

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4147637号
(P4147637)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008.9.10)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int. Cl. F I
C08G 18/18 (2006.01) C08G 18/18
C08G 101/00 (2006.01) C08G 101:00

請求項の数 4 (全 12 頁)

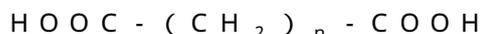
(21) 出願番号	特願平10-266135	(73) 特許権者	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成10年9月21日(1998.9.21)		山口県周南市開成町4560番地
(65) 公開番号	特開2000-95831(P2000-95831A)	(72) 発明者	米谷 博行
(43) 公開日	平成12年4月4日(2000.4.4)		山口県新南陽市河内町5-13
審査請求日	平成17年8月1日(2005.8.1)	(72) 発明者	玉野 豊
			山口県徳山市大字四熊井谷216番地
		(72) 発明者	石田 政喜
			山口県下松市東豊井896-7
		審査官	武貞 亜弓
		(56) 参考文献	特開昭60-058418(JP, A)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	C08G 18/00- 18/87

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン製造用の触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第3級アミンと下記一般式



(式中、nは2以上14以下の値を有する整数である)

で示される飽和ジカルボン酸との混合物からなり、第3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合比率が、該混合物の水溶液のpHが7.0以上となる割合であるポリウレタン製造用の触媒。

【請求項2】

第3級アミンが、トリエチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、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,N-ヘキサメチルトリエチレントリアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1,2-ジメチルイミダゾール、及びこれらの混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

飽和ジカルボン酸が、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、及びこれらの混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の触媒。

【請求項4】

ポリオールと有機ポリイソシアネートとを、触媒及び必要に応じて発泡剤、界面活性剤、架橋剤等の存在下で反応させてポリウレタンを製造する方法において、請求項1乃至請求

10

20

項3のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリウレタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオールとポリイソシアネートを、触媒及び必要に応じて発泡剤、整泡剤、架橋剤等の存在下に反応させ、ポリウレタンを製造するための触媒及びそれを用いたポリウレタンの製造方法に関する。さらに詳しくは、第3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合物からなる触媒、及びそれを使用することを特徴とするポリウレタンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタンはポリイソシアネートと有機ポリオールを触媒及び必要に応じて発泡剤、界面活性剤、必要ならば架橋剤の存在下に反応させて製造される。従来このポリウレタン反応の触媒として数多くの有機錫化合物や第3級アミン化合物が知られており、単独又は数種の化合物を混合する事により工業的にも多用されている。

【0003】

近年ポリウレタン工業の著しい発展により、ポリウレタンが大型化し、かつその形状が複雑になってきている。一方ポリウレタンの生産性を高めるために、モールドよりポリウレタンを脱型するまでの時間をできるだけ短縮する事が要求されている。こうした要求に対し、原料ポリオールとして3級アミン骨格を持つ反応性の高いアミンポリオールや一級のOH基を末端に持つ反応性の高い変性ポリオールが用いられている。また有機ポリイソシアネートとしてトルエンジイソシアネート系より反応性の高いジフェニル4,4'-ジイソシアネート系に変えたり、その混合割合を増やす等して反応性を高め、脱型時間を短縮する方法がとられている。この様な反応性の高い原料系に対し、従来のポリウレタン反応触媒である有機錫化合物や第3級アミン化合物を用いると様々な不都合が生じる。例えば反応性の高い原料系で従来の触媒を使用した場合、原料の有機ポリイソシアネートとポリオールを混合すると直ちに重合反応が始まったり、液粘度の上昇が起こったりする。この結果混合液の流動性が悪くなり、大型モールドの隅々まで混合液が流れないとか、ポリウレタン原液の流動性が悪く、複雑なモールドでは充填されない欠肉部分が生じ易くなる。さらにはモールドのふた締めが間に合わなかったり、生成したポリウレタンにクラックや割れが生じ易くなる。これらの問題を解決するために触媒活性の弱い触媒を使用すると、反応が遅くなりポリウレタンの脱型時間が長くなるため生産性が高められない。この様な不都合を解消し、生産性を高めるためにポリウレタン反応触媒として初期活性が弱く、発泡反応の進行と共に活性の増大するいわゆる遅延性触媒の開発が望まれている。

