to 800 and

(b2) from 100 to 1 percent by weight of at least one autocatalytic polyol with gelling characteristics, having a functionality of 1 to 8 and a hydroxyl number of from 15 to 800,

wherein the weight percent is based on the total amount of polyol component (b), and (b2) is obtained by alkoxylation of at least one initiator molecule of (b2a), (b2b), (b2c), (b2d),

15 (b2e), (b2f) or (b2g) wherein

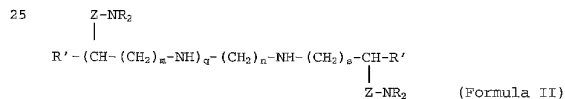
(b2a) is a compound of Formula I



where n at each occurrence is independently an integer from 1 to 12,

20 and R at each occurrence is independently a C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> alkyl group;

(b2b) is a compound of Formula II



30 where R and n are as previously defined,

R' at each occurrence is independently hydrogen, a linear or branched C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> alkyl, OH or NH<sub>2</sub>,

m at each occurrence is independently an integer from 0 to 12,

35 q and s are independently integers from 0 to 12,

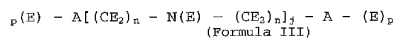
with the proviso that s is less than 3 when q is 0 and R' is

WO 03/029320

PCT/US02/31274

NH<sub>2</sub>; andZ at each occurrence is independently a direct bond or a linear or branched C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> alkyl;

5 (2bc) is a compound of Formula III

10 where E at each occurrence is independently hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> linear or branched alkyl, -RNR<sub>2</sub> or -ROH;

where n at each occurrence is independently an integer from 1 to 12;

R at each occurrence is independently a C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> alkyl group;

j is 1 to 6;

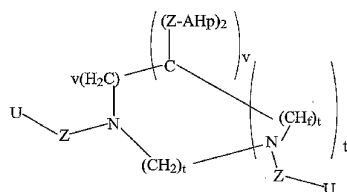
A is oxygen or nitrogen, and

15 p is 1 when A is oxygen and 2 when A is nitrogen,

with the provisos that n is at least 3 when each A is nitrogen and the molecule contains at least one NR<sub>2</sub> group;

(b2d) is a compound of Formula IV

20



where Z, A, and p, are as previously defined,

v at each occurrence is independently an integer from 0 to

25 6,

t is an integer from 2 to 6, and

WO 03/029320

PCT/US02/31274

U at each occurrence is independently a C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> linear or branched alkyl, hydrogen, or NR<sub>2</sub> where R is as previously defined;

5 (b2e) is a compound W being selected from a cyclic or an aliphatic molecule containing an amidine group, a quinuclidine group, a triazaadamantane group, a N-methyl-piperazine group, an imidazole group, a pyridine group or a pyrrolidino group with one or more reactive hydrogens,

10

(b2f) is a compound which contains W with or without reactive hydrogens, as represented by in Formula V

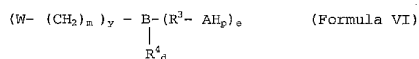


15

where W, A, m, v and p are previously defined, group with the proviso that when W is an imidazole group the hydroxyl number of (b2) is 48 or less and when W is a quinuclidine the hydroxyl number of (b2) is 200 or less;

20

(b2g) is a compound with contains a W groups as represented by Formula VI



25

where W, A, m and p are as previously defined,

30

B is carbon, oxygen or nitrogen,

R<sup>4</sup> is hydrogen or a C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> linear or branched alkyl,

R<sup>3</sup> is C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> linear or branched alkyl,

e and y are 1 and d is zero when B is oxygen,

e and y are 1 and d is 2 when B is carbon,

35

when B is nitrogen, e, y and d are 1 or y is 2, d is zero and e is 1;

or (b2) is either (b2e), (b2f), or (b2g) complexed with a metal salt;

WO 03/029320

PCT/US02/31274

or (b2) is (b2h) a hydroxyl-tipped prepolymer obtained from the reaction of an excess of (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e), (b2f), or (b2g) with a polyisocyanate;

5

or (b2) is (b2i) a blend selected from (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e), (b2f), (b2g), or (b2h);

(c) optionally in the presence of a blowing agent;

and

10 (d) optionally additives or auxiliary agents known per se for the production of polyurethane foams, elastomers and/or coatings.

