

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4945904号  
(P4945904)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl. F 1  
**CO8G 18/32 (2006.01)** CO8G 18/32 A  
 CO8G 101/00 (2006.01) CO8G 101:00

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-50363 (P2005-50363)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成17年2月25日 (2005.2.25)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2006-233044 (P2006-233044A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成18年9月7日 (2006.9.7)	(72) 発明者	増田 隆洋
審査請求日	平成20年1月16日 (2008.1.16)		山口県周南市官の前2-10-20-207
		(72) 発明者	玉野 豊
			山口県周南市大字四熊井谷216番地
		審査官	小森 勇
		(56) 参考文献	特開2003-105052 (JP, A)
			)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	CO8G 18/32

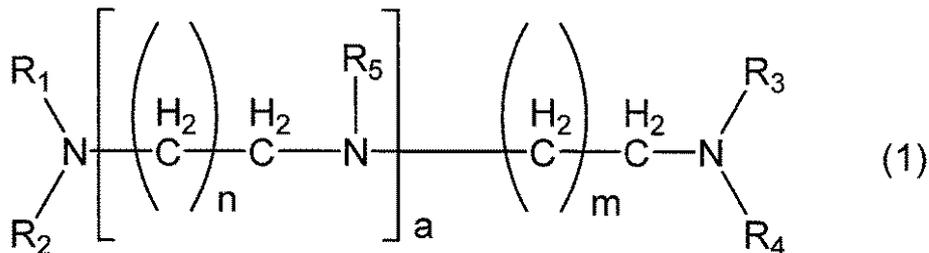
(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

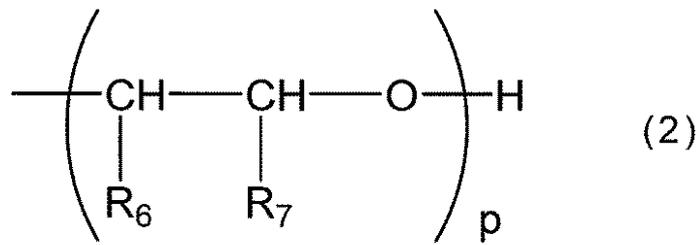
ポリオールとポリイソシアネートを発泡剤、触媒及び整泡剤の存在下で発泡させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオールとして下記一般式(1)

【化1】



【式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は各々独立して炭素数1 ~ 3のアルキル基、又は下記一般式(2)

## 【化2】



(式中、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は各々独立して水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $p$ は1~3の整数を表す。)

で示される置換基を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 又は $\text{R}_4$ と $\text{R}_5$ が任意に結合して環を形成しても良い。ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ のうち少なくとも1つは上記一般式(2)で示される置換基を表し、なおかつ $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ の全てが上記一般式(2)で示される置換基になることはない。 $n$ 、 $m$ は1を表す。 $a$ は3を表す。]

で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンを用い、触媒として分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物を用い、かつ発泡剤として水をポリオール100重量部に対して1重量部以上用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

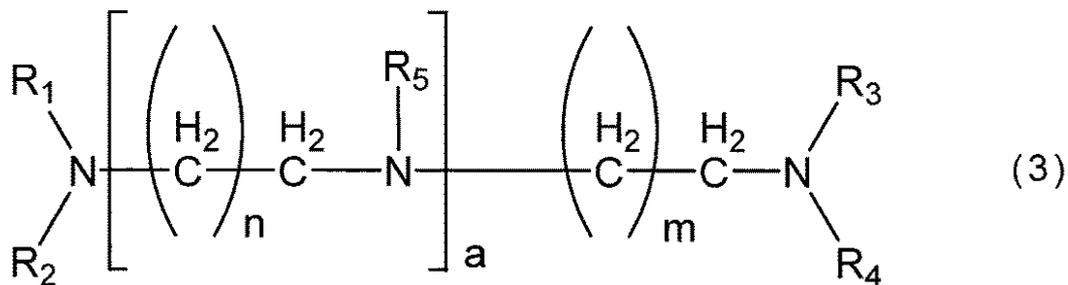
## 【請求項2】

一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンの水酸基価が100~800mg KOH/gの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

## 【請求項3】

一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンが、下記一般式(3)

## 【化3】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素原子を表し、 $\text{R}_5$ は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表し、 $\text{R}_5$ が炭素数1~3のアルキル基の場合、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 又は $\text{R}_4$ と $\text{R}_5$ が任意に結合して環を形成しても良い。 $n$ 、 $m$ は1を表す。 $a$ は3を表す。)

で示されるポリアルキレンポリアミンを、炭素数1~3のアルキル化剤により部分的にN-アルキル化し、次いで炭素数1~4のアルキレンオキシドによりオキシアルキル化することにより得られたものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

## 【請求項4】

N-アルキル化剤がホルムアルデヒドであることを特徴とする請求項3に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