【0004】

このような性質を持つ遅延性触媒として、特開昭54-130697号公報や特公昭57-56491号公報に記載の第3級アミン化合物の有機カルボン酸塩がある。該第3級アミン化合物の有機カルボン酸塩はポリウレタン形成反応の初期においてアミノ基の全部または一部が有機カルボン酸でブロックされているため、本来の触媒活性を示さない。しかし、フォーム形成反応が進行すると、反応温度が上昇し、第3級アミン塩が熱解離するため、第3級アミン本来の触媒活性が発現される。このような遅延性触媒に用いられる有機カルボン酸としては通常ギ酸、シアノ酢酸、2-エチルヘキサン酸等が使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの公知の遅延性触媒は配合のベースとなる第3級アミン化合物の初期活性を抑制するために多量の有機カルボン酸を含んでいる。このためpHが低く、触媒の貯蔵槽や反応機械の材質を腐食し易いという重大な欠点があり、腐食性のない遅延性触媒を望む声が高まっていた。

【0006】

上記欠点を解消するため、第3級アミンに添加する有機カルボン酸の配合量を少なくする

10

20

30

40

50

ことにより触媒のpHを高めてその腐食性を低くしようとした場合、アミンに対する酸のブロックが不十分なために目的とする遅延性を発現し難いという問題が生じる。また特開平7-233234号公報にはヒドロキシル官能基を有するカルボン酸、例えば、クエン酸やリンゴ酸と、第3級アミンとの塩が腐食性の少ない遅延性触媒として例示されているが、実際には腐食性は十分に改良されていない。

【0007】

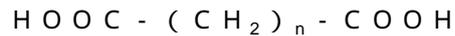
【課題を解決するための手段】

本発明者らは前期事情に鑑み、有効な遅延性を持つポリウレタン反応触媒について鋭意検討した結果、第3級アミン化合物の飽和ジカルボン酸塩が、極めて腐食性が低くかつ有効な遅延性を示す事を見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0008】

即ち、本発明は第3級アミンと下記一般式



(式中、nは2以上14以下の値を有する整数である)

で示される飽和ジカルボン酸との混合物からなるポリウレタン製造用の触媒である。本発明の触媒は、極めて腐食性が低くかつ高い遅延性を有するものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明に用いられる飽和ジカルボン酸は上記一般式で示され、具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジオイック酸、デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカジカルボキシリック酸、1,12-ドデカンジカルボキシリック酸、ヘキサデカンジオイック酸等が例示されるが、それらの中でもアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸が好ましい。上記飽和ジカルボン酸は単独で用いることはもちろん、2種以上を混合して用いても差支えない。上記一般式においてnが0であるシュウ酸、及びnが1であるマロン酸を3級アミンに添加した触媒は酸の添加量に関わらず、腐食性は非常に高い。

20

【0010】

本発明に用いられる3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合物は固体であることが多いため、溶媒に溶解して液体の形で用いることが望ましい。溶媒は特に限定されるものではないが、例えば、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、さらには高分子量ポリオール等が挙げられ、それらの中でも好ましくは、水、エチレングリコール及びジエチレングリコールである。溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、触媒の重量比率が10~80%になるように適宜調節されることが望ましい。

30

【0011】

本発明に用いられる第3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合比率は重要であり、3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合物の水溶液のpHが7.0以上になるように混合比率が調節されなければならない。混合物の水溶液のpHが7.0未満になると腐食性が非常に高くなり、触媒の貯蔵槽や反応機械の材質を腐食し易くなってしまう。混合物の水溶液のpHの上限に特に規定はないが、混合する飽和ジカルボン酸の量が少なすぎる場合は、酸によるブロックの割合が少なくなり、遅延効果を十分に発現しなくなる。ポリウレタン処方における反応性及び反応プロファイルを所望のものに調整するために3級アミンに混合する飽和ジカルボン酸の使用量は混合物の水溶液のpHが7.0以上になるように、適宜調整すればよい。

40

【0012】

本発明に用いられる飽和ジカルボン酸との混合物を形成する際に用いる第3級アミンは、ウレタン反応に触媒として通常用いられる第3級アミンであればいずれでもかまわない。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-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N,N-ペンタメチル-(3-アミノプロピル)エチレン

