

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5204754号  
(P5204754)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G</b>	<b>18/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/00 F
<b>CO8G</b>	<b>18/76</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/76 W
<b>CO8G</b>	<b>18/48</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/48 F

請求項の数 19 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-500800 (P2009-500800)	(73) 特許権者	500030150
(86) (22) 出願日	平成19年2月22日 (2007.2.22)		ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2009-530458 (P2009-530458A)		アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト・レイク・シティ, ハンツマン・ウェイ500
(43) 公表日	平成21年8月27日 (2009.8.27)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/051706		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02007/110286	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成19年10月4日 (2007.10.4)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成21年9月4日 (2009.9.4)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	06111700.8		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成18年3月24日 (2006.3.24)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

5 ~ 40 kg / m<sup>3</sup> のフリーライズ密度を有する軟質ポリウレタンフォームをフリーライズ法に従って製造するための方法であって、

ジフェニルメタンジイソシアネートと3以上のイソシアネート官能価を有するジフェニルメタンジイソシアネートの同族体とからなるポリイソシアネート組成物、ここで、このポリイソシアネート組成物は、2.10 ~ 2.40の平均イソシアネート官能価と6 ~ 45重量%の2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含量を有し、この官能価(F)と含量(C)との間の関係が - 1 2 3 F + 2 8 7 C - 1 2 3 F + 3 1 1 である；

5 ~ 30重量%のオキシエチレン含量と、2 ~ 4の公称官能価と、1000 ~ 3000の平均当量を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール(ポリオールb1)；および

必要に応じて、少なくとも50重量%のオキシエチレン含量と、2 ~ 6の公称官能価と、75 ~ 2000の平均当量を有する、ポリオールb1の100重量部当たり最大で18重量部のポリオキシアルキレンポリオール(ポリオールb2)；

を40 ~ 70のインデックスにて反応させること、ならびに、

ポリオールb1の100重量部当たり5 ~ 20重量部の、発泡剤としての水、ウレタン結合の形成を促進する有効量の触媒、および有効量の界面活性剤を使用することを含み、

ここで、374より大きい当量を有するイソシアネート反応性成分の量が、ポリイソシアネート組成物とイソシアネート反応性成分とを合わせて100重量部当たり少なくとも

10

20

36重量部であり、この製造方法がワンショット法であり、そして全イソシアネート反応性成分の重量を基準として、触媒の量が0.1~2重量%で、界面活性剤の量が0.1~5重量%である、上記製造方法。

【請求項2】

フリーライズ密度が $8 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

ポリオールb2の量が、ポリオールb1の100重量部当たり2~16重量部である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

ポリオールb2の量が、ポリオールb1の100重量部当たり4~16重量部であって、ポリオールb2の官能価が2~4である、請求項1~3のいずれかに記載の方法。

10

【請求項5】

平均イソシアネート官能価が2.15~2.40である、請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

ポリオールb2が、オキシプロピレン基を含まないポリオキシエチレンポリオールである、請求項1~5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

水の量が、ポリオールb1の100重量部当たり7~17重量部である、請求項1~6のいずれかに記載の方法。

20

【請求項8】

官能価(F)と含量(C)との間の関係が $-123F + 293C - 123F + 305$ である、請求項1~7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

請求項1~8のいずれかに記載の方法によって得られるポリウレタンフォーム。

【請求項10】

請求項1~8のいずれかに記載の方法によって得られたポリウレタンフォーム。

【請求項11】

$5 \sim 40 \text{ kg/m}^3$ のフリーライズ密度と、0.8より大きい最大吸音率(ASTM E1050-98によって、クント管中において20mmフォーム厚さで測定)とを有し、この最大吸音率が、1000~2000Hzの周波数にて達せられる、フリーライズ軟質ポリウレタンフォームであって、

30

ジフェニルメタンジイソシアネートと3以上のイソシアネート官能価を有するジフェニルメタンジイソシアネートの同族体とからなるポリイソシアネート組成物であって、2.10~2.40の平均イソシアネート官能価と6~45重量%の2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含量を有し、この官能価(F)と含量(C)との間の関係が $-123F + 287C - 123F + 311$ であるポリイソシアネート組成物を、40~70のインデックスで反応させて製造される、上記フォーム。