2. The process of Claim 1 wherein (b2) contains at least one polyol based on an initiator molecule of (b2a) wherein n at each occurrence in Formula 1 is an integer of 2 to 4 and R is methyl.

15

3. The process of Claim 2 wherein the initiator is bis-(N,N-dimethyl-3-amino propyl)-amine.

4. The process of Claim 1 wherein (b2) contains at least one polyol based on an initiator molecule of (b2b) wherein R is methyl and R' at each occurrence is methyl.

20

5. The process of Claim 4 wherein the initiator is N,N-dimethyl-N'-ethylenediamine.

6. The process of Claim 1 wherein (b2) contains at least one polyol based on an initiator molecule of (b2c) wherein j is an integer from 1 to 3.

25

7. The process of Claim 6 wherein A at each occurrence is nitrogen.

8. The process of Claim 6 wherein the initiator is N,N,2,2-tetramethyl-1,3-propanediamine.

30

9. The process of Claim 1 wherein (b2) contains at least one polyol based on an initiator molecule of (b2d).

10. The process of Claim 9 wherein the initiator molecule is cyclen or 5-amino-1,3,-diisopropyl-5-hydroxymethylhexahydropyrimidine.

35

11. The process of Claim 1 wherein (b2) contains at least one polyol based on an initiator molecule of (b2e).

WO 03/029320

PCT/US02/31274

12. The process of Claim 11 wherein the initiator contains at least one initiator selected from imidazole, 2,2-bis-(4,5-dimethylimidazole), 2-ethyl 4-methyl imidazole, 2-phenyl imidazole, 1,5,7-triazabicyclo (4,4.0) dec-5-ene, dicyandiamide, 1,1,3,3-tetramethyl guanidine, 2-amino-pyrimidine or 3-pyrrolidinol.
13. The process of Claim 1 wherein (b2) contains at least one polyol based on an initiator molecule of (b2f).
14. The process of Claim 13 wherein v is 1 or 2.
15. The process of Claim 13 wherein the polyol contains at least initiator selected from 1-amino-4-methyl-piperazine; 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine; 2-aminopyrimidine; 1-(3-aminopropyl)-imidazole; 3-quinuclidinol; 3-hydroxymethyl quinuclidine; or 7-amino-1,3,5-triazaadamantane.
16. The process of Claim 1 wherein (b2) contains at least one polyol based on an initiator molecule of (b2g).
17. The process of Claim 16 wherein the initiator is 1-methyl-4-[N-methyl-N-(2-amino-2-methylpropyl)amino]piperidine, or 7-(N-(2-nitroisobutylamino))-1,3,5-triazaadamantane.
18. The process of Claim 1 wherein the polyurethane product is a rigid foam and polyols (b1) and (b2) have an average functionality of 3 to 6 and an average hydroxyl number of 200 to 800.
19. The process of Claim 1 wherein the polyurethane product is a flexible foam and polyols (b1) and (b2) have an average functionality of 2 to 4 and an average hydroxyl number of 20 to 100.
20. The process of Claim 1 wherein the polyurethane product is an elastomer, a coating or adhesive.
21. A polyol produced by alkoxylation of any one of the initiators of (b2a) to (b2g) as defined in (b2) Claim 1.
22. A hydroxyl-tipped prepolymer obtained from the reaction of an excess of any one of (b2a)-(b2g) with a polyisocyanate.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/31274
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/50 C08G65/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 47581 A (DOW CHEMICAL) 23 September 1999 (1999-09-23) page 1, line 38 -page 5, line 5; claims 1-10; examples	1, 12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 6, 6 August 1990 (1990-08-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 42232J, page 70; XP000182295 abstract & JP 00 270718 A (MITSUBISHI KASEI) 9 March 1990 (1990-03-09)	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 January 2003		Date of mailing of the international search report 20/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5918 Patentstein 2 NL - 2201 HV The Hague Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 02/31274