50

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 - テトラメチルグアニジン、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 - メチル - N - (2 - ジメチルアミノエチル)ピペラジン、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。

【0013】

これらの内、特に好ましいものはトリエチレンジアミン、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、N, N, N, N - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N, N - テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、1, 2 - ジメチルイミダゾールである。

10

【0014】

本発明の触媒は、例えば、ポリオールと有機ポリイソシアネートとを、触媒及び必要に応じて発泡剤、界面活性剤、架橋剤等の存在下で反応させてポリウレタンを製造する方法において使用される。

【0015】

本発明の触媒を前記ポリウレタンの製造に用いると、優れた遅延効果と、低腐食性を示す。その使用量は、使用されるポリオールを100部としたとき、通常0.01 ~ 10部であるが好ましくは0.05 ~ 5部である。また、本発明の触媒は、第3級アミンと飽和ジカルボン酸を別々にポリオールプレミックス中へ添加してプレミックス中で触媒化して使用することも可能である。

20

【0016】

本発明の製造法には、第3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合物以外に他の触媒も併用して用いることができる。他の触媒としては、従来公知の第3級アミン類や第4級アンモニウム塩類を挙げることができる。

【0017】

他の第3級アミン類としては従来公知のものであればよく、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 - 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 - メチル - N - (2 - ジメチルアミノエチル)ピペラジン、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。その使用比率は特に限定されるものではないが、本発明の第3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合物1.0重量部に対して、各種第3級アミンが0 ~ 3.0重量部であることが望ましい。

30

40

【0018】

本発明の製造法では、第3級アミンの飽和ジカルボン酸塩と有機金属触媒が併用されても良い。有機金属触媒としては、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

50

これらのうち好ましい化合物としては有機錫触媒であり、更に好ましくはスタナスジオクトエート、ジブチル錫ジラレートである。本発明において有機金属触媒を使用する場合は、その使用量は、ポリオールを100重量部としたとき、通常0.01~5.0重量部であり、更に好ましくは0.05~3.0重量部である。例えば、有機金属触媒の使用量が、0.05重量部以下であるとポリウレタンにクラックを生じ易く、3.0重量部以上であるとポリウレタンは収縮する。

【0019】

本発明における遅延性触媒は軟質スラブフォーム、軟質モールドフォーム、半硬質フォーム、インテグラルスキンフォーム、硬質フォーム、及びポリウレタンエラストマーのいずれの用途にも使用することができる。

10

【0020】

本発明の製造法に使用されるポリオールとしては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、さら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使用できる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用することもできる。

【0021】

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、エチレンジアミンのようなアミン類、エタノールアミンおよびジエタノールアミン等のようなアルカノールアミン類等のような少なくとも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、Polyurethane Handbook (Gunter Oertel 著) 第42~53頁に記載の方法により製造することができる。特に好ましいものとしては、グリセリンを出発原料とした分子量が3000~12000程度のものである。

20

【0022】

ポリエステルポリオールとしては例えばポリウレタン樹脂ハンドブック(岩田敬治著) 117頁に記載されているように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。

30

【0023】

ポリマーポリオールとしては、例えば、該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、例えばPolyurethane Handbook (Gunter Oertel 著) 第75~76頁に記載の重合体ポリオールが挙げられる。ポリマーポリオールとして特に好ましいものは、分子量が5000~12000程度のものである。

【0024】

本発明に使用されるポリイソシアネートは、公知の有機ポリイソシアネートであればよく、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、4,4'-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、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート及びこれらの混合体が挙げられる。TDIとその誘導体としては、2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートの混合物又はTDIの末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げる事ができる。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物、及び/また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事ができる。軟質フォームの製造において、特に好ましいのはTDIとMDIの混合物であり、半硬質フォーム、インテグラルスキンフォーム、硬質フォームの製造において好ましいのはMDIである。

40

50

【0025】

本発明のイソシアネートインデックスは、特に限定されるものではないが、一般に軟質フォーム、半硬質フォーム及びインテグラルスキンフォームの製造では一般に70～130の範囲であり、硬質フォーム及びウレタンエラストマーの製造においては一般に70～250の範囲である。