【請求項12】

フリーライズ密度が $8 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ である、請求項11に記載のポリウレタンフォーム。

40

【請求項13】

フォームがジフェニルメタンジイソシアネートタイプのポリイソシアネートをベースにしている、請求項11または12に記載のポリウレタンフォーム。

【請求項14】

クント管中にて20mmのフォーム厚さでASTM E1050-98に従って測定される吸音曲線の下、1000~2000Hzの周波数および0.7~1.0の吸音率の範囲内の面積が30%以上である、請求項11~13のいずれかに記載のポリウレタンフォーム。

【請求項15】

50

クント管中にて20mmのフォーム厚さでASTM E1050-98に従って測定される吸音曲線の下、1000~2000Hzの周波数および0.7~1.0の吸音率の範囲内の面積が40~90%である、請求項14に記載のポリウレタンフォーム。

【請求項16】

フォームが熱成形可能である、請求項11~15のいずれかに記載のフォーム。

【請求項17】

請求項1~8のいずれかに記載の方法によって製造される、請求項11~16のいずれかに記載のポリウレタンフォーム。

【請求項18】

吸音用および/または遮音用である、請求項1~8のいずれかに記載の方法によって得られるフォーム。

10

【請求項19】

吸音用および/または遮音用である、請求項11~17のいずれかに記載のフォーム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンフォームの製造方法は様々に記載されている。

20

【0003】

例えばEP309217は、特定のジフェニルメタンジイソシアネートと特定の規定されたポリオールとを低インデックスにてワンショット法で反応させることによる、軟質ポリウレタンフォームの製造方法を開示している。

【0004】

EP309218は類似の方法が開示するが、より多くの水が発泡剤として使用されるため低密度の軟質フォームが得られている。こうして得られる軟質フォームは、家具や自動車用のシーティングやマットレスに有用である。EP296449はさらに、多量の水を使用して低インデックスにて軟質フォームを製造することを開示している。多量のトルエンジイソシアネートおよび/または多量のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)と2,4'-MDIを含むポリイソシアネートから成形する。これらのフォームは、同じ目的に対して使用されている。

30

【0005】

W000/08083とW001/53370は、多量のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を含む特定のポリイソシアネートを使用して、成形フォーム、フリーライズフォーム、またはスラブストックフォームを製造する方法を開示している。こうして得られるフォームは、マットレス、クッション、家具用シーティング、および自動車用シーティングに使用されている。

【0006】

さらに、EP83049は、特定のジフェニルメタンジイソシアネートと特定のイソシアネート反応性組成物とをワンショット法で反応させることによって、低密度の硬質フォームを製造することを開示している。こうした硬質フォームをかなり激しく圧潰することによって、特定の軟質フォームが得られる。このように激しく圧潰することで回収するには、その後の高温での回収段階が必要となる。高分子量ポリオールの使用量はかなり少ない。こうして得られる軟質フォームは、-100と+25の間で主要なガラス・ゴム転移を示さない。

40

【0007】

EP555721は、より高いインデックスにて比較的少量の水を使用して、コールドキュアの成形軟質フォームを製造する方法を開示している。

【0008】

50

最後に、US 6 0 9 6 2 3 7 は、熱成形可能なポリウレタンフォームを製造するのに、特定のポリイソシアネート混合物を使用することを開示している。水の使用量は比較的少なく、使用するポリオールがかなり概説的に説明されている。

【発明の開示】

【0009】

驚くべきことに、特定のポリイソシアネート組成物を使用すると、極めて良好な吸音特性および/または遮音特性を有するフォームを製造できる、ということを見出した。2.10 ~ 2.40 の官能価 (F) と 6 ~ 45 重量% の 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (2, 4'-MDI) 含量 (C) を有するポリイソシアネート組成物、という比較的狭い範囲のポリイソシアネート組成物が有用である。これらのポリイソシアネート組成物のうち、式 - 1 2 3 F + 2 8 7 C - 1 2 3 F + 3 1 1 に、そして好ましくは - 1 2 3 F + 2 9 3 C - 1 2 3 F + 3 0 5 に適合する C を有するポリイソシアネート組成物が適している。