## 【請求項5】

分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物が、N'-(2-ヒドロキシエチル)-N,N,N'-トリメチルービス(2-アミノエチル)エーテル、N,N-ジ

10

20

30

40

50

メチルヘキサノールアミン、N, N - ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N' - トリメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N', N'', N'' - テトラメチルジエチレントリアミン、N - (2 - ヒドロキシプロピル) - N, N', N'', N'' - テトラメチルジエチレントリアミン、N, N, N' - トリメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) プロパンジアミン、N - メチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、ビス(N, N - ジメチルアミノプロピル) アミン、ビス(N, N - ジメチルアミノプロピル) イソプロパノールアミン、2 - アミノキヌクリジン、3 - アミノキヌクリジン、4 - アミノキヌクリジン、2 - キヌクリジオール、3 - キヌクリジノール、4 - キヌクリジノール、1 - (2' - ヒドロキシプロピル) イミダゾール、1 - (2' - ヒドロキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (2' - ヒドロキシエチル) イミダゾール、1 - (2' - ヒドロキシエチル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (2' - ヒドロキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (3' - アミノプロピル) イミダゾール、1 - (3' - アミノプロピル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (3' - ヒドロキシプロピル) イミダゾール、1 - (3' - ヒドロキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾール、N, N - ジメチルアミノプロピル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) アミン、N, N - ジメチルアミノプロピル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシエチル) アミン、N, N - ジメチルアミノプロピル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシプロピル) アミン、N, N - ジメチルアミノエチル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシエチル) アミン、及びN, N - ジメチルアミノエチル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシプロピル) アミンからなる群より選ばれることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

10

20

【請求項 6】

分子内に活性水素基を 1 個以上含有する第三級アミン化合物が、N' - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N, N' - トリメチル - ビス(2 - アミノエチル) エーテル、N, N - ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N' - トリメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N', N'', N'' - テトラメチルジエチレントリアミン、N - (2 - ヒドロキシプロピル) - N, N', N'', N'' - アミン、ビス(N, N - ジメチルアミノプロピル) イソプロパノールアミンからなる群より選ばれることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

30

【請求項 7】

硬質ポリウレタンフォームがスプレー式に混合吐出されて成形されるスプレー式硬質ポリウレタンフォームであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メチルアミノ基やジメチルアミノ基等の第 3 級アミノ基(以下、第 3 級アミノ基と称する場合がある)を含有するヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

40

【0002】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法では、有害な金属触媒をほとんど使用せず、また揮発性のアミン触媒の使用量が増加しないため、作業環境を悪化させずに、また製品中に残った重金属による毒性問題や環境問題を引き起こさない硬質ポリウレタンフォームを製造する方法として極めて有用である。

【背景技術】

【0003】

硬質ポリウレタンフォームはポリオールとポリイソシアネートとを触媒、発泡剤、界面活性剤、難燃剤及び架橋剤等の存在下に反応させて製造される。硬質ポリウレタンフォームの製造には数多くの金属系化合物や第 3 級アミン化合物を触媒として用いることが知ら

50

れている。これら触媒は単独又は併用することにより工業的にも多用されている。

【0004】

硬質ポリウレタンフォームの製造においては、生産性、成形性に優れることから、これら触媒のうち、とりわけ第3級アミン化合物が広く用いられている。このような第3級アミン化合物としては、例えば、従来公知のトリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。(例えば、非特許文献1参照)。金属系化合物は成形性が悪化することより、殆どの場合、第3級アミン触媒と併用されることが多く単独での使用は少ない。

【0005】

しかしながら第3級アミン触媒は、一般に悪臭が強く、硬質ポリウレタンフォーム製造時の作業環境が著しく悪化する。これら揮発性の第3級アミン触媒に対し、この問題を解決する方法として分子内にポリイソシアネートと反応しうる1級及び2級のアミノ基や水酸基を有するアミン触媒(以下反応型触媒と称する場合がある)を使用する方法が提案されている(例えば、特許文献1~4参照)。上記の反応型触媒を使用する方法は、ポリイソシアネートと反応した形でポリウレタンフォーム骨格中に固定化されるため上記問題を回避できるとされ、確かに、最終フォーム製品の臭気低減には有効であるが、これらの反応型触媒は揮発性を有するため、大量に使用した場合、硬質ポリウレタンフォーム製造時の作業環境を改善させる製造方法とはならない。

【0006】

一方、アミン触媒の使用量を低減するためにエチレンジアミンのアルキレンオキサイド付加物(以下アミン系ポリオールと称する場合がある)が数多く市販されている。これらのアミン系ポリオールは不快な臭気が小さく、第3級アミン触媒使用量を減らせるため作業環境の改善に有効であるが、触媒活性が小さいため多量に使用が必要がある結果、硬質ポリウレタンフォームの難燃性が低下するなどの問題が生じる。

