



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103351457 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201310273078. 6

代理人 沈雪

(22) 申请日 2005. 11. 01

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

319484/04 2004. 11. 02 JP

050363/05 2005. 02. 25 JP

C08G 18/66 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 18/32 (2006. 01)

C08G 18/18 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200580037252. 0 2005. 11. 01

(71) 申请人 东曹株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 增田隆洋 玉野丰

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

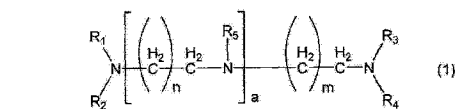
权利要求书4页 说明书25页

(54) 发明名称

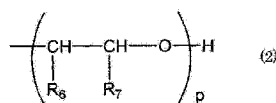
羟烷基化聚亚烷基多胺组合物、其制造方法以及使用该组合物的聚氨酯树脂的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种新型羟烷基化聚亚烷基多胺组合物及其廉价的制造方法。本发明使用羟烷基化聚亚烷基多胺组合物来制造聚氨酯树脂，所述羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的特征是，含有2种以上的下述通式(1)表示的羟烷基化聚亚烷基多胺，[式中，R₁~R₅各自独立地表示碳原子数1~3的烷基、或下述通式(2)表示的取代基(式中，R₆、R₇各自独立地表示氢原子、或碳原子数1~4的烷基，p表示1~3的整数)，R₅可以和R₁、R₂、R₃或R₄任意结合而形成环，其中，R₁~R₅中的至少一个表示上述通式(2)表示的取代基，但R₁~R₅不能全部都为上述通式(2)表示的取代基，n、m各自独立，表示1~5的整数，a表示1~6的整

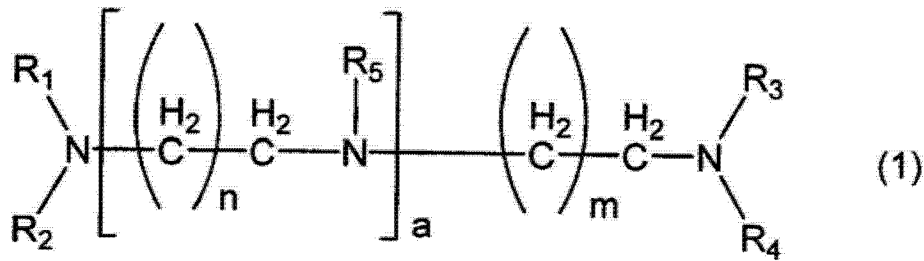


数]。



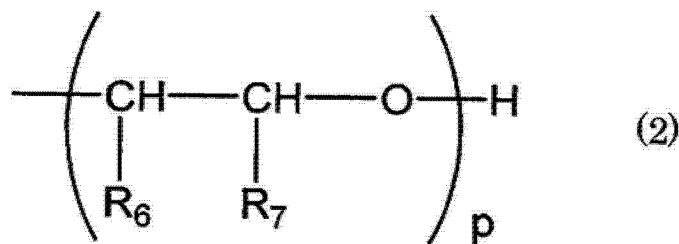
1. 一种羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,其中,含有2种以上的下述通式(1)表示的羟烷基化聚亚烷基多胺,

[化学式1]



[式中, $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示碳原子数 1~3 的烷基、或下述通式(2):

[化学式2]



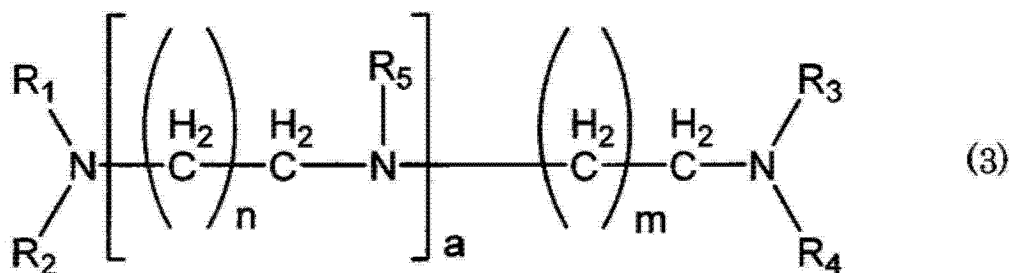
(式中, R_6, R_7 各自独立地表示氢原子、或碳原子数 1~4 的烷基, p 表示 1~3 的整数) 表示的取代基, R_5 可以和 R_1, R_2, R_3 或 R_4 任意结合而形成环, 其中, $R_1 \sim R_5$ 中的至少一个表示上述通式(2)表示的取代基, 但 $R_1 \sim R_5$ 不能全部都为上述通式(2)表示的取代基, n, m 各自独立, 表示 1~5 的整数, a 表示 1~6 的整数],

并且,在上述通式(1)中, $R_1 \sim R_5$ 中的碳原子数 1~3 的烷基和通式(2)表示的取代基的比例为 [碳原子数 1~3 的烷基]/[通式(2)表示的取代基]=70/30~30/70(摩尔比)的范围。

2. 权利要求1所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,其中,羟值为 20~800 的范围。

3. 一种N-烷基化聚亚烷基多胺组合物,其中,含有2种以上的下述通式(3)表示的N-烷基化聚亚烷基多胺,

[化学式3]

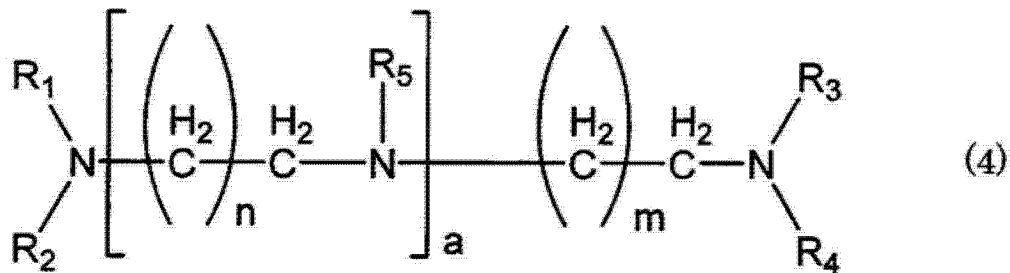


(式中, $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数 1~3 的烷基, 当 R_5 为碳原子数 1~3 的烷基时, R_5 可以和 R_1, R_2, R_3 或 R_4 任意结合而形成环, 其中, $R_1 \sim R_5$ 中的至少一个表示氢原子, n, m 各自独立, 表示 1~5 的整数, a 表示 1~6 的整数),

并且,在通式(3)中, $R_1 \sim R_5$ 中的碳原子数 1~3 的烷基和氢原子的比例为 [碳原子数 1~3 的烷基]/[氢原子]=70/30~30/70(摩尔比)的范围。

4. 权利要求 3 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 通过改变通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺和碳原子数 1 ~ 3 的烷基化剂的摩尔比并使之反应, 使所述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺部分地 N- 烷基化, 得到 2 种以上的 N- 烷基化聚亚烷基多胺,

[化学式 4]