10

【0010】

良好な吸音特性および/または遮音特性を有するフォームを製造するために、本発明の方法は、使用するポリイソシアネートについての要件を満たすほかに、比較的少量の水と比較的少量のイソシアネート反応性成分 (比較的高い分子量を有する) を使用して、比較的低いインデックスで行わなければならない。

【0011】

EP 35 3 7 8 5 では、比較的少量の水を使用して低インデックスにてポリウレタンフォームが製造されているが、使用するポリイソシアネートは、本発明で必要とされる官能価および/または 2, 4'-MDI 含量を有していない。吸音特性および/または遮音特性は、本発明のレベルに近づいていない。

20

【0012】

EP 5 6 6 2 4 8 と EP 5 6 6 2 5 1 は、とりわけ自動車用シーティングに有用な軟質フォームの製造方法を示している。開示されている方法は、プレポリマー法である。製造されたフォームが吸音および/または遮音用に適しているかどうかという点については、全く説明されていない。

【0013】

本発明は、5 ~ 40 kg / m<sup>3</sup> (好ましくは 8 ~ 30 kg / m<sup>3</sup>) のフリーライズ密度 (ISO 845) と、0.8 より大きい最大吸音率 (クント管中において 20 mm のフォーム厚さで ASTM E 1050 - 98 に従って測定) とを有していて、この最大吸音率が 1000 ~ 2000 Hz の周波数にて達せられる、というフリーライズポリウレタンフォームに関する。

30

【0014】

本発明はさらに、5 ~ 40 kg / m<sup>3</sup> のフリーライズ密度を有するポリウレタンフォームをフリーライズ法に従って製造するための方法に関し、前記製造方法は、ジフェニルメタンジイソシアネートと 3 以上のイソシアネート官能価を有するジフェニルメタンジイソシアネートの同族体とからなるポリイソシアネート組成物、ここで前記ポリイソシアネート組成物は、2.10 ~ 2.40 (好ましくは 2.12 ~ 2.40、最も好ましくは 2.15 ~ 2.40) の平均イソシアネート官能価と 6 ~ 45 重量% の 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含量を有し、但しこの官能価 (F) と含量 (C) との関係が - 1 2 3 F + 2 8 7 C - 1 2 3 F + 3 1 1 である; 5 ~ 30 重量% のオキシエチレン含量と、2 ~ 4 の公称官能価と、1000 ~ 3000 の平均当量を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール (ポリオール b1); および少なくとも 50 重量% のオキシエチレン含量と、2 ~ 6 の公称官能価と、75 ~ 2000 の平均当量を有する、ポリオール b1 の 100 重量部当たり必要に応じて最大で 18 重量部のポリオキシアルキレンポリオール (ポリオール b2); を 40 ~ 80 のインデックスにて反応させること、ならびに、ポリオール b1 の 100 重量部当たり 5 ~ 20 重量部の、発泡剤としての水、ウレタンの形成を増大させる有効量の触媒、および有効量の界面活性剤を使用することを

40

50

含み、但し374より大きい当量を有するイソシアネート反応性成分の量が、ポリイソシアネート組成物とイソシアネート反応性成分とを合わせて100重量部当たり少なくとも36重量部であり、この製造方法がワンショット法であり、そして全イソシアネート反応性成分の重量を基準として、触媒の量が0.1~2重量%で、界面活性剤の量が0.1~5重量%である。

【0015】

驚くべきことに、本発明のフォームは、特に1000~2000Hzの周波数にて良好な吸音率を示すということが見出され、このことは、0.7~1.0の吸音率および1000~2000Hzの周波数の範囲のうちの大きな面積が吸収曲線（前述したように測定）の下にある、ということの意味している。本発明のフォームに関し、定量的に言えば、この面積の少なくとも30%が吸収曲線（前述したように測定）の下にあるのが好ましく、この面積の40~90%が吸収曲線の下にあるのがさらに好ましい。