【0007】

これに対し金属系触媒は、前記したアミン触媒のような臭気問題起さないが、金属系触媒単独の使用では、上記したとおり、成形性が悪化し、更には製品中に残った重金属による毒性問題や環境問題が取り沙汰されて来ている。例えば、スプレー式の硬質ポリウレタンフォームの製造にはジブチル錫ジラウレートやオクタン酸鉛が使用されているが代替品が強く望まれている。

【0008】

【特許文献1】特開昭46-4846号公報

【特許文献2】特公昭61-31727号公報

【特許文献3】特許第2971979号明細書

【特許文献4】特開昭63-265909号公報

【非特許文献1】岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版)日刊工業新聞社 p. 118

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、臭気問題や毒性、環境問題を引き起こすことなく硬質ポリウレタンフォーム製品を成形性良く得る製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリオールとして特定のヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンを用い、触媒として特定の第3級アミン化合物を用い、かつ発泡剤として水をポリオール100重量部に対し1重量部以上用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

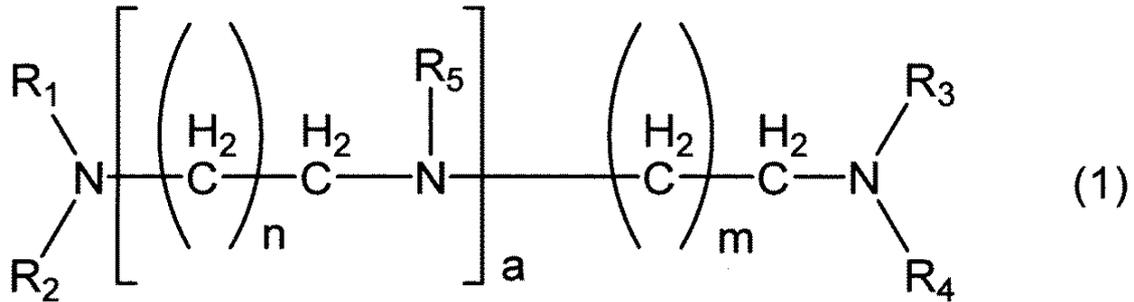
すなわち、本発明は、以下に示すとおり硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

【 0 0 1 2 】

1. ポリオールとポリイソシアネートを発泡剤、触媒及び整泡剤の存在下で発泡させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオールとして下記一般式(1)

【 0 0 1 3 】

【化1】

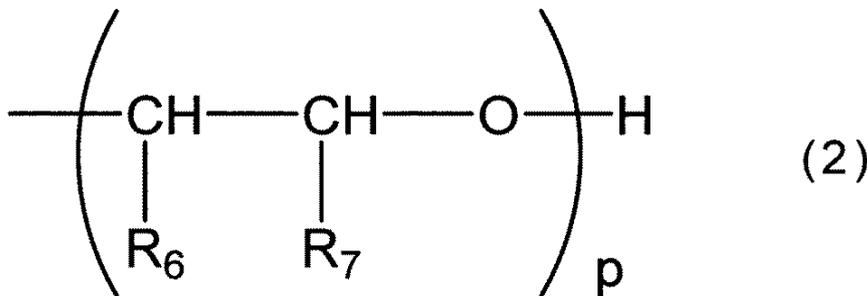


10

[ 式中、 $R_1 \sim R_5$  は各々独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又は下記一般式(2)

【 0 0 1 4 】

【化2】



20

30

( 式中、 $R_6$ 、 $R_7$  は各々独立して水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $p$  は 1 ~ 3 の整数を表す。 )

で示される置換基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  又は  $R_4$  と  $R_5$  が任意に結合して環を形成しても良い。ただし、 $R_1 \sim R_5$  のうち少なくとも1つは上記一般式(2)で示される置換基を表し、なおかつ  $R_1 \sim R_5$  の全てが上記一般式(2)で示される置換基になることはない。 $n$ 、 $m$  は各々独立して 1 ~ 5 の整数を表す。 $a$  は 1 ~ 6 の整数を表す。]

で示されるヒドロキシル化ポリアルキレンポリアミンを用い、触媒として分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物を用い、かつ発泡剤として水をポリオール 100 重量部に対して 1 重量部以上用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

40

【 0 0 1 5 】

2. 一般式(1)で示されるヒドロキシル化ポリアルキレンポリアミン組成物の水酸基価が 100 ~ 800 の範囲であることを特徴とする上記 1. に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【 0 0 1 6 】

3. 一般式(1)で示されるヒドロキシル化ポリアルキレンポリアミンの水酸基価が 100 ~ 800 mg KOH / g の範囲であることを特徴とする上記 1. 又は 2. に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