(式中, $R_1 \sim R_4$ 表示氢原子, R_5 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 当 R_5 为碳原子数 1 ~ 3 的烷基时, R_5 可以和 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 任意结合而形成环, n 、 m 各自独立, 表示 1 ~ 5 的整数, a 表示 1 ~ 6 的整数)。

5. 权利要求 4 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 烷基化剂为甲醛。

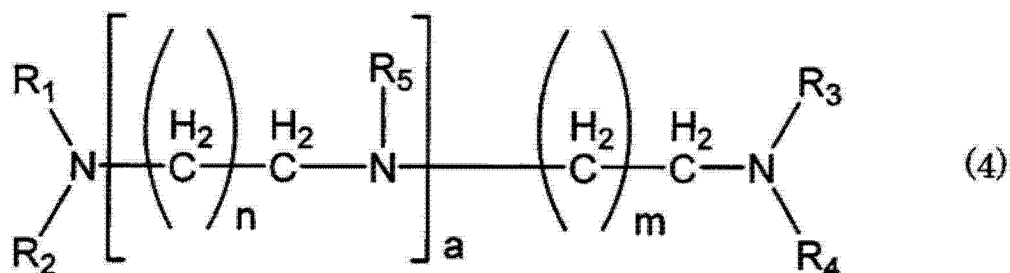
6. 权利要求 4 或 5 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺选自下述物质: 二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N- 氨乙基哌嗪、N-2(2'- 氨乙基) 氨乙基哌嗪、N, N' - 双(2- 氨乙基) 哌嗪、N-2(2'(2'' - 氨乙基) 氨乙基) 氨乙基哌嗪、N-2(2' - 氨乙基) 氨乙基 - N' - 氨乙基哌嗪、N, N' - 双(3- 氨丙基) 哌嗪、三(2- 氨乙基) 胺、三(3- 氨丙基) 胺、N, N- 双(2- 氨乙基) 二亚乙基三胺、以及 N'' - 双(2- 氨乙基) - N- 氨乙基哌嗪。

7. 权利要求 1 或 2 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 采用碳原子数为 2 ~ 4 的氧化烯烃将权利要求 3 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物羟烷基化。

8. 权利要求 7 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 氧化烯烃为选自氧化乙烯、1, 2- 氧化丙烯以及 1, 2- 氧化丁烯中的 1 种或 2 种以上。

9. 权利要求 1 或 2 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 通过改变下述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺和碳原子数为 1 ~ 3 的烷基化剂的摩尔比并使之反应, 使所述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺部分地 N- 烷基化, 得到 2 种以上的 N- 烷基化聚亚烷基多胺, 接着, 采用碳原子数 1 ~ 4 的氧化烯烃进行羟烷基化,

[化学式 5]



(式中, $R_1 \sim R_4$ 表示氢原子, R_5 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 当 R_5 为碳原子数 1 ~ 3 的烷基时, R_5 可以和 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 任意结合而形成环, n 、 m 各自独立, 表示 1 ~ 5 的

整数, a 表示 1 ~ 6 的整数)。

10. 权利要求 9 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 烷基化剂为甲醛。

11. 权利要求 9 或 10 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其中, 通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺选自下述物质: 二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N-氨乙基哌嗪、N-2(2'-氨乙基)氨乙基哌嗪、N,N'-双(2-氨乙基)哌嗪、N-2(2'(2''-氨乙基)氨乙基)氨乙基哌嗪、N-2(2'-氨乙基)氨乙基-N'-氨乙基哌嗪、N,N'-双(3-氨丙基)哌嗪、三(2-氨乙基)胺、三(3-氨丙基)胺、N,N-双(2-氨乙基)二亚乙基三胺、以及 N''-双(2-氨乙基)-N-氨乙基哌嗪。

12. 一种聚氨酯树脂的制造方法, 其中, 使多元醇和异氰酸酯在权利要求 1 或 2 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的存在下反应。

13. 一种聚氨酯树脂的制造方法, 其中, 使多元醇和异氰酸酯在通过权利要求 7 ~ 11 中任一项所述的制造方法得到的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的存在下反应。

14. 一种聚氨酯泡沫的制造方法, 其中, 使多元醇和异氰酸酯在权利要求 1 或 2 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物和发泡剂的存在下反应。

15. 一种聚氨酯泡沫的制造方法, 其中, 使多元醇和异氰酸酯在通过权利要求 7 ~ 11 中任一项所述的制造方法得到的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物和发泡剂的存在下反应。

16. 权利要求 14 或 15 所述的聚氨酯泡沫的制造方法, 其中, 使用水和 / 或低沸点有机化合物作为发泡剂进行反应。

17. 一种硬质聚氨酯泡沫的制造方法, 其是在发泡剂、催化剂和泡沫稳定剂的存在下使多元醇和多异氰酸酯发泡来制造硬质聚氨酯泡沫的方法, 其中, 使用权利要求 1 或 2 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物作为多元醇, 使用在分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物作为催化剂, 并使用相对于 100 重量份多元醇为 1 重量份以上的水作为发泡剂。

18. 一种硬质聚氨酯泡沫的制造方法, 其是在发泡剂、催化剂和泡沫稳定剂的存在下使多元醇和多异氰酸酯发泡来制造硬质聚氨酯泡沫的方法, 其中, 使用通过权利要求 7 ~ 11 中任一项所述的制造方法得到的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物作为多元醇, 使用在分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物作为催化剂, 并使用相对于 100 重量份多元醇为 1 重量份以上的水作为发泡剂。

19. 权利要求 17 或 18 所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法, 其中, 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的羟值为 100 ~ 800mgKOH/g 的范围。

20. 权利要求 17 ~ 19 中任一项所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法, 其中, 分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物选自下述物质: N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨乙基)醚、N,N-二甲基己醇胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)丙二胺、N-甲基-N'-(2-羟乙基)哌嗪、双(N,N-二甲基氨基丙基)胺、双(N,N-二甲基氨基丙基)异丙醇胺、2-氨基奎宁环、3-氨基奎宁环、4-氨基奎宁环、2-羟奎宁环、3-羟奎宁环、4-羟奎宁环、1-(2'-羟丙基)咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟乙基)

咪唑、1-(2'-羟乙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-氨基丙基)咪唑、1-(3'-氨基丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-羟丙基)咪唑、1-(3'-羟丙基)-2-甲基咪唑、N,N-二甲基氨基丙基-N'-(2-羟乙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺、N,N-二甲基氨基乙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、以及N,N-二甲基氨基乙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺。

21. 权利要求 17 ~ 19 中任一项所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,其中,分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物选自下述物质:N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨基乙基)醚、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N''-胺、双(N,N-二甲基氨基丙基)异丙醇胺。

22. 权利要求 17 ~ 21 中任一项所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,其中,硬质聚氨酯泡沫是喷雾式硬质聚氨酯泡沫。

羟烷基化聚亚烷基多胺组合物、其制造方法以及使用该组合物的聚氨酯树脂的制造方法

[0001] 本申请是申请号为 200580037252.0 (国际申请号 PCT/JP2005/020133)、申请日为 2005 年 11 月 1 日、发明名称为“羟烷基化聚亚烷基多胺组合物、其制造方法以及使用该组合物的聚氨酯树脂的制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有甲基氨基或二甲基氨基等叔氨基(以下,有时称为叔氨基)的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物、其制造方法以及使用该组合物的聚氨酯树脂的制造方法。