【0026】

本発明において必要であれば、発泡剤を用いることができる。使用される発泡剤としては、水及び/又はハロゲン化炭化水素が使用できる。ハロゲン化炭化水素としては、公知のハロゲン化メタン類やハロゲン化エタン類、例えば、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロトリフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン等が使用できる。特に好ましい発泡剤は、水であり、その使用量は目的とするフォームの密度により変わり得るが、通常ポリオール100重量部に対して2重量部以上であり、更に好ましくは3.0～8.0重量部である。

10

【0027】

本発明において必要であれば、整泡剤を用いることができる。本発明において使用される整泡剤としては、従来公知の有機シリコン系界面活性剤であり、その使用量は、ポリオール100重量部に対して通常0.1～10重量部である。

【0028】

本発明において、必要であれば架橋剤又は鎖延長剤を添加することができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、低分子量の多価アルコール、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、低分子量のアミンポリオール、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等又はポリアミン、例えば、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を挙げることができる。これらの内、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好ましい。

20

【0029】

また必要に応じて、着色剤、難燃剤、老化防止剤その他公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は公知の形式と手順を逸脱しないならば通常使用される範囲で十分使用することができる。

【0030】

【発明の効果】

本発明の遅延性触媒は初期活性が弱いため、原料ポリオールと有機イソシアネートが混合されてから、フォームの形成反応が開始されるまでの時間が延長できる。その結果、大型モールドの隅々まで原料液を十分流しうる等混合液の操作性や液流れ性等が改善できる。

30

【0031】

また本発明の触媒はフォームの形成反応が進み、反応温度が上昇すると、触媒活性が発現される。この結果、触媒活性は著しく増大し、ウレタン反応により形成された泡を複雑なモールドの中へ欠肉することなく流動させる。またフォームの硬化速度を短縮するため、ポリウレタンの脱型時間が短縮され、生産性の大幅な向上に役立つ。

【0032】

さらに本発明の遅延性触媒は、金属材料に対する腐食性が著しく小さいため、触媒貯槽や発泡装置等のポリウレタン製造設備を侵すことがなく、生産性向上に役立つ。

40

【0033】

【実施例】

以下、実施例、比較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。

【0034】

本発明の触媒と従来の遅延性触媒の腐食度を比較した例を示す。

【0035】

実施例1～実施例5、比較例1～比較例7

表1に示す各種有機酸とトリエチレンジアミン(東ソー社品:TEDA)をそれぞれ所定

50

の割合で混合し、純水で希釈して、トリエチレンジアミンと各種有機酸との混合物の割合が10wt%になるように水溶液を調整した。

【0036】

塩酸にて洗浄し錆を落とした鉄釘を数本ずつ(約11g)用意し、あらかじめ重量を精秤した後、各種水溶液サンプル中に鉄釘を浸し、室温にて放置した。4週間後に鉄釘を取り出し、錆を洗浄除去した後に重量を測定し、重量減少を計算して腐食度を評価した。結果を表1にあわせて示す。

【0037】

【表1】

有機酸	第3級アミン	アミン/有機酸 (mol/mol)	重量変化 (%)	サンプル液の pH (25°C)	
実施例 1	アジピン酸	トリエチレンジアミン	1.00/1.00	-3.61	3.8
実施例 2	アジピン酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.48	0	7.3
実施例 3	スベリン酸	トリエチレンジアミン	1.00/1.00	-3.14	4.1
実施例 4	スベリン酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.48	0	7.4
実施例 5	セバシン酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.40	0	8.1
比較例 1	シユウ酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.48	-2.69	7.2
比較例 2	マロン酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.48	-2.12	7.2
比較例 3	ギ酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.98	-0.79	7.3
比較例 4	酢酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.98	-0.47	7.2
比較例 5	2-エチル ヘキサン酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.98	-0.14	7.4
比較例 6	クエン酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.33	-2.19	7.2
比較例 7	リンゴ酸	トリエチレンジアミン	1.00/0.48	-3.00	7.3

【0038】

実施例 1、実施例 3 ではサンプル液の pH は 7.0 未満であり、重量変化はいずれも大きく腐食性が高いことがわかる。これに対し実施例 2、実施例 4、実施例 5 の場合、サンプル液の pH は 7.0 以上であり重量変化は全く見られず腐食性が非常に低いことが判る。