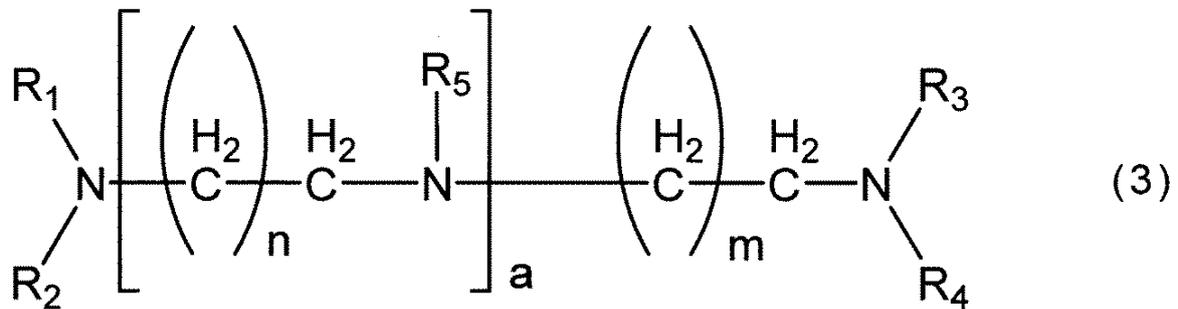
【 0 0 1 7 】

50

4. 一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンが、下記一般式(3)

【0018】

【化3】



10

(式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子を表し、 $R_5$ は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表し、 $R_5$ が炭素数1~3のアルキル基の場合、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 又は $R_4$ と $R_5$ が任意に結合して環を形成しても良い。 $n$ 、 $m$ は各々独立して1~5の整数を表す。 $a$ は1~6の整数を表す。)

で示されるポリアルキレンポリアミンを、炭素数1~3のアルキル化剤により部分的にN-アルキル化し、次いで炭素数1~4のアルキレンオキサイドによりオキシアルキル化することにより得られたものであることを特徴とする上記1.乃至3.のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

20

【0019】

5. N-アルキル化剤がホルムアルデヒドであることを特徴とする上記4.に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0020】

6. 一般式(3)で示されるポリアルキレンポリアミンが、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジヘキサメチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-2(2'-アミノエチル)アミノエチルピペラジン、N, N'-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、N-2(2'(2"-アミノエチル)アミノエチル)アミノエチルピペラジン、N-2(2'-アミノエチル)アミノエチル-N'-アミノエチルピペラジン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリス(3-アミノプロピル)アミン、N, N-ビス(2-アミノエチル)ジエチレントリアミン、及びN"-ビス(2-アミノエチル)-N-アミノエチルピペラジンからなる群より選ばれることを特徴とする上記4.に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

30

【0021】

7. 分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物が、N'-(2-ヒドロキシエチル)-N, N, N'-トリメチル-ビス(2-アミノエチル)エーテル、N, N-ジメチルヘキサノールアミン、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N, N', N'', N''-テトラメチルジエチレントリアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N, N', N'', N''-テトラメチルジエチレントリアミン、N, N, N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)プロパンジアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ビス(N, N-ジメチルアミノプロピル)アミン、ビス(N, N-ジメチルアミノプロピル)イソプロパノールアミン、2-アミノキヌクリジン、3-アミノキヌクリジン、4-アミノキヌクリジン、2-キヌクリジオール、3-キヌクリジノール、4-キヌクリジノール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、

40

50

1 - (2' - ヒドロキシエチル) イミダゾール、1 - (2' - ヒドロキシエチル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (2' - ヒドロキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (3' - アミノプロピル) イミダゾール、1 - (3' - アミノプロピル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (3' - ヒドロキシプロピル) イミダゾール、1 - (3' - ヒドロキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾール、N, N - ジメチルアミノプロピル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) アミン、N, N - ジメチルアミノプロピル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシエチル) アミン、N, N - ジメチルアミノプロピル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシプロピル) アミン、N, N - ジメチルアミノエチル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシエチル) アミン、及び N, N - ジメチルアミノエチル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシプロピル) アミンからなる群より選ばれることを特徴とする上記 1 . 乃至 7 . のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

10

## 【0022】

8 . 分子内に活性水素基を 1 個以上含有する第三級アミン化合物が、N' - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N, N' - トリメチル - ビス(2 - アミノエチル) エーテル、N, N - ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N' - トリメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N', N'', N'' - テトラメチルジエチレントリアミン、N - (2 - ヒドロキシプロピル) - N, N', N'', N'' - アミン、ビス(N, N - ジメチルアミノプロピル) イソプロパノールアミンからなる群より選ばれることを特徴とする上記 1 . 乃至 7 . のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

20

## 【0023】

9 . 硬質ポリウレタンフォームがスプレー式に混合吐出されて成形されるスプレー式硬質ポリウレタンフォームであることを特徴とする上記 1 . 乃至 8 . のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0024】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法によれば、上記した臭気問題や毒性、環境問題を引き起こすことなく硬質ポリウレタンフォーム製品を成形性良く得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