[0003] 本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物作为环氧固化剂、聚氨酯原料、表面活性剂、纤维处理剂、纸力增强剂、树脂改性剂、润滑油添加剂等是有用的,尤其是,在制造聚氨酯树脂时,作为用于制造几乎没有挥发性的胺催化剂或有害的金属催化剂的聚氨酯树脂或聚氨酯泡沫的组合物是极其有用的。由于本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物具有催化能力,因此可以减少以往的胺催化剂的使用量,并可以生产性良好地制造聚氨酯树脂。

[0004] 另外,本发明涉及一种硬质聚氨酯泡沫的制造方法,其中使用了含有甲基氨基或二甲基氨基等叔氨基的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物。

[0005] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,由于几乎不使用有害的金属催化剂,另外,挥发性的胺催化剂的使用量不增加,因此本发明作为不会使操作环境恶化,另外,不会引起由于残留在制品中的重金属带来的毒性问题或环境问题的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,在工业上是极其有用的。

[0006] 本申请主张 2004 年 11 月 2 日提出申请的日本专利申请第 2004-319484 号以及 2005 年 2 月 25 日提出申请的日本专利申请第 2005-050363 号的优先权,并在此引用其内容。

背景技术

[0007] 聚氨酯树脂是在催化剂和根据需要使用的发泡剂、表面活性剂、阻燃剂、交联剂等的存在下,使多元醇和多异氰酸酯反应而制造。已知在制造聚氨酯树脂时,使用大量的金属类化合物或叔胺化合物作为催化剂。在工业上也经常将这些催化剂单独或同时使用。

[0008] 在使用水和 / 或低沸点的有机化合物作为发泡剂制造聚氨酯泡沫时,在这些催化剂中,尤其是广泛使用叔胺化合物,因为其生产性、成型性优异。作为这样的叔胺化合物,可以举出,例如,以往公知的三亚乙基二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、双(2-二甲氨基乙基)醚、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基乙醇胺等(例如,参照非专利文献 1)。金属类化合物由于生产性、成型性恶化,在几乎所有情况下,大多与叔胺催化剂同时使用,很少单独使用。

[0009] 上述叔胺催化剂作为挥发性的胺从聚氨酯制品中慢慢地被排出,从而引起下述问题,例如,汽车内部装饰材料等因挥发性胺而引起的臭气问题、其他材料,例如表面氯乙烯的变色问题。另外,叔胺催化剂通常具有强烈的恶臭,制造聚氨酯树脂时的操作环境显著恶

化。作为解决这些问题的方法,对于这些挥发性叔胺催化剂,提出了使用可以在分子内与多异氰酸酯反应的具有伯氨基和仲氨基或羟基的胺催化剂(以下,有时称为反应型催化剂)、或在分子内具有叔氨基团的2官能团的交联剂的方法(例如,参照专利文献1~4)。

[0010] 使用上述的反应型催化剂的方法由于以与多异氰酸酯反应的形式被固定在聚氨酯树脂骨架中,因此可以避免上述问题,确实,对于降低最终树脂制品的臭气是有效的,但由于这些胺催化剂具有挥发性,还不能成为改善制造聚氨酯树脂时的操作环境的制造方法。另外,还会产生使聚氨酯树脂的硬度等物性降低的问题。

[0011] 另外,使用上述的交联剂的方法虽然对降低最终树脂制品的臭气以及改善制造聚氨酯树脂时的操作环境是有效的,但聚氨酯树脂的硬度等物性是不充分的。

[0012] 另一方面,作为在分子内具有叔氨基团的3官能团的多元醇,提出了N,N-二甲基二亚丙基三胺的氧化烯烃加成物等(例如,参照专利文献5)。该多元醇的分子中的羟基数为3,虽然存在可以解决上述问题的可能性,但由于制备该多元醇时的原料化合物是昂贵的,因此,在将其用于制造聚氨酯树脂时,产生制造成本变高等问题。

[0013] 另外,为了降低叔胺催化剂的使用量,市面上销售大量乙二胺的氧化烯烃加成物(以下,有时称为胺类多元醇)。由于这些胺类多元醇的令人不愉快的臭气小,并可减少叔胺催化剂的使用量,因此对操作环境的改善是有效的,但由于催化活性小,必须大量使用,结果产生硬质聚氨酯泡沫的阻燃性降低等问题。

[0014] 与此相反,金属类催化剂虽然不引起上述叔胺催化剂那样的臭气问题或使其他材料劣化的问题,但单独使用金属类催化剂时,如上所述,生产性、物性以及成型性恶化,更谈不上因残留在制品中的重金属引起的毒性问题或环境问题。例如,在聚氨酯泡沫以喷雾式混合并排出而成型的喷雾式硬质聚氨酯泡沫的制造中,使用了二月桂酸二丁基锡或辛酸铅作为金属类催化剂,强烈地要求这些的替代品。

[0015] 专利文献1:特开昭46-4846号公报

[0016] 专利文献2:特公昭61-31727号公报

[0017] 专利文献3:专利第2971979号说明书

[0018] 专利文献4:特开昭63-265909号公报

[0019] 专利文献5:特开平5-214091号公报

[0020] 非专利文献1:岩田敏治《聚氨酯树脂手册》(1987年初版)日刊工业新闻社p.118

发明内容

[0021] 发明要解决的课题

[0022] 本发明是鉴于上述课题而进行的,其目的在于提供一种新的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物、其廉价的制造方法、以及使用该组合物的制造聚氨酯制品的方法,该方法不会引起臭气问题或毒性、环境问题,并可以生产性、成型性良好地获得聚氨酯制品;还提供一种制造硬质聚氨酯泡沫制品的方法,该方法不会引起臭气问题或毒性、环境问题,并可以生产性、成型性良好地获得聚氨酯制品。

[0023] 解决课题的方法

[0024] 为了解决上述问题,本发明人等反复深入研究的结果,完成了本发明。

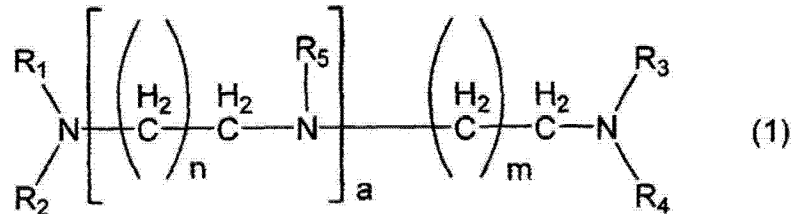
[0025] 即,本发明涉及如下所示的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物、其制造方法以及使用

该组合物的聚氨酯树脂的制造方法。

[0026] (1) 一种羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,其特征在於,含有 2 种以上下述通式 (1) 表示的羟烷基化聚亚烷基多胺,

[0027] [化学式 1]