10

【0016】

本発明のフォームは、本発明の方法に従って製造することができる。本発明はさらに、上記の方法に従って得られるフォーム、上記の方法に従って得られたフォーム、ならびに吸音および/または遮音のためにこのようなフォームを使用することに関する。

【0017】

本発明のフォームは、望ましい量の連続気泡と望ましいレベルの通気抵抗を示し、これにより本発明のフォームは、吸音および/または遮音が重要であるような用途に使用するのに適したものとなる。

20

【0018】

本発明の文脈において、下記の用語は、下記に説明するような意味を有する。

【0019】

(1) イソシアネートインデックスまたはNCOインデックスまたはインデックス  
配合物中に存在するイソシアネート反応性水素原子に対するNCO基の比であって、百分率で表示される。

【0020】

【数1】

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

30

【0021】

つまり、NCOインデックスとは、配合物中に使用されてイソシアネート反応性水素の量と反応させるのに理論的に必要とされるイソシアネートの量に対する、配合物中に実際に使用されているイソシアネートの百分率を表わしている。

【0022】

本明細書にて使用されているイソシアネートインデックスは、当該反応工程において使用されるイソシアネート成分とイソシアネート反応性成分とを含む実際の発泡プロセスという観点から考えられている、という点に留意しなければならない。実際の発泡段階において存在する遊離イソシアネート基と遊離イソシアネート反応性水素（水の反応性水素を含む）だけが考慮されている。

40

【0023】

(2) イソシアネートインデックスを算出するために本明細書で使用する“イソシアネート反応性水素原子”という用語は、ポリオール、ポリアミン、および/または水を含む反応性組成物中に存在するヒドロキシル水素原子とアミン水素原子との合計を表わしており、このことは、実際の発泡プロセスでのイソシアネートインデックスを算出する上で、1つのヒドロキシル基が1つの反応性水素を含むと見なし、1つの水分子が2つの活性水素を含むと見なす、ということの意味している。

【0024】

(3) 本明細書で使用する“ポリウレタンフォーム”という用語は、ポリイソシアネー

50

トとイソシアネート反応性水素含有化合物とを、発泡剤を使用して反応させることによって得られる発泡物品を表わしており、特に、水を反応性発泡剤として使用して得られる発泡物品を含み、水とイソシアネート基とを反応させて尿素結合と二酸化炭素を生じさせることや、ポリウレア・ポリウレタンフォームの製造も含まれる。

【0025】

(4) “公称ヒドロキシル官能価”または“公称官能価”または“ヒドロキシル官能価”という用語は、本明細書においては、この官能価が、調製において使用される開始剤の官能価(1分子当たりの活性水素の数)であるという仮定の下に、ポリオール組成物の官能価(1分子当たりのヒドロキシル基の数)を表わすのに使用されている(ただ実際には、末端不飽和が若干存在するために、やや低い場合が多い)。“当量”という用語は、分子中のイソシアネート反応性水素原子1つ当たりの分子量を表わしている。

10

【0026】

(5) “平均”という用語は、数平均を表わしている。

【0027】

(6) “ワンショット”という用語は、成分を反応させてフォームを製造する方法を表わしており、ここでは374より大きい当量を有する全てのポリオールを、水の存在下にてポリイソシアネートと反応させている。

【0028】

本発明において使用するポリイソシアネート組成物は、比較的多めの量の2,4'-MDIを含むジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)とポリメリックMDIすなわちクルードMDIとを、ポリイソシアネート組成物の成分が指定量に達するように適切な比にて混合することによって簡便に作製することができる。

20

【0029】

いわゆるポリメリックMDIすなわちクルードMDI中には、3以上のイソシアネート官能価を有する同族体が含有されている。

【0030】

ポリメリックMDIすなわちクルードMDIは、MDIと3以上のイソシアネート官能価を有する同族体とを含み、当業界によく知られている。ポリメリックMDIは、アニリンとホルムアルデヒドとの酸縮合によって得られるポリアミン混合物のホスゲン化によって製造される。