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 8, 23 February 1987 (1987-02-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 50840b, XP002017670 abstract & DD 235 878 A (VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE) 2 April 1985 (1985-04-02)	1
X	US 3 661 860 A (SCHWARZ) 9 May 1972 (1972-05-09) column 1, line 53 -column 2, line 3; claim 1; example 3	1
X	EP 0 488 219 A (KAO) 3 June 1992 (1992-06-03) cited in the application page 3, line 50 -page 5, line 20; claims 1,8	1
X	EP 0 708 126 A (BASF) 24 April 1996 (1996-04-24) cited in the application page 4, line 37 -page 7, line 40; claims; examples	1
P,X	WO 02 22702 A (DOW CHEMICAL) 21 March 2002 (2002-03-21) page 3, line 33 -page 8, line 14; claims	1-22

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No.		
Information on patent family members		PCT/US 02/31274		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
NO 9947581	A	23-09-1999	AU 5264199 A	11-10-1999
			BR 9813280 A	22-08-2000
			CA 2309138 A1	23-09-1999
			CN 1278838 T	03-01-2001
			EP 1037938 A1	27-09-2000
			JP 2002506897 T	05-03-2002
			PL 340826 A1	26-02-2001
			TR 200001289 T2	21-11-2000
			WO 9947581 A1	23-09-1999
			ZA 9810410 A	15-05-2000
			JP 0270718	A
DD 235878	A	21-05-1986	DD 235878 A1	21-05-1986
US 3661860	A	09-05-1972	NONE	
EP 488219	A	03-06-1992	CA 2056341 A1	28-05-1992
			CN 1061979 A ,B	17-06-1992
			CN 1120554 A ,B	17-04-1996
			DE 69125102 D1	17-04-1997
			DE 69125102 T2	31-07-1997
			EP 0488219 A2	03-06-1992
			ES 2098303 T3	01-05-1997
			JP 3162138 B2	25-04-2001
			JP 5097954 A	20-04-1993
			KR 9605794 B1	01-05-1996
			US 5306735 A	26-04-1994
			US 5223547 A	29-06-1993
			JP 5097955 A	20-04-1993
			JP 3167159 B2	21-05-2001
			JP 5097956 A	20-04-1993
			JP 5097957 A	20-04-1993
			JP 5039338 A	19-02-1993
JP 8032761 B	29-03-1996			
EP 708126	A	24-04-1996	DE 4437878 A1	25-04-1996
			AT 221903 T	15-08-2002
			CA 2161064 A1	23-04-1996
			CN 1130196 A ,B	04-09-1996
			DE 59510310 D1	12-09-2002
			EP 0708126 A2	24-04-1996
			JP 8208797 A	13-08-1996
US 5672636 A	30-09-1997			
WO 0222702	A	21-03-2002	AU 8497101 A	26-03-2002
			WO 0222702 A1	21-03-2002



## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 カサティ, フランソワ エム.

フランス国, エフ - 0 1 2 8 0 プレベッサン - モーエン, シュマン デ ベルジェオネット, 67, レジダンス ルソー

(72) 発明者 スウェード, レイモンド ジェイ.

アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 0 5 6, マウント プロスペクト, マウント プロスペクト, ボックスウッド ドライブ 9 2 4 エー

(72) 発明者 ヘリントン, ロナルド エム.

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 4 2 2, ブラゾリア, ルート 5, ボックス 5 5 0 9

(72) 発明者 ソネイ, 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, モン ドー

(72) 発明者 クリステンソン, クリストファー ピー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 1 2, ビーバートン, サウス ハンター 5 2 5 5

(72) 発明者 シュロック, アラン ケー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, スカボロー レーン 3 0 0 9

(72) 発明者 ロンダン, ネルソン ジー.

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 4 5 9, ミズーリ シティ, マクマホン コート 9 8 3 1

(72) 発明者 ソネンシェイン, マーク エフ.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, ストーンヘブン コート 6 0 1 9

(72) 発明者 バッタチャルジー, デブクマー

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6, レイク ジャクソン, ウォーターリリー コート 5 4

(72) 発明者 ドラムライト, レイ イー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, イースト オルソン ロード 7 8 5

Fターム(参考) 4J005 AA14 BA00

4J034 BA08 CA04 CA15 DG14 DG16 DG23 DG25 HA01 HA07 HA08

HA11 HA14 HB17 HC03 HC12 HC22 HC61 HC64 HC67 HC70

HC71 HC73 JA44 KC17 KC18 KC35 KD12 KE02 NA02 NA03

NA05 QA01 QA02 QA05 QB01 QB15 QB16 QC01 QC02 RA07

4J038 DG051 JB01 KA03