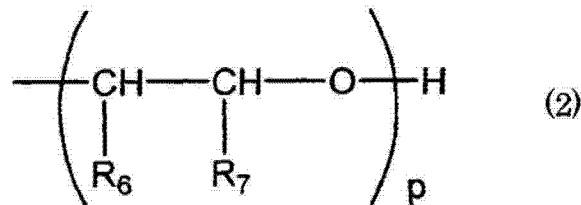
[0028]



[0029] [式中, $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 3 的烷基、或下述通式 (2) :

[0030] [化学式 2]

[0031]



[0032] (式中, R_6 、 R_7 各自独立地表示氢原子、或碳原子数 1 ~ 4 的烷基, p 表示 1 ~ 3 的整数) 表示的取代基, R_5 可以和 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 任意结合而形成环。其中, $R_1 \sim R_5$ 中的至少一个表示上述通式 (2) 表示的取代基,但 $R_1 \sim R_5$ 不能全部都为上述通式 (2) 表示的取代基。 n 、 m 各自独立,表示 1 ~ 5 的整数, a 表示 1 ~ 6 的整数]。

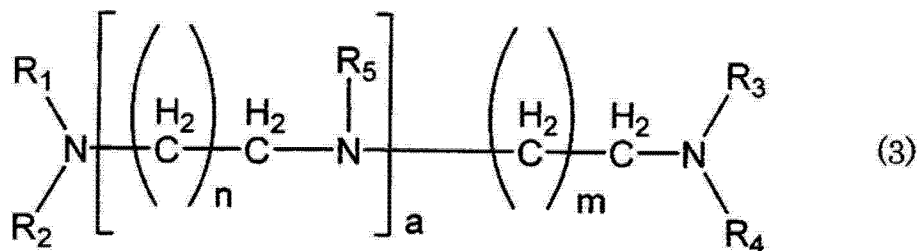
[0033] (2) 上述 (1) 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,其特征在於,在通式 (1) 中, $R_1 \sim R_5$ 中的碳原子数为 1 ~ 3 的烷基和通式 (2) 表示的取代基的比例为 [碳原子数 1 ~ 3 的烷基]/[通式 (2) 表示的取代基]=80/20 ~ 20/80 (摩尔比) 的范围。

[0034] (3) 上述 (1) 或 (2) 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,其特征在於,羟值为 20 ~ 800 的范围。

[0035] (4) 一种 N-烷基化聚亚烷基多胺组合物,其特征在於,含有 2 种以上下述通式 (3) 表示的 N-烷基化聚亚烷基多胺,

[0036] [化学式 3]

[0037]



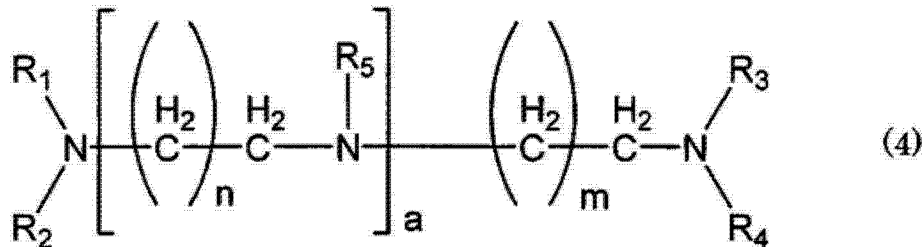
[0038] (式中, $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数 1 ~ 3 的烷基,当 R_5 为碳原子数 1 ~ 3 的烷基时, R_5 可以和 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 任意结合而形成环。其中, $R_1 \sim R_5$ 中的至少一个表示氢原子, n 、 m 各自独立,表示 1 ~ 5 的整数, a 表示 1 ~ 6 的整数)。

[0039] (5) 上述 (4) 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物, 其特征在于, 在通式 (3) 中, $R_1 \sim R_5$ 中的碳原子数 1 ~ 3 的烷基和氢原子的比例为 [碳原子数 1 ~ 3 的烷基]/[氢原子]=80/20 ~ 20/80 (摩尔比) 的范围。

[0040] (6) 上述 (4) 或 (5) 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 采用碳原子数 1 ~ 3 的烷基化剂将下述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺部分地 N- 烷基化,

[0041] [化学式 4]

[0042]



[0043] (式中, $R_1 \sim R_4$ 表示氢原子, R_5 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 当 R_5 为碳原子数 1 ~ 3 的烷基时, R_5 可以和 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 任意结合而形成环。n、m 各自独立, 表示 1 ~ 5 的整数, a 表示 1 ~ 6 的整数)。

[0044] (7) 上述 (6) 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 烷基化剂为甲醛。

[0045] (8) 上述 (6) 或 (7) 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺选自下述物质: 二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N- 氨乙基哌嗪、N-2(2'-氨乙基)氨乙基哌嗪、N,N'- 双(2-氨乙基)哌嗪、N-2(2'(2''-氨乙基)氨乙基)氨乙基哌嗪、N-2(2'-氨乙基)氨乙基-N'-氨乙基哌嗪、N,N'- 双(3-氨丙基)哌嗪、三(2-氨乙基)胺、三(3-氨丙基)胺、N,N- 双(2-氨乙基)二亚乙基三胺、以及 N''- 双(2-氨乙基)-N- 氨乙基哌嗪。

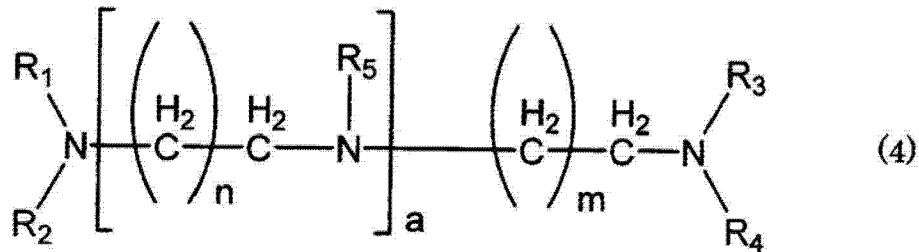
[0046] (9) 上述 (1) ~ (3) 中任一项所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 采用碳原子数 2 ~ 4 的氧化烯烃将上述 (4) 或 (5) 所述的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物羟烷基化。

[0047] (10) 上述 (9) 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 氧化烯烃为选自氧化乙烯、1, 2- 氧化丙烯以及 1, 2- 氧化丁烯中的 1 种或 2 种以上。

[0048] (11) 上述 (1) ~ (3) 中任一项所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 采用碳原子数 1 ~ 3 的烷基化剂将下述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺部分地 N- 烷基化, 接着, 采用碳原子数 1 ~ 4 的氧化烯烃进行羟烷基化,

[0049] [化学式 5]

[0050]



[0051] (式中, $R_1 \sim R_4$ 表示氢原子, R_5 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 当 R_5 为碳原子数 1 ~ 3 的烷基时, R_5 可以和 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 任意结合而形成环。n、m 各自独立, 表示 1 ~ 5 的整数, a 表示 1 ~ 6 的整数)。

[0052] (12) 上述 (11) 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 烷基化剂为甲醛。