30

【0031】

ポリアミン混合物とポリイソシアネート混合物の両方とも、その製造はよく知られている。強酸、例えば塩酸の存在下でのアニリンとホルムアルデヒドとの縮合反応により、ジアミノジフェニルメタンを、より高い官能価を有するポリメチレンポリフェニレンポリアミンと共に含有する反応生成物が得られ、この反応生成物の正確な組成は、周知のように、とりわけアニリン/ホルムアルデヒド比に依存する。ポリイソシアネートは、ポリアミン混合物のホスゲン化によって製造され、種々の割合のジアミンとトリアミンと高級ポリイソシアネートにより、それに関連した割合のジイソシアネートとトリイソシアネートと高級ポリイソシアネートが得られる。このようなクルードMDI組成物すなわちポリメリックMDI組成物中の、ジイソシアネートとトリイソシアネートと高級ポリイソシアネートの相対割合により、組成物の平均官能価、すなわち1分子当たりのイソシアネート基の平均数が決まる。出発物質の割合を変えることによって、ポリイソシアネート組成物の平均官能価を、「2よりやや大きい」から「3以上」まで変えることができる。しかしながら実際には、平均イソシアネート官能価は、2.3~2.8の範囲であるのが好ましい。これらポリメリックMDIすなわちクルードMDIのNCO価は、少なくとも30重量%である。ポリメリックMDIすなわちクルードMDIはジフェニルメタンジイソシアネートを含有していて、残部は、2より大きい官能価を有するポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートである。

40

【0032】

本発明の方法において使用されるポリイソシアネート組成物は、適切な量のMDIとポ

50

リメリックMDIすなわちクルードMDIとを混合することによって作製することができる。例えば、このようなポリイソシアネートは、スプラセク(SUPRASEC)MI20(ハンツマン社から市販、スプラセクはハンツマン・インタナショナルLLCの商標である)と、スプラセク2185(ハンツマン社から市販)(30.7重量%のNCO価を有するポリメリックMDI;約38重量%のジイソシアネートを含み、残部は、3以上のイソシアネート官能価を有する同族体である;ジイソシアネートの約6重量%が2,4'-MDIであり、ジイソシアネートの1重量%未満が2,2'-MDIである)とを、適切な相対量にて混合することによって作製することができる。

【0033】

上記の説明から明らかなように、本発明のフォームは、ジフェニルメタンジイソシアネートタイプのポリイソシアネートをベースにしている。

10

【0034】

スプラセクMI20のようなMDIと、スプラセク2185のようなポリメリックMDIの相対量の決定は、最終的に所望される組成物に依存し、当業者にとっては、実施例を考慮すれば確実に処置できる通常の作業である。

【0035】

イソシアネート官能価と2,4'-MDI含量との間の関係は、 $-123F + 293C - 123F + 305$ であるのが好ましい。

【0036】

使用できるポリオールb1としては、必要に応じて多官能性開示剤の存在下にて、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとを重合させることによって得られる生成物が挙げられる。適切な開始剤化合物は複数の活性水素原子を含有し、水、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロピン、1,2,6-ヘキサントリオール、およびペンタエリスリトールを含む。開始剤および/または環状オキシドの混合物を使用することができる。ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンポリオールは、従来技術にて詳細に説明されているように、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの開始剤への同時的もしくは逐次的付加によって得られる。指示量のオキシエチレン基を有するランダムコポリマー、ブロックコポリマー、およびこれらの組み合わせを使用することができ、好ましいのは、オキシエチレン基の少なくとも一部を、そして好ましくはオキシエチレン基の全部をポリマー鎖の末端に有するポリオール(末端キャップ構造または末端チップ構造)である。前記ポリオールの混合物も使用することができる。