30

## 【0025】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリオールとポリイソシアネートを発泡剤、触媒及び整泡剤の存在下で反応せる硬質ポリウレタンフォームの製造方法であり、ポリオールとして上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンを用い、触媒として分子内に活性水素基を 1 個以上含有する第三級アミン化合物を用い、発泡剤として水をポリオール 100 重量部に対し 1 重量部以上用いることを特徴とする。

## 【0026】

本発明で使用される上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンは、例えば、上記一般式(3)で示されるポリアルキレンポリアミンを、炭素数 1 ~ 3 のアルキル化剤により部分的に N - アルキル化し、次いで炭素数 1 ~ 4 のアルキレンオキサイドによりオキシアルキル化することにより得ることができる。

40

## 【0027】

本発明において、上記した N - アルキル化の方法としては、具体的には、上記一般式(3)で示されるポリアルキレンポリアミンと、N - アルキル化剤として、ホルムアルデヒドを水素加圧下、水素化触媒の存在にて反応させる還元メチル化による方法が挙げられる。

## 【0028】

また、上記方法において、アルキレンオキサイドとしては特に限定するものではないが、例えば、エチレンオキサイド、1, 2 - プロピレンオキサイド、1, 2 - ブチレンオキ

50

サイド等が挙げられる。

【0029】

本発明の製造方法においては、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンの使用量は多いほど生産性が向上するが、硬質ポリウレタンフォームの製造費用を抑制するには使用されるポリオールを合計100重量部としたとき0.01~20重量部の使用量が望ましい。

【0030】

上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンの水酸基価は100~800mg KOH/gの範囲であり、好ましくは200~700mg KOH/gの範囲である。水酸基価が100より小さい場合は得られる硬質ポリウレタンフォームの硬度が不十分となりやすい。水酸基価が800より大きい場合は、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンの粘度が大きすぎるため、ポリイソシアネートとの混合性が不十分となりやすい。

10

【0031】

なお本発明において、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンの水酸基価とは、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンが複数含まれる組成物として使用されている場合には、当該組成物の平均分子量あたりの水酸基価をいい、下式により定義される。

【0032】

水酸基価 (mg / KOH) = 分子中のOH基数 ÷ 平均分子量 × 56.11 × 100

20

【0033】

本発明で使用される水の量はポリオール100重量部に対して1重量部以上である。水の量が1重量部より少ない場合、炭酸ガスの発生量が少ないため硬質ポリウレタンフォーム製品が高密度化し、多くのポリオールやポリイソシアネートなどの原料が必要となる。

【0034】

本発明で使用される分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物は、ポリオール100重量部に対し、通常0.01~15重量部の範囲であるが、作業環境を良くするためには、使用量が少ない方が望ましい。

【0035】

分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物としては、臭気の点で、N'-(2-ヒドロキシエチル)-N,N,N'-トリメチル-ビス(2-アミノエチル)エーテル、N,N-ジメチルヘキサノールアミン、N,N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N,N',N'',N''-テトラメチルジエレントリアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N',N'',N''-テトラメチルジエレントリアミン、N,N,N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)プロパンジアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ビス(N,N-ジメチルアミノプロピル)アミン、ビス(N,N-ジメチルアミノプロピル)イソプロパノールアミン、2-アミノキヌクリジン、3-アミノキヌクリジン、4-アミノキヌクリジン、2-キヌクリジオール、3-キヌクリジノール、4-キヌクリジノール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(3'-アミノプロピル)イミダゾール、1-(3'-アミノプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(3'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(3'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、N,N-ジメチルアミノプロピル-N'-(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジメチルアミノプロピル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジメチルアミノプロピル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、N,N-ジメチルアミノエチル-N',

30

40

50

N' - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミン、及びN, N - ジメチルアミノエチル - N', N' - ビス(2 - ヒドロキシプロピル)アミンが好ましい。

【0036】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法においては、分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物としては、原料の入手しやすさ及び触媒活性の点で、N' - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N, N' - トリメチル - ビス(2 - アミノエチル)エーテル、N, N - ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N' - トリメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N', N'', N'' - テトラメチルジエチレントリアミン、N - (2 - ヒドロキシプロピル) - N, N', N'', N'' - アミン、ビス(N, N - ジメチルアミノプロピル)イソプロパノールアミンが更に好ましい。

10

【0037】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミン、又は分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物をそれぞれ単独でポリウレタンフォームの製造に用いても、本発明の目的を達成できない。すなわち、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンのみを用いた場合、硬化性が不十分となり、硬質ポリウレタンフォーム製品を成形性良く得ることができない。また、分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物を単独で用いた場合、臭気問題や毒性、環境問題を引き起こす可能性がある。ところが驚くべきことに、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンと、分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物を併用すると、臭気問題や毒性、環境問題を引き起こすことなく硬質ポリウレタンフォーム製品を成形性良く得ることができる。