【0039】

これに対し、比較例 1、比較例 2 に示したシュウ酸、マロン酸の場合は、サンプル液の pH はいずれも 7.0 以上であるにもかかわらず、重量減少が大きく腐食性が高いことがわかる。

【0040】

また、従来の遅延性触媒に用いられていたギ酸、酢酸、2-エチルヘキサン酸、クエン酸、リンゴ酸についても、サンプル液の pH はいずれも 7.0 以上であるにもかかわらず、重量減少が大きく腐食性が高いことが比較例 3～比較例 7 により示された。ギ酸、酢酸、2-エチルヘキサン酸を用いた遅延性触媒の場合、酸の添加量を減少させる、即ち、サンプル液の pH が 7.0 以上になるようにすると遅延効果が十分に発現しなくなるのは前述した通りである。

【0041】

次に本発明の触媒と従来の遅延性触媒を軟質ポリウレタンフォーム製品及び硬質ウレタンフォーム製品の製造に用いた例を示す。

【0042】

実施例 6

攪拌器を備えた 500 ml のガラス製丸底フラスコに所定量のトリエチレンジアミン（東ソー社品：TEDA）及びアジピン酸と有機溶剤としてエチレングリコールをとり、70 に加熱しながら窒素雰囲気下にて攪拌混合した。完全に溶解するまで混合攪拌を行い、トリエチレンジアミンと有機カルボン酸からなる液状の触媒を合成した（触媒記号 T-AD）。

【0043】

実施例 7

有機カルボン酸としてスベリン酸を加えた他は実施例 6 と全く同一の手法でトリエチレンジアミンと有機カルボン酸塩からなる液状の触媒を合成した（触媒記号 T-SB）。

【0044】

実施例 8

有機カルボン酸としてセバシン酸を加えた他は実施例 6 と全く同一の手法でトリエチレンジアミンと有機カルボン酸塩からなる液状の触媒を合成した（触媒記号 T-CB）。

【0045】

比較例 8

攪拌器を備えた 500 ml のガラス製丸底フラスコに所定量のトリエチレンジアミンと有機溶剤としてエチレングリコールをとり、50 に加熱しながら窒素雰囲気下にて攪拌混合した。完全に溶解するまで混合攪拌を行った後、丸底フラスコを冷却しながら滴下ポートより所定量の 95%ギ酸及び 2-エチルヘキサンを滴下してトリエチレンジアミンとこれら有機カルボン酸からなる液状の触媒を合成した（触媒記号 T-F）。

【0046】

比較例 9

有機カルボン酸としてクエン酸を加えた他は比較例 8 と全く同一の手法でトリエチレンジアミンと有機カルボン酸塩からなる液状の触媒を合成した（触媒記号 T-K）。

【0047】

比較例 10

有機カルボン酸としてリンゴ酸を加えた他は比較例 8 と全く同一の手法でトリエチレンジアミンと有機カルボン酸塩からなる液状の触媒を合成した（触媒記号 T-R）。

【0048】

比較例 11

攪拌器を備えた 500 ml のガラス製丸底フラスコに所定量のトリエチレンジアミン（東

10

20

30

40

50

ソー社品：T E D A) と有機溶剤としてエチレングリコールをとり、50 に加熱しながら窒素雰囲気下にて攪拌混合して液状のトリエチレンジアミン溶液を得た（触媒記号 L - T) 。

【0049】

調製した触媒の組成、触媒記号を表2にあわせて示す。

【0050】

【表2】

触媒記号	実施例6	実施例7	実施例8	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
トリエチレンジアミン	T-A D 21.6	T-S B 21.0	T-C B 21.3	T-F 31.5	T-K 28.0	T-R 28.0	L-T 33.3
アジピン酸	13.9						
スベリン酸		16.2					
セバシン酸			15.2				
95%ギ酸				9.1			
2-エチルヘキサノ酸				13.5			
クエン酸					16.1		
リンゴ酸						16.1	
エチレングリコール	64.5	62.8	63.5	45.9	55.9	55.9	66.6