[0053] (13) 上述 (11) 或 (12) 所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的制造方法, 其特征在于, 通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺选自下述物质: 二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N-氨基哌嗪、N-2(2'-氨基)氨基哌嗪、N,N'-双(2-氨基)哌嗪、N-2(2'(2''-氨基)氨基)氨基哌嗪、N-2(2'-氨基)氨基-N'-氨基哌嗪、N,N'-双(3-氨基)哌嗪、三(2-氨基)胺、三(3-氨基)胺、N,N-双(2-氨基)二亚乙基三胺、以及 N''-双(2-氨基)-N-氨基哌嗪。

[0054] (14) 一种聚氨酯树脂的制造方法, 其特征在于, 使多元醇和异氰酸酯在上述 (1) ~ (3) 中任一项所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的存在下反应。

[0055] (15) 一种聚氨酯树脂的制造方法, 其特征在于, 使多元醇和异氰酸酯在通过上述 (9) ~ (13) 中任一项所述的制造方法得到的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的存在下反应。

[0056] (16) 一种聚氨酯泡沫的制造方法, 其特征在于, 使多元醇和异氰酸酯在上述 (1) ~ (3) 中任一项所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物和发泡剂的存在下反应。

[0057] (17) 一种聚氨酯泡沫的制造方法, 其特征在于, 使多元醇和异氰酸酯在通过上述 (9) ~ (13) 中任一项所述的制造方法得到的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物和发泡剂的存在下反应。

[0058] (18) 上述 (16) 或 (17) 所述的聚氨酯泡沫的制造方法, 其特征在于, 使用水和 / 或低沸点有机化合物作为发泡剂进行反应。

[0059] (19) 一种硬质聚氨酯泡沫的制造方法, 其是在发泡剂、催化剂和泡沫稳定剂的存在下使多元醇和多异氰酸酯发泡来制造硬质聚氨酯泡沫的方法, 其特征在于, 使用上述 (1) ~ (3) 中任一项所述的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物作为多元醇, 使用在分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物作为催化剂, 并使用相对于 100 重量份多元醇为 1 重量份以上的水作为发泡剂。

[0060] (20) 一种硬质聚氨酯泡沫的制造方法, 其是在发泡剂、催化剂和泡沫稳定剂的存在下使多元醇和多异氰酸酯发泡来制造硬质聚氨酯泡沫的方法, 其特征在于, 使用通过上述 (9) ~ (13) 中任一项所述的制造方法得到的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物作为多元醇, 使用在分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物作为催化剂, 并使用相对于 100 重量份多元醇为 1 重量份以上的水作为发泡剂。

[0061] <21> 上述<19>或<20>所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,其特征在于,羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的羟值为 100 ~ 800mgKOH/g 的范围。

[0062] <22> 上述<19>~<21>中任一项所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,其特征在于,分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物选自下述物质: N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨基乙基)醚、N,N-二甲基己醇胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N'''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N'''-四甲基二亚乙基三胺、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)丙二胺、N-甲基-N'-(2-羟乙基)哌嗪、双(N,N-二甲基氨基丙基)胺、双(N,N-二甲基氨基丙基)异丙醇胺、2-氨基奎宁环、3-氨基奎宁环、4-氨基奎宁环、2-羟奎宁环、3-羟奎宁环、4-羟奎宁环、1-(2'-羟丙基)咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟乙基)咪唑、1-(2'-羟乙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-氨基丙基)咪唑、1-(3'-氨基丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-羟丙基)咪唑、1-(3'-羟丙基)-2-甲基咪唑、N,N-二甲基氨基丙基-N'-(2-羟乙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺、N,N-二甲基氨基乙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、以及 N,N-二甲基氨基乙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺。

[0063] <23> 上述<19>~<21>中任一项所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,其特征在于,分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物选自下述物质: N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨基乙基)醚、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N'''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N'''-胺、双(N,N-二甲基氨基丙基)异丙醇胺。

[0064] <24> 上述<19>~<23>中任一项所述的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,其特征在于,硬质聚氨酯泡沫是喷雾式硬质聚氨酯泡沫。

[0065] 发明的效果

[0066] 按照本发明,可提供一种新型羟烷基化聚亚烷基多胺组合物、其廉价的制造方法、以及使用该组合物的聚氨酯树脂的制造方法。

[0067] 本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物由于具有多个羟基,分子量比较大,并具有催化能力,因此在聚氨酯树脂的制造方法中使用该组合物时,不会使聚氨酯树脂的物性降低,可以减少以往的胺催化剂的使用量,而且可以生产性、成型性良好且廉价地得到聚氨酯制品,且不会引起臭气问题或毒性、环境问题。

[0068] 另外,按照本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,可以成型性良好地得到硬质聚氨酯泡沫制品,且不会引起上述的臭气问题或毒性、环境问题。

具体实施方式

[0069] 本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物含有 2 种以上上述通式(1)表示的羟烷基化聚亚烷基多胺。廉价地仅制造一种相当于上述通式(1)表示的羟烷基化聚亚烷基多胺的化合物是困难的,而通过制成含有 2 种以上该羟烷基化多胺的组合物,可以简便且廉价地制造本发明的产品。

[0070] 在上述通式(1)中,a 表示 1~6 的整数。分子量小时,羟烷基化聚亚烷基多胺的反应活性变低。另外,随着 a 值变大,作为原料的伯、仲胺的沸点变高,原料的工业纯化变得

困难。因此, a 更优选 2 ~ 5 的范围。

[0071] 在上述通式 (1) 中, m、n 各自独立地表示 1 ~ 5 的整数。这些 m、n 变大时, 羟烷基化聚亚烷基多胺的反应活性变低, 但在用于制造聚氨酯树脂时, 得到的聚氨酯树脂制品的成型性变得良好。为了在工业上廉价地进行生产, m、n 更加优选分别独立地为 1 ~ 2 的范围。

[0072] 在上述通式 (2) 中, p 值为 1 ~ 3 的整数。p 值越大, 末端羟基的反应性和粘度越低。

[0073] 本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物没有特别限定, 但优选为 20 ~ 800mgKOH/g 的范围, 特别优选 100 ~ 700mgKOH/g 的范围。

[0074] 另外, 在本发明中, 所谓羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的羟值, 是指相当于该组合物的平均分子量的羟值, 并通过下式定义。

[0075] 羟值 (mg/KOH) = 分子中的 OH 基团数 ÷ 平均分子量 × 56.11 × 1000

[0076] 本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物可以通过文献中已知的方法容易地制造。

[0077] 可以通过如下方法制造, 例如, 通过单醇类、醛类、卤代烷类等 N- 烷基化剂将上述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺部分地 N- 烷基化, 制备含有 2 种以上的上述通式 (3) 表示的 N- 烷基化聚亚烷基多胺的 N- 亚烷基多胺组合物, 再使氧化烯烃加成在该 N- 亚烷基多胺组合物的活泼氢部位。

[0078] 另外, 本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物可以通过使氧化烯烃加成在上述通式 (3) 表示的 N- 烷基化聚亚烷基多胺组合物的活泼氢部位而制造。