20

30

【0037】

最も好ましいのは、2~4(最も好ましくは3)の平均公称官能価と10~25重量%のオキシエチレン含量を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール(オキシエチレン基をポリマー鎖の末端に有するのが好ましい)である。このようなポリオールは市販されている。例としては、ハンツマン社から市販のダルトセル(DALTOCELL)F428とF435が挙げられる(ダルトセルはハンツマン・インタナショナルLLCの商標である)。

40

【0038】

ここ数年の間に、不飽和の程度が低いポリエーテルポリオールを製造するための方法が幾つか開示されている。許容しうる程度に低いレベルの不飽和を有する多くのポリオールが製造できるようになったので、分子量範囲のうちの高いほうの分子量を有するポリエーテルポリオールも使用できる技術が開発されている。本発明によれば、低レベルの不飽和を有するポリオールも使用することができる。

【0039】

使用できるポリオールb2としては、必要に応じて多官能性開示剤の存在下にて、エチレンオキシドと必要に応じてプロピレンオキシドとを重合させることによって得られる生

50

成物が挙げられる。適切な開始剤化合物は複数の活性水素原子を含有し、水、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキサジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロピン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、およびソルビトールを含む。開始剤および/または環状オキシドの混合物を使用することができる。ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンポリオールは、従来技術にて詳細に説明されているように、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの開始剤への同時的もしくは逐次的付加によって得られる。指示量のオキシエチレン基を有するランダムコポリマー、ブロックコポリマー、およびこれらの組み合わせを使用することができる。前記ポリオールの混合物も使用することができる。

10

## 【0040】

好ましいポリオールb2は、2~4の公称官能価と100~1000の平均当量を有するポリオールであり、オキシプロピレン基をもたないのが特に好ましい(すなわち、ポリオキシエチレンポリオール)。ポリオールb2は市販されており、例としては、200、600、および1000の平均分子量を有するポリオキシエチレンジオール、ダルトセルF526、F444、F442、およびF555(全てハンツマン社から市販);およびG2005(ユニケマ社から市販)が挙げられる。ポリオールb2の好ましい量は、ポリオールb1の100重量部当たり2~16重量部、さらに好ましくは4~16重量部である。

20

## 【0041】

水は、ポリオールb1の100重量部当たり5~20重量部の量にて、そして好ましくは7~17重量部の量にて使用される。水は発泡剤として作用する。

## 【0042】

さらに、ウレタン結合の形成を増進させる触媒が使用される。触媒は、全てのイソシアネート反応性成分の重量を基準として0.1~2重量%の量にて使用される。このような触媒は、当業界に一般的に知られている。例としては、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ビス(N,N-ジメチルアミノエチル)エーテル、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-エタノール、N,N'-ジエチルピペラジン、および1-(ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミノ)-2-プロパノール等のアミン触媒、なら

30

## 【0043】

さらに、界面活性剤が、フォームを安定化させるのに有効な量にて使用される。界面活性剤の例としては、ノニルフェノール、脂肪酸エチレンオキシド付加物、アルキレンオキシドブロックコポリマー、ならびにシリコン油、ポリジメチルシロキサン、およびポリオキシアルキレン-ポリシロキサンコポリマー等のシリコンが挙げられる。最も好ましいのはシリコンであり、ポリオキシアルキレン-ポリシロキサンコポリマーが特に好ましい。界面活性剤は、全てのイソシアネート反応性成分の重量を基準として0.1~5重量%の量にて使用される。適切な市販界面活性剤の例としては、ゴールドシュミット社から市販のテゴスタブ(Tegostab)B8017とデグッサ社から市販のオルテゴール(Ortegol)501が挙げられる。

40

## 【0044】

本発明のフォームは、ポリウレタン技術において一般的に使用されているさらに他の添加剤や助剤[例えば、難燃剤、連鎖延長剤(2個の活性水素と好ましくは75未満の当量を有するイソシアネート反応性化合物)、架橋剤(3~8個の活性水素と好ましくは75未満の当量を有するイソシアネート反応性化合物)、発煙抑制剤、着色剤、カーボンブラック、抗菌剤、酸化防止剤、離型剤、およびフィラー]を必要に応じて使用して製造することができる。