10

20

30

40

50

【0051】

実施例9～実施例11、比較例12～比較例15

実施例6～実施例8及び比較例6～比較例11で調整した触媒を用いて表2に示すポリオールとポリイソシアネートの配合（イソシアネートインデックス＝105）により、発泡剤、整泡剤を表3に示すように用いて軟質ポリウレタンフォームの調製を行った。軟質ポリウレタンフォームの反応性（クリームタイム、ゲルタイム、ライズタイム）、遅延効果（触媒としてL-Tを用いた場合を基準として、各触媒の使用でクリームタイムが延長される秒数）、フォーム成型物の物性（密度、通気性）を測定および評価した。その評価結果を表3にあわせて示す。

【0052】

【表3】

	実施例9	実施例10	実施例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
フォーミュレーション							
(重量部)							
ポリオールA ¹⁾	60	60	60	60	60	60	60
ポリオールB ²⁾	40	40	40	40	40	40	40
ジエタノールアミン ³⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
トリエタノールアミン ⁴⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TM80 ⁵⁾	46.9	46.9	46.9	46.9	46.9	46.9	46.9
T-AD	2.05	—	—	—	—	—	—
T-SB	—	2.13	—	—	—	—	—
T-CB	—	0.45	1.86	—	—	—	—
T-F	—	—	—	1.24	—	—	—
T-K	—	—	—	—	1.60	—	—
T-R	—	—	—	—	—	1.80	—
T-L	—	—	—	—	—	—	0.83
水	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20
整泡剤A ⁶⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
整泡剤B ⁷⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX ⁸⁾	105	105	105	105	105	105	105
反応性(秒)							
クリームタイム	16.4	16.6	15.2	13.2	15.0	13.2	11.8
ゲルタイム	60	60	60	60	61	60	60
ライズタイム	86	82	82	82	77	81	83
遅延効果(秒)	4.6	4.8	3.4	1.4	3.2	1.4	—
フォーム物性							
コア密度(Kg/m ³)	41.8	42.3	42.4	41.5	41.1	41.7	42.0
通気性	良	良	良	良	悪	悪	並

1) 三洋化成社ポリエーテルポリオール(OH価＝30mgKOH/g)

2) 三洋化成社ポリマーポリオール(OH価＝27.5mgKOH/g)

3) 架橋剤

4) 架橋剤

5) T-80(日本ポリウレタン社製TDI)とMR-200(日本ポリウレタン社製クルードMDI)

6) トーレスシリコン社製シリコン系界面活性剤

7) 日本ユニカー社製シリコン系界面活性剤

8) イソシアネート基/OH基(モル比)×100

【0053】

表3より、本発明で使用される遅延性触媒は、通常酸でブロックしていない触媒より初期反応(クリームタイム)を遅延することが可能となった。また、従来用いられているギ酸でアミンをブロックした触媒よりも更に遅延効果を発現することがわかった。本発明の触媒は、金属材料の腐食を殆ど起こさず、低密度で、通気性が高いフォームの製造が可能とするものであった。これに対し、ヒドロキシ官能基を有するクエン酸、リンゴ酸では、

10

20

30

40

50

遅延効果は発現するものの、通気性が悪く、フォーム物性が良くなかった。

【0054】

次に3級アミンとしてペンタメチルジエチレントリアミンを用いた場合の遅延性触媒について評価した例を示した。

【0055】

実施例12

攪拌器を備えた500mlのガラス製丸底フラスコに所定量のペンタメチルジエチレントリアミン(東ソー社品:TOYOCA-T-DT)及びアジピン酸と有機溶剤としてエチレングリコールをとり、50に加熱しながら窒素雰囲気下にて攪拌混合した。完全に溶解するまで混合攪拌を行い、ペンタメチルジエチレントリアミンと有機カルボン酸からなる液状の触媒を合成した(触媒記号DT-AD)。

10

【0056】

実施例13

有機カルボン酸としてスベリン酸を加えた他は実施例12と全く同一の手法でペンタメチルジエチレントリアミンと有機カルボン酸塩からなる液状の触媒を合成した(触媒記号DT-SB)。