[0079] 在本发明的方法中, 在将本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物用于聚氨酯树脂的制造时, 烷基化和羟烷基化的比率关系到得到的聚氨酯树脂的生产速度 (即, 固化速度) 和挥发性胺的抑制。例如, 羟烷基化的比率增加时, 虽然挥发性胺变少, 但聚氨酯树脂的固化变慢。另一方面, 羟烷基化的比率变小时, 虽然聚氨酯树脂的固化变快, 但挥发性胺变多, 另外, 聚氨酯树脂的硬度降低。因此, 相对于上述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺的活泼氢基团, 以摩尔比计, 优选以 20 ~ 80% 的范围进行烷基化, 更优选为 30 ~ 70% 的范围。

[0080] 即, 在上述通式 (3) 中, R₁ ~ R₅ 中的碳原子数为 1 ~ 3 的烷基和氢原子的比例优选为 [碳原子数 1 ~ 3 的烷基]/[氢原子] = 80/20 ~ 20/80 (摩尔比) 的范围, 更优选为 70/30 ~ 30/70 (摩尔比) 的范围。

[0081] 另外, 在上述通式 (1) 中, R₁ ~ R₅ 中的碳原子数 1 ~ 3 的烷基和上述通式 (2) 表示的取代基的比例优选为 [碳原子数 1 ~ 3 的烷基]/[通式 (2) 表示的取代基] = 80/20 ~ 20/80 (摩尔比) 的范围, 更优选为 70/30 ~ 30/70 (摩尔比) 的范围。在上述通式 (1) 中, 通过将 R₁ ~ R₅ 中的碳原子数 1 ~ 3 的烷基和上述通式 (2) 表示的取代基的比例设定为 [碳原子数 1 ~ 3 的烷基]/[通式 (2) 表示的取代基] = 80/20 ~ 20/80 (摩尔比) 的范围, 可以高效地制造具有多个羟基的本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物。

[0082] 在本发明的方法中, 作为上述通式 (4) 表示的聚亚烷基多胺, 没有特别限定, 具体地, 可以举出二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、二 (六亚甲基) 三胺、三亚乙基四胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N- 氨乙基哌嗪、N-2 (2'- 氨乙基) 氨乙基哌嗪、N, N'- 双 (2- 氨乙基) 哌嗪、N-2 (2' (2'' - 氨乙基) 氨乙基) 氨乙基哌嗪、N-2 (2' - 氨乙基) 氨乙基 - N' - 氨乙基哌嗪、N, N' - 双 (3- 氨丙基) 哌嗪、三 (2- 氨乙基) 胺、三 (3- 氨丙基) 胺、

N,N-双(2-氨基乙基)二亚乙基三胺、N',N'-双(2-氨基乙基)-N-氨基哌嗪等。这些聚亚烷基多胺在工业上可以容易且廉价地获得,另外分子量比较大,因此可以简便且廉价地制造具有多个羟基的本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物。

[0083] 在本发明的方法中,作为N-烷基化的方法,具体地,可以举出,采用在氢加压下、加氢催化剂的存在下使上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺和作为N-烷基化剂使用的甲醛进行反应的还原甲基化的方法。作为N-烷基化剂,如果使用甲醛,不仅可以廉价地获得本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,并可以赋予高的催化能力。

[0084] 按照上述的N-烷基化的方法,如果改变上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺和甲醛的摩尔比,则可得到加成甲基数不同的N-烷基化聚亚烷基多胺。并且,如果对它们加成1,2-氧化丙烯等氧化烯烃,则可以得到上述通式(1)表示的羟烷基化聚亚烷基多胺。

[0085] 由该方法得到的羟烷基化聚亚烷基多胺由于在反应后作为加成甲基数量和位置不同的多种混合物存在,且蒸馏分离也困难,因此,实质上得到含有2种以上上述通式(1)表示的羟烷基化聚亚烷基多胺而形成的组合物。

[0086] 在本发明的方法中,作为氧化烯烃没有特别限定,可以举出,例如,氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、1,2-氧化丁烯等。

[0087] 作为采用本发明的方法制备的本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,例如,使用二亚乙基三胺作为上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺时,包含从在单甲基化物上加成了4个1,2-氧化丙烯的化合物到在三甲基化物上加成了2个1,2-氧化丙烯的化合物,具体地,根据甲基的位置,可以举出N-甲基-N,N',N'',N''-四(2-羟丙基)二亚乙基三胺、N'-甲基-N,N,N'',N''-四(2-羟丙基)二亚乙基三胺、N,N-二甲基-N',N'',N''-三(2-羟丙基)二亚乙基三胺、N,N'-二甲基-N,N',N'',N''-三(2-羟丙基)二亚乙基三胺、N,N,N'-三甲基-N'',N''-双(2-羟丙基)二亚乙基三胺、N,N,N''-三甲基-N',N''-双(2-羟丙基)二亚乙基三胺等,并成为它们任意组合的混合物。另外,也可以以任意的比例含有副产的N,N,N',N'',N''-五甲基二亚甲基三胺、N,N,N'',N''-四甲基-N'-(2-羟丙基)二亚甲基三胺、N,N,N',N'',N''-四甲基-N''-(2-羟丙基)二亚乙基三胺、N,N,N',N'',N''-五(2-羟丙基)二亚乙基三胺。

[0088] 以下,同样地,在用上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为三亚乙基四胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到四甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为四亚乙基五胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到五甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为五亚乙基六胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到六甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为二亚丙基三胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到三甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为二(六亚甲基)三胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到三甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为三亚丙基四胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到四甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为N-氨基哌嗪的情况下,可以举出在单甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基

多胺为 N-2-(2'-氨基)氨基哌嗪的情况下,可以举出在从单甲基化物到二甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为 N,N'-双(2-氨基)哌嗪的情况下,可以举出在从单甲基化物到二甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为 N-2-(2'-(2''-氨基)氨基)氨基哌嗪的情况下,可以举出在从单甲基化物到三甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为 N-2-(2'-氨基)氨基-N'-氨基哌嗪的情况下,可以举出在从单甲基化物到三甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为 N,N'-双(3-氨基)哌嗪的情况下,可以举出在从单甲基化物到二甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为三(2-氨基)胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到四甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为三(3-氨基)胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到四甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。上述通式(4)表示的聚亚烷基多胺为 N,N-双(2-氨基)二亚乙基三胺的情况下,可以举出在从单甲基化物到四甲基化物的化合物的活泼氢部位加成了 1,2-氧化丙烯的化合物。这些化合物还可以以任意的比例含有副生成物。

[0089] 在下述聚氨酯树脂的制造方法中,本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物可以作为多元醇或交联剂的一部分使用,所述聚氨酯树脂的制造方法为:在视需要的其他的发泡剂、表面活性剂、阻燃剂、交联剂、催化剂等的存在下,使多元醇和多异氰酸酯反应。

[0090] 本发明的聚氨酯树脂的制造方法的特征是:在上述的本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的存在下,使多元醇和异氰酸酯反应。另外,本发明的聚氨酯泡沫的制造方法的特征是:在上述聚氨酯树脂的制造方法中,在发泡剂的存在下,使多元醇和异氰酸酯进一步反应。

[0091] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中,作为使用的其他的多元醇,可以举出,例如,以往公知的聚醚多醇、聚酯多醇、聚合物多醇、以及含磷多元醇或含卤素多元醇等阻燃多元醇等。这些多元醇可以单独使用,也可以适当混合使用。