20

【0038】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、使用される他のポリオールとしては、例えば、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは、適宜混合して併用することもできる。

【0039】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミン等のアミン類、エタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類等の、少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキシドやプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドの付加反応により、例えば、Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985年版) Hanser Publishers社(ドイツ)p. 42 ~ 53に記載の方法によって製造されたものが挙げられる。

30

【0040】

ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸(主にアジピン酸)とグリコールやトリオールとの脱水縮合反応から得られるもの、更に岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版)日刊工業新聞社 p. 117に記載されているようなナイロン製造時の廃物、TMP、ペンタエリストールの廃物、フタル酸系ポリエステルの廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が挙げられる。

40

【0041】

ポリマーポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体例えばブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが挙げられる。

【0042】

難燃ポリオールとしては、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる含リンポリオール、エピクロルヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合し

50

て得られる含ハロゲンポリオール、フェノールポリオール等が挙げられる。

【0043】

これらポリオールの平均水酸基価は20～1000mg KOH/g程度のものが使用できるが、スプレー式の硬質フォームには100～800mg KOH/gのものが好適に使用される。

【0044】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法に使用されるポリイソシアネートは、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類等が挙げられる。これらのうち好ましくはMDIとその誘導体であり、これらは混合して使用しても差し支えない。

10

【0045】

TDIとその誘導体としては、2,4-TDIと2,6-TDIの混合物又はTDIの末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げるができる。MDIとその誘導体としては、MDIとその重合体のポリフェニルポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び/又は末端イソシアネート基をもつジフェニルメタンジイソシアネート誘導体を挙げるができる。

【0046】

これらポリイソシアネートとポリオールの混合割合としては、特に限定されるものではないが、イソシアネートインデックス(イソシアネート基/イソシアネート基と反応する活性水素基)で表すと、一般に60～400の範囲である。

20

【0047】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法においては、本発明を逸脱しない範囲で他の触媒を用いることができる。触媒としては、例えば、有機金属触媒、カルボン酸金属塩、第3級アミン類や第4級アンモニウム塩類等を挙げるができる。

【0048】

有機金属触媒としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、鉛、錫、水銀系以外の金属化合物が好ましく、具体的には、オクタン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、オクタン酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、オクタン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が好適なものとして挙げられる。鉛、錫、水銀などの重金属は毒性問題や環境問題を引き起こすため、使用量は少ない方が望ましい。

30

【0049】

カルボン酸金属塩としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が挙げられる。カルボン酸としては、特に限定するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、アジピン酸等の脂肪族モノ及びジカルボン酸類、安息香酸、フタル酸等の芳香族モノ及びジカルボン酸類等が挙げられる。また、カルボン酸塩を形成すべき金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属が好適な例として挙げられる。

40

【0050】

第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'',N''-ペンタメチル-(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N,N,N',N',N'-テトラメチルグアニジン、1,3,5-トリス(N,N-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチル

50

モルホリン、N - エチルモルホリン、ビス(2 - ジメチルアミノエチル)エーテル、1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が挙げられる。

【0051】

第4級アンモニウム塩類としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム2 - エチルヘキサ酸塩、2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム2 - エチルヘキサ酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類が挙げられる。

10

【0052】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法に用いられる発泡剤は水であるが、それ以外にフロン系化合物、低沸点炭化水素、炭酸ガス等の発泡剤を水と併用してもよい。

【0053】

フロン系化合物としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、ジクロロモノフルオロエタン(HFC - 141b)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン(HFC - 245fa)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン(HFC - 365mfc)等が挙げられるが、オゾン層破壊の問題から1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン(HFC - 245fa)、1, 1, 1, 3, 3 - ペン

20

【0054】

低沸点炭化水素としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、通常、沸点が0 ~ 70 の炭化水素が使用され、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン及びこれらの混合物が挙げられる。

【0055】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、必要であれば、整泡剤として界面活性剤を用いることができる。使用される界面活性剤としては、例えば、従来公知の有機シリコン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、有機シロキサン - ポリオキシアルキレン共重合体、シリコン - グリース共重合体等の非イオン系界面活性剤、又はこれらの混合物等が例示される。それらの使用量は、ポリオール100重量部に対して通常0.1 ~ 10重量部である。

30

【0056】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、必要であれば、架橋剤又は鎖延長剤を用いることができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等ポリアミン類を挙げることができる。