【0057】

実施例14

有機カルボン酸としてセバシン酸を加えた他は実施例12と全く同一の手法でペンタメチルジエチレントリアミンと有機カルボン酸塩からなる液状の触媒を合成した(触媒記号DT-CB)。

20

【0058】

比較例16

攪拌器を備えた500mlのガラス製丸底フラスコに所定量のペンタメチルジエチレントリアミンと有機溶剤としてエチレングリコールをとり、50に加熱しながら窒素雰囲気下にて攪拌混合した。完全に溶解するまで混合攪拌を行った後、丸底フラスコを冷却しながら滴下ポートより所定量の95%ギ酸滴下してペンタメチルジエチレントリアミンの有機カルボン酸からなる液状の触媒を合成した(触媒記号T-F)。

【0059】

比較例17

攪拌器を備えた500mlのガラス製丸底フラスコに所定量のペンタメチルジエチレントリアミンと有機溶剤としてエチレングリコールをとり、50に加熱しながら窒素雰囲気下にて攪拌混合して液状のペンタメチルジエチレントリアミン溶液を得た(触媒記号L-DT)。

30

【0060】

調製した触媒の組成、触媒記号を表4にあわせて示す。

【0061】

【表4】

	実施例12	実施例13	実施例14	比較例16	比較例17
触媒記号	DT-AD	DT-SB	DT-CB	DT-F	L-DT
ペンタメチル ジエチレントリアミン	35.3	33.4	31.7	50.5	50.0
アジピン酸	14.7				
スベリン酸		16.6			
セバシン酸			18.3		
95%ギ酸				20.8	
エチレングリコール	50.0	50.0	50.0	28.7	50.0

40

【0062】

50

実施例 15 ~ 実施例 17、比較例 18 ~ 比較例 19

実施例 12 ~ 実施例 14 及び比較例 17 ~ 比較例 18 で調製した触媒を用いて表 5 に示すポリオールとポリイソシアネートの配合 (イソシアネートインデックス = 110) により、発泡剤、整泡剤を表 4 に示すように用いて硬質ポリウレタンフォームの調整を行った。硬質ポリウレタンフォームの反応性 (クリームタイム、ゲルタイム、ライズタイム)、遅延効果 (触媒として L-DT を用いた場合を基準として、各触媒の使用でクリームタイムが延長される秒数)、硬化速度 (発泡後 3 分におけるショアー C 硬度) 及びフォーム密度を測定および評価した。その評価結果を表 5 にあわせて示す。

【0063】

【表 5】

	実施例15	実施例16	実施例17	比較例18	比較例19
<u>フォーミュレーション</u>					
<u>(重量部)</u>					
ポリオールA ¹⁾	60	60	60	60	60
ポリオールB ²⁾	30	30	30	30	30
ポリオールC ³⁾	10	10	10	10	10
HCFE-141b	29	29	29	29	29
MR-200 ⁴⁾	46.9	46.9	46.9	46.9	46.9
DT-AD	2.00	-	-	-	-
DT-SB	-	2.00	-	-	-
DT-CB	-	-	2.00	-	-
TOYOCAT-TE	0.90	1.10	1.15	1.00	1.00
DT-F	-	-	-	1.41	-
DT-L	-	-	-	-	0.50
水	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
整泡剤 ⁵⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX ⁶⁾	110	110	110	110	110
<u>反応性 (秒)</u>					
クリームタイム	9.1	9.4	9.4	7.6	7.6
ゲルタイム	50	50	50	50	50
タックフリータイム	55	60	63	53	54
ライズタイム	84	82	85	77	83
遅延効果 (秒)	1.5	1.8	1.8	0.0	-
<u>硬化速度</u>					
ショアー C 硬度	47	46	45	45	30
<u>フォーム物性</u>					
コア密度 (Kg/m ³)	22.5	21.8	22.1	21.9	22.5

1) 三井東圧社ポリエステルポリオール (OH価=400mgKOH/g)

2) 武田薬品工業社アミンポリオール (OH価=472mgKOH/g)

3) 東邦理化学社ポリエステルポリオール (OH価=327mgKOH/g)

4) 日本ポリウレタン社 クルードMDI

5) 日本ユニカー社製シリコン系界面活性剤

6) イソシアネート基/OH基 (モル比) ×100

10

20

30

40

50