## 【0045】

50



本発明のフォームは、全ての成分を混合し、フリーライズの条件下にて反応させること  
によって製造される。本発明は、ポリウレタンフォームをフリーライズ法に従って製造す  
るための方法に関し、このときフォームは $5 \sim 40 \text{ kg/m}^3$ のフリーライズ密度を有す  
る。本発明の文脈においては、このことは、制限されたフリーライズプロセスに従ってフ  
ォームを製造することを含み、このときフォームは、このフォームのフリーライズ密度よ  
り、多くとも20%、好ましくは15%未満、そして最も好ましくは10%未満高い密度  
を有する。“フリーライズ”フォームは、フォームを造るための成分を反応させ、反応し  
つつある発泡物質を垂直方向に自由に上昇させることによって製造される。”制限された  
フリーライズ”という用語は、より一層矩形のフォームを製造すること意味するものとし  
て用いられ、平らでない上表面の形成を避けることを意味するのに使用されている。これ  
により廃棄フォームの量が減る。より一層の矩形を達成するための幾つかの方法がある。  
当業界に公知の例としては、いわゆるフローティング・リッド (floating lid) の使用、  
Draka/Petzetakisプロセス、Maxfoamプロセス、Paniblocプロセス、およびVertifoam  
プロセスなどがある。本特許出願の文脈において“制限されたフリーライズ”という用語  
が使用されるとき、理解しておかねばならないことは、加えられる制限が、密度の増大が  
できるだけ低くなるように、そして上記したような性質のものであるという点である。  
密度は全て、ISO 845に従って測定される。

10

## 【0046】

本発明の反応は、 $40 \sim 80$  (好ましくは $40 \sim 70$ ) のインデックスにて行われる。

20

## 【0047】

成分は、発泡機のみキシングヘッドに別々に送ることができる。イソシアネート反応性  
成分は、ポリイソシアネートと混合する前に、ポリウレタン技術において一般的に使用さ  
れている添加剤および助剤と、必要に応じて予備混合するのが好ましい。

## 【0048】

得られるフォームは、 $5 \sim 40 \text{ kg/m}^3$  (好ましくは $8 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ ) の密度を  
有し、軟質フォームであるのが好ましい。本発明のフォームは、適切なレベルの通気と連  
続気泡を有し、従ってより良好な吸音および/または遮音が求められる用途において使用  
するのに適したものとなる。本発明のフォームは熱成形可能であり、熱溶融液として作用  
することがある。従って本発明のフォームは、層状複合物を製造するのに適している。さ  
らにカーペットの裏地としても適しており、この場合、フォームがカーペットの裏側に熱  
プレスされる。以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

30

## 【実施例】

## 【0049】

## 実施例 1 ~ 5

表に記載の成分 (いずれもハントマン社から市販; 表1を参照) を混合することによっ  
て下記のポリイソシアネート組成物を作製した。組成物の平均イソシアネート官能価 (F)  
) と 2, 4'-MDI の含量 (C) (重量%) も、-123F + 293 および -123F  
+ 305 と共に示されている。ポリイソシアネートの量は、重量部で表示されている。組  
成物 1 と 5 ~ 7 は比較例である。

40

## 【0050】

【表 1】

表 1

ポリイソシアネート 組成物	1	2	3	4	5	6	7
スプラセク 3050	5.9	25.9	14.3	6.3	22.6		
スプラセク 1306	22.8	-	6.5	10.5	-		
スプラセク 2185	7	7.7	13.6	25.6	-		
スプラセク 2090	-	-	-	-	20		
スプラセク 5025	-	-	-	-	-	41.75	-
スプラセク 2020	-	-	-	-	-	-	43.95
F	2.15	2.12	2.22	2.36	2.33	2.70	2.12
C	10.0	39.0	22.1	9.3	28.0	6.7	2.0
-123F+293	28.55	32.24	19.94	2.72	6.41	-39.1	32.24
-123F+305	40.55	44.24	31.94	14.72	18.41	-27.1	44.24