【0057】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、必要であれば、難燃剤を用いることができる。使用される難燃剤としては、例えば、リン酸とアルキレンオキシドとの付加反応によって得られるプロポキシル化リン酸、プロポキシル化ジブチルピロリン酸等の含リンポリオールの様な反応型難燃剤、トリクレジルホスフェート等の第3リン酸エステル類、トリス(2 - クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート等のハロゲン含有第3リン酸エステル類、ジプロモプロパノール、ジプロモネオペンチルグリコール、テトラプロモビスフェノールA等のハロゲン含有有機化合物類、酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム等の無機化合物等が挙げられる。その量は特に限定されるものではなく、要求される難燃性に依りて異なるが、通常ポリオール100重量部に対して4 ~ 20重量部である。

40

50

## 【 0 0 5 8 】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法においては、必要に応じて、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は、使用される添加剤の通常の使用範囲でよい。

## 【 0 0 5 9 】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、前記原料を混合した混合液を急激に混合、攪拌した後、適当な容器に注入して発泡成型する方法や、スプレー式の機器を用いた断熱建材の製造方法が挙げられる。混合、攪拌は一般的な攪拌機や専用のポリウレタン発泡機を使用して実施すれば良い。ポリウレタン発泡機としては高圧、低圧及びスプレー式の機器が使用できる。

10

## 【 0 0 6 0 】

硬質ポリウレタンフォーム製品としては、スプレー式の硬質フォームにて製造される断熱建材が好ましい。

## 【実施例】

## 【 0 0 6 1 】

以下、実施例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。各ヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミン類の水酸基価は、J I S - K 1 5 5 7 に準拠し測定した。

## 【 0 0 6 2 】

本発明で使用される各ヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンのごとく、原料化合物にアルキレンオキサイドを付加して得られる多価アルコール類は、分子量に分布がある複数の化合物の混合物となり、それらの化合物の単離及び同定が困難であるため、水酸基価を測定し、製品の平均分子量当たりの水酸基数を算出する手法が用いられる。水酸基価 ( m g K O H / g ) は、上記したとおり、下式により定義される。

20

## 【 0 0 6 3 】

水酸基価 = 分子中の O H 基数 ÷ 平均分子量 × 5 6 . 1 1 × 1 0 0 0 。

## 【 0 0 6 4 】

製造例 上記一般式 ( 1 ) で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンの製造例

以下の実施例で用いた上記一般式 ( 1 ) で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミンは、以下に示すとおりの方法を用い製造された。すなわち、1 0 0 0 m l の攪拌機付きオートクレーブ内に、直鎖以外に分岐鎖及び環状体も含むテトラエチレンペンタミン 3 7 5 g ( 東ソー ( 株 ) 社製 T E P A ) 、及び触媒 P d - C ( 5 % 担持 ) 1 . 3 g を仕込んだ。オートクレーブを密閉、水素置換後、攪拌下に 1 2 0 まで昇温した。続けてオートクレーブ内に圧力 3 M P a で水素を導入しつつ、3 7 % ホルマリン水溶液 4 8 0 g を 9 時間かけてポンプで供給した。1 時間熟成反応を行った後、冷却して反応液を取り出した。

30

## 【 0 0 6 5 】

蒸留装置を用いて反応液から水を留去後、減圧下に生成物である N - メチル化されたテトラエチレンペンタミン類 3 3 5 g を得た。この生成物をガスクロマトグラフ分析及び 1 H - N M R 分析した結果、テトラエチレンペンタミンの窒素原子に結合した水素基に対し 5 2 % がメチル基に変換していること ( すなわち、[ 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基 ] / [ 水素原子 ] = 5 2 / 4 8 ) 、及びトリメチル体とテトラメチル体が主体であると判明したが、組成については特定できなかった。このアミン化合物を化合物 A とした。

40

## 【 0 0 6 6 】

2 0 0 m l の攪拌機付きオートクレーブ内に、化合物 A 9 7 . 7 g を仕込み、密閉、窒素置換後、攪拌下に 1 2 0 まで昇温した。続けて 1 , 2 - プロピレンオキサイド 7 4 g を 4 時間かけてポンプで供給した。1 時間熟成反応を行った後、冷却して反応液を取り出し、6 0 / 2 0 m m g H g の条件下で 2 時間エバポレートし、ヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミン組成物 ( 1 ) ( 以下、ポリオール 1 と称する場合がある ) を 1

50

66 g 得た。その水酸基価は 395 mg KOH / g であった。

【0067】

実施例 1 ~ 実施例 3 及び比較例 1 ~ 比較例 5

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法として、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミン及び分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物を用いた例を実施例として、上記一般式(1)で示されるヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミン及び/又は分子内に活性水素基を1個以上含有する第三級アミン化合物を用いずに硬質ポリウレタンフォームを製造した例を比較例として、以下に示す。