[0092] 作为聚醚多醇,可以举出,例如,将乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等多元醇类;乙二胺等胺类;乙醇胺、二乙醇胺等烷醇胺类等至少具有 2 个以上活泼氢基团的化合物作为初始原料,通过其与氧化乙烯或氧化丙烯等氧化烯烃的加成反应而制造的聚醚多醇[例如,参照 Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985 年版) Hanser Publishers 公司(德国)p. 42 ~ 53 等]。

[0093] 作为聚酯多醇,可以举出,由二元酸(主要是己二酸)和二醇或三元醇的脱水缩合反应得到的聚酯多醇;将制造尼龙时的废弃物、三羟甲基丙烷、季戊四醇的废弃物、苯二甲酸类聚酯的废弃物、废品处理而衍生的聚酯多醇等[例如,参照岩田敏治《聚氨酯树脂手册》(1987 年初版)日刊工业新闻社 p. 117 等]。

[0094] 作为聚合物多醇,可以举出,例如,在自由基聚合催化剂的存在下将上述聚醚多醇和乙烯性不饱和单体(例如,丁二烯、丙烯腈、苯乙烯等)反应而得到的聚合物多醇。

[0095] 作为阻燃多元醇,可以举出,例如,在磷酸化合物上加成氧化烯烃而得到的含磷多元醇、使表氯醇或三氯氧化丁烯开环聚合而得到的含卤多元醇、苯酚多醇(phenol polyol)

等。

[0096] 这些多元醇可以使用平均羟值为 20 ~ 1000mgKOH/g 左右的多元醇,但软质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫制品优选使用 20 ~ 100mgKOH/g 的多元醇,喷雾式硬质聚氨酯泡沫优选使用 100 ~ 800mgKOH/g 的多元醇。

[0097] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中使用的多异氰酸酯可以举出甲苯二异氰酸酯(以下,有时称为 TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(以下,有时称为 MDI)、萘二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯类;六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯类;二环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯类以及它们的混合物等。这些当中,优选 TDI 及其衍生物或 MDI 及其衍生物,这些也可以混合使用。

[0098] 作为 TDI 及其衍生物,可以举出 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的混合物或 TDI 的末端异氰酸酯预聚物衍生物。作为 MDI 及其衍生物,可以举出 MDI 及其聚合物的多苯基多亚甲基二异氰酸酯的混合物、和 / 或具有末端异氰酸酯基团的二苯甲烷二异氰酸酯衍生物。

[0099] 这些异氰酸酯中,在软质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫制品中优选使用 TDI 及其衍生物或 MDI 及其衍生物以及它们的混合物;在喷雾式硬质聚氨酯泡沫中优选使用 MDI 及其聚合物的多苯基多亚甲基二异氰酸酯的混合物。

[0100] 作为这些多异氰酸酯和多元醇的混合比例,没有特别限定,如果用异氰酸酯指数(异氰酸酯基团 / 可以与异氰酸酯基团反应的活泼氢基团),通常为 60 ~ 400 的范围。

[0101] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中,可以在不脱离本发明的主旨的范围内使用催化剂。作为催化剂,可以举出,例如,有机金属催化剂、羧酸金属盐、叔胺类或季铵盐类等。

[0102] 作为有机金属催化剂,为铅、锡、汞类以外的金属化合物,只要是以往公知的化合物,则没有特别限定,作为优选的物质,可以举出,例如,辛酸铋、新癸酸铋、辛酸锌、新癸酸锌、环烷酸锌、辛酸镍、环烷酸镍、环烷酸钴等。铅、锡、汞等重金属由于引起毒性问题或环境问题,因此希望使用量少。

[0103] 作为羧酸金属盐,只要是以往公知的物质即可,没有特别限定,可以举出,例如,羧酸的碱金属盐或碱土金属盐。作为羧酸,没有特别限定,可以举出,例如,乙酸、丙酸、2-乙基己酸、己二酸等脂肪族单或二羧酸类;苯甲酸、苯二甲酸等芳香族单或二羧酸类等。另外,作为要形成羧酸盐的金属,可以举出锂、钠、钾等碱金属;钙、镁等碱土金属作为优选的例子。

[0104] 作为叔胺类,只要是以往公知的物质即可,没有特别限定,可以举出,例如, N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、N, N, N', N' - 四甲基丙二胺、N, N, N', N'', N'' - 五甲基二亚乙基三胺、N, N, N', N'', N'' - 五甲基-(3-氨基丙基)乙二胺、N, N, N', N'', N'' - 五甲基二亚丙基三胺、N, N, N', N' - 四甲基胍、1,3,5-三(N,N-二甲基氨基丙基)六氢-S-三胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7、三亚乙基二胺、N, N, N', N' - 四甲基六亚甲基二胺、N, N' - 二甲基哌嗪、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、双(2-二甲基氨基乙基)醚、1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、1-二甲基氨基丙基咪唑等叔胺化合物类。

[0105] 作为季铵盐类,只要是以往公知的物质即可,没有特别的限定,可以举出,例如,四甲基氯化铵等四烷基铵卤化物、四甲基氢氧化铵等四烷基氢氧化铵、四甲基 2-乙基己酸铵盐、2-羟丙基三甲基甲酸铵盐、2-羟丙基三甲基 2-乙基己酸铵盐等四烷基铵有机酸盐类。

[0106] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中,相对于 100 重量份使用的多元醇,催化剂

的使用量通常为 0.01 ~ 20 重量份, 优选为 0.05 ~ 10 重量份的范围。比 0.01 重量份少时, 聚氨酯树脂的固化慢, 另外成型性恶化。另一方面, 超过 20 重量份时, 不仅不能获得增加了催化剂的效果, 而且有时成型性恶化。

[0107] 作为在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中使用的发泡剂, 具体地, 可以举出氟隆(フロン)类化合物、低沸点烃、水以及它们的混合物。作为氟隆类化合物, 可以举出二氯一氟乙烷(HCFC-141b)、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365mfc)等, 从破坏臭氧层的问题看, 优选 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365mfc)。作为低沸点烃, 通常使用沸点 0 ~ 70°C 的烃, 具体地, 可以举出丙烷、丁烷、戊烷、环戊烷、己烷以及它们的混合物。这些发泡剂中, 特别优选的是水。

[0108] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中, 如果需要, 还可以使用表面活性剂作为泡沫稳定剂。作为使用的表面活性剂, 可以举出, 例如, 以往公知的有机硅类表面活性剂, 具体地, 可举出有机硅氧烷-聚氧化烯烃共聚物、聚硅氧烷-润滑脂(グリース)共聚物等非离子类表面活性剂、或它们的混合物等。相对于 100 重量份多元醇, 它们的使用量通常为 0.1 ~ 10 重量份。

[0109] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中, 如果需要, 还可以使用交联剂或扩链剂。作为交联剂或扩链剂, 可以举出, 例如, 乙二醇、1, 4-丁二醇、甘油等低分子量的多元醇类; 二乙醇胺、三乙醇胺等低分子量的胺多元醇类; 或乙二胺、二甲苯二胺、亚甲基双邻氯苯胺等多元胺类。