10

## 【 0 0 5 1 】

下記の成分（量は重量部にて表示；表 2 を参照）を混合することによってポリオール組  
成物を作製した。

20

## 【 0 0 5 2 】

【表 2】

表 2

ポリオール組成物	1	2	3	4	5	6	7
ダルトセル F435, ポリオール b1	52.85	53.95	51.15	40.15	40.95	40.8	42.6
ダルトセル F526, ポリオール b2	-	-	2	4	4	4	-
水	4	4	4	5	5	5	5
難燃剤	6	6	6	6	6	6	6
グリセロール	1	1	1	1	-	1	1
ジェフキャット ZR50 (ハンツマン社から市販 のポリウレタン触媒)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
オルテゴール 501 (デグッサ社から市販の 界面活性剤)	-	1	1	1	1	1	1
Yoke JSYK580, ( Jiangu Yoke Chemical 社から市販の 界面活性剤)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

30

40

## 【 0 0 5 3 】

フォームは、ポリイソシアネート組成物 1 ~ 7 とポリオール組成物 1 ~ 7 を混合し、得

50

られた混合物を反応させ、自由に上昇させることによって作製した（表3を参照）。フォームの特性とインデックスも示す。フォーム1と7は崩壊し、実用的でなかった。フォーム5と6は収縮し、これらも実用的でなかった。

【0054】

【表3】

表3

フォーム	1	2	3	4	5	6	7
ポリイソシアネート組成物	1	2	3	4	5	6	7
ポリオール組成物	1	2	3	4	5	6	7
インデックス	52	52	52	52	52	49	50
密度, kg/m <sup>3</sup> (Iso845)	-	27	27	17	-	-	-
硬度, kPa (Iso3386/1)	-	2.1	2.9	3.9	-	-	-
引裂強度, N/m (Iso8067)	-	185	115	86	-	-	-
引張強度, kPa (Iso1798)	-	45	50	47	-	-	-
伸び, % (Iso1798)	-	132	112	62	-	-	-
$\alpha_{max}$ (ASTM E1050-98, クント管,20mm)	-	0.92	0.95	1.00	-	-	-
$\alpha_{max}$ の周波数, Hz (ASTM E1050-98, クント管,20mm)	-	1400	1500	1500	-	-	-

【0055】

比較実施例6

実施例4を金型中にて繰り返した。化学物質を混合し、立方体ブロックの金型（30×30×10cm；金型温度は45℃）中に注入した。

【0056】

金型を閉じ、反応を進行させた。金型をぴったり充填するためには50%のオーバーパックを必要とした。脱型時間は約15分であった。得られた物質は全体の密度が24kg/m<sup>3</sup>であり、深い表面欠陥と激しい収縮を示した。実際、このフォームは有用でなかった。 $\alpha_{max}$ と $\alpha_{max}$ の周波数（上記のように測定）は、圧潰前においてそれぞれ0.90および1500Hzであり、圧潰後においてそれぞれ0.87および1800Hzであった。

【0057】

1000～2000Hzおよび吸音率0.7～1.0における、吸収曲線の下面積は、実施例4で63%、本実施例の圧潰前の成形フォームで4.17%、圧潰後のフォームで10%だった。

【0058】

スプラセク（商標）3050、1306、2185、2090、5025、および2020は、ハンツマン社から市販のポリイソシアネートである。ジェフキャット（商標）は

ハンツマン社の商標である。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100126985

弁理士 中村 充利

(72)発明者 ベルテルス, フィリップ

ベルギー国 3 0 2 0 ヴェルテム - ベイゼム, グローテ・スペクストラート 6

(72)発明者 エレン, ラフ

ベルギー国 3 3 0 0 オプリンター, リンデラーン 2 8

(72)発明者 ヴァン エッセ, リュ

ベルギー国 3 0 7 0 コルテンベルク, リューヴェンセスティーンヴェク 8 8

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平5 - 3 2 0 3 0 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0

C 0 8 G 1 8 / 4 8

C 0 8 G 1 8 / 7 6