【0068】

表1に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。

【0069】

【表1】

10

	重量部 (pbw)
アミン系ポリオール <sup>1)</sup>	0 ~ 40
スクロース系ポリオール <sup>2)</sup>	60 ~ 90
ポリオール 1 <sup>3)</sup>	0 ~ 20
水	5
鉛触媒 <sup>4)</sup>	0 ~ 0.3
触媒 1 <sup>5)</sup>	0 ~ 1.2
触媒 2 <sup>6)</sup>	0 ~ 2
触媒 3 <sup>7)</sup>	0 ~ 2
シリコン整泡剤 <sup>8)</sup>	1.5
難燃剤 <sup>9)</sup>	20
イソシアネート <sup>10)</sup>	INDEX = 110 <sup>11)</sup>

20

30

- 1) アミン系ポリオール (旭硝子社製 EXCENOL 450ED)
- 2) スクロース系ポリオール (武田薬品工業社製 SG360)
- 3) 製造例で得られたヒドロキシアルキル化ポリアルキレンポリアミン組成物 (1)
- 4) オクタン酸鉛、鉛 20% 液 (日本化学産業社製)
- 5) トリエチレンジアミン 33.3% エチレングリコール溶液 (東ソー(株)社製 TEDA-L33E)
- 6) N' - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N, N' - トリメチル - ビス (2 - アミノエチル) エーテル (合成品)
- 7) N, N, N' - トリメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン (東ソー(株)社製 TOYOCAT-RX5)
- 8) 東レダウシリコン社製 L5420
- 9) トリス(クロロプロピル)リン酸 (大八化学社製 TMCPP)
- 10) ポリメリックMDI (日本ポリウレタン社製 MR200)

40

50

11) INDEX = (NCO基モル数 / OH基モル数) × 100。

【0070】

表1に示す配合の各プレミックスA 55gを300mlポリエチレンカップに取り、8に温度調整した。別容器で8に温度調整したイソシアネート液を、イソシアネートインデックス [= イソシアネート基 / OH基 (モル比) × 100 ] が110となる量、プレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6000rpmで4秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を23に温度調節した2リットルのポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に成型フォームのコア密度を測定した。結果を表2にあわせて示す。

【0071】

## 【表 2】

	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	1	2	3	4	5	5
<u>添加量 (p b w)</u>									
アミン系ポリオール	30	30	30	10	40	40	40	40	40
スークロース系ポリオール	90	60	60	80	90	90	60	60	60
ポリオール 1	10	10	10	20	10				
鉛触媒							0.3		
触媒 1	2	3	4	5	6	6	5	12	12
触媒 2		2							
触媒 3	2		2			2			
<u>反応性 (秒)</u>									
クリームタイム	12	6.9	7.3	9.5	12	11	9.5	10	10
ゲルタイム	25	14	14	21	25	25	14	14	14
ライズタイム	35	21	20	40	34	34	18	21	21
<u>フォーム物性</u>									
コア密度 (kg/m <sup>3</sup> )	29	27	26	30	30	31	41	24	24

なお、各測定項目の測定方法は以下のとおりである。

## 【 0 0 7 2 】

## ( 1 ) 測定項目

クリームタイム：発泡開始時間、フォームが上昇開始する時間を目視にて測定

ゲルタイム：反応が進行し液状物質より、樹脂状物質に変わる時間を測定

ライズタイム：フォームの上昇が停止する時間を目視にて測定。同一のゲルタイムにおいてはライズタイムが短いほど、硬化性に優れるといえる。

## 【 0 0 7 3 】

コア密度：フォームのコア部分を 1 0 c m × 1 0 c m × 6 c m 寸法にカットしその重量を測定し、コア密度を算出した。

## 【 0 0 7 4 】

表 2 から明らかなおりとおり、実施例 1 はポリオールとして上記一般式 ( 1 ) で示されるヒドロキシル化ポリアルキレンポリアミンを用い、触媒として分子内に活性水素基を 1 個以上含有する第三級アミン化合物とトリエチレンジアミンを用いた例であるが、触媒を用いない比較例 1 に比べ、硬化性に優れる。また触媒としてトリエチレンジアミンのみを用いた比較例 2 に比べて、揮発性アミン触媒の使用量を削減できる。比較例 3 は汎用のアミン系ポリオールを用いた例であるが、実施例 1 に比べ揮発性アミン触媒の使用量が多くなる。

## 【 0 0 7 5 】

また、実施例 2 及び実施例 3 はポリオールとして上記一般式 ( 1 ) で示されるヒドロキシル化ポリアルキレンポリアミンと汎用のアミン系ポリオールを用い、触媒として分子内に活性水素基を 1 個以上含有する第三級アミン化合物とトリエチレンジアミンを用いて反応性を高めた例であるが、比較例 4 で使用されている有害な鉛触媒を削減できる。また鉛触媒を用いない比較例 5 に比べ、揮発性アミン触媒の使用量を大幅に削減できる。

10

20