[0110] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中, 如果需要, 还可以使用阻燃剂。作为使用的阻燃剂, 可以举出, 例如, 通过磷酸和氧化烯烃的加成反应得到的丙氧基化磷酸、丙氧基化二丁基焦磷酸等含磷多元醇这样的反应型阻燃剂; 磷酸三甲苯酚酯等三代磷酸酯类; 三(2-氯乙基)磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯等含卤素的三代磷酸酯类; 二溴丙醇、二溴新戊二醇、四溴双酚 A 等含卤素有机化合物类; 氧化锶、碳酸镁、碳酸钙、磷酸钙铝等无机化合物等。其量没有特别限定, 根据要求的阻燃性而不同, 但相对于 100 重量份多元醇, 通常为 4 ~ 20 重量份。

[0111] 在本发明的聚氨酯树脂的制造方法中, 如果需要, 还可以使用着色剂、防老剂、以及以往公知的添加剂等。这些添加剂的种类、添加量可以是使用的添加剂的通常的使用范围。

[0112] 本发明的聚氨酯树脂的制造方法如下进行: 将混合了上述原料的混合液剧烈混合、搅拌后, 注入到适当的容器或模具中进行发泡成型。混合、搅拌可以使用通常的搅拌机或专用的聚氨酯发泡机来实施。作为聚氨酯发泡机, 可以使用高压、低压以及喷雾式的机器。

[0113] 作为聚氨酯树脂制品, 可以举出不使用发泡剂的弹性体或使用发泡剂的聚氨酯泡沫, 其中, 优选制造聚氨酯泡沫制品。作为聚氨酯泡沫制品, 可以举出软质、半硬质、硬质等, 但特别优选作为汽车内部装饰材料使用的软质的车座、半硬质的仪表操纵板或驾驶盘以及由喷雾式硬质泡沫制造的隔热建筑材料。

[0114] 接着, 下面详细地对在上述的本发明的聚氨酯树脂的制造方法中的使用特定的反应型催化剂的硬质聚氨酯泡沫的制造方法进行说明。通过同时使用上述的本发明的羟烷基

化聚亚烷基多胺组合物和特定的反应型催化剂,不用使用有害的重金属就可以制造硬质聚氨酯泡沫,特别是聚氨酯泡沫以喷雾式混合排出而成型的喷雾式硬质聚氨酯泡沫。

[0115] 本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法是在发泡剂、催化剂和泡沫稳定剂的存在下使多元醇和多异氰酸酯反应制造硬质聚氨酯泡沫的方法,其特征是:使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物作为多元醇,使用在分子内含有1个以上活泼氢基团的叔胺化合物作为催化剂,并使用相对于100重量份多元醇为1重量份以上的水作为发泡剂。

[0116] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,虽然本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的使用量越多,生产性越是提高,但为了抑制硬质聚氨酯泡沫的制造费用,在将使用的多元醇作为总计100重量份时,优选为0.01~20重量份的使用量。

[0117] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的羟值通常为100~800mgKOH/g的范围,优选为200~700mgKOH/g的范围。羟值比100小时,得到的硬质聚氨酯泡沫的硬度容易变得不充分。羟值比800大时,由于上述本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的粘度过大,与多异氰酸酯的混合性容易变得不充分。

[0118] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,相对于100重量份多元醇,水的使用量通常为1重量份以上。水的量比1重量份少时,由于二氧化碳的产生量少,硬质聚氨酯泡沫制品高密度化,需要大量多元醇和多异氰酸酯。

[0119] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,相对于100重量份多元醇,分子内含有1个以上活泼氢基团的叔胺化合物的使用量通常为0.01~15重量份的范围,但为了使操作环境变好,优选使用量少的。

[0120] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,作为分子内含有1个以上活泼氢基团的叔胺化合物,没有特别限定,但从臭气的观点看,优选N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨基乙基)醚、N,N-二甲基己醇胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)丙二胺、N-甲基-N'-(2-羟乙基)哌嗪、双(N,N-二甲基氨基丙基)胺、双(N,N-二甲基氨基丙基)异丙醇胺、2-氨基奎宁环、3-氨基奎宁环、4-氨基奎宁环、2-羟奎宁环、3-羟奎宁环、4-羟奎宁环、1-(2'-羟丙基)咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟乙基)咪唑、1-(2'-羟乙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-氨基丙基)咪唑、1-(3'-氨基丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-羟丙基)咪唑、1-(3'-羟丙基)-2-甲基咪唑、N,N-二甲基氨基丙基-N'-(2-羟乙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺、N,N-二甲基氨基乙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、以及N,N-二甲基氨基乙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺等。

[0121] 另外,在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,作为分子内含有1个以上活泼氢基团的叔胺化合物,从原料的容易获得以及催化剂活性的观点看,更优选N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨基乙基)醚、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N''-胺、双(N,N-二甲基氨基丙基)异丙醇胺。

[0122] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,作为分子内含有1个以上活泼氢基团的叔胺化合物,从原料的容易获得以及催化剂活性的观点看,更优选N'-(2-羟乙

基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨基乙基)醚、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N'''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N'''-胺、双(N,N-二甲基氨基丙基)异丙醇胺。

[0123] 作为在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中使用的本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物以外的多元醇,可以举出上述的以往公知的聚醚多醇、聚酯多醇、聚合物多醇、以及含磷多元醇或含卤素多元醇等阻燃多元醇等。这些多元醇可以适当混合同时使用。

[0124] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,这些多元醇可以使用平均羟值为20~1000mgKOH/g左右的多元醇,但在喷雾式硬质聚氨酯泡沫的情况下,如上所述,优选使用100~800mgKOH/g的多元醇。

[0125] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中使用的多异氰酸酯可以举出TDI、MDI、萘二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯类。这些当中,优选MDI及其衍生物,它们也可以混合使用。

[0126] 作为TDI及其衍生物,可以举出2,4-TDI和2,6-TDI的混合物或TDI的末端异氰酸酯预聚物衍生物。作为MDI及其衍生物,可以举出MDI及其聚合物的多苯基多亚甲基二异氰酸酯的混合物、和/或具有末端异氰酸酯基团的二苯甲烷二异氰酸酯衍生物。

[0127] 作为这些多异氰酸酯和多元醇的混合比例,没有特别限定,如果用异氰酸酯指数(异氰酸酯基团/可以与异氰酸酯基团反应的活泼氢基团),通常为60~400的范围。

[0128] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,可以在不脱离本发明的范围内使用分子内含有1个以上活泼氢基团的叔胺化合物以外的催化剂。作为这样的催化剂,可以举出上述的有机金属催化剂、羧酸金属盐、叔胺类或季铵盐类等。

[0129] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中使用的发泡剂是水,除此之外,还可以将上述的氟隆类化合物、低沸点烃、二氧化碳等发泡剂与水同时使用。

[0130] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,如果需要,还可以使用上述的表面活性剂作为泡沫稳定剂。相对于100重量份多元醇,它们的使用量通常为0.1~10重量份的范围。

[0131] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,如果需要,还可以使用上述的交联剂或扩链剂。

[0132] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,如果需要,还可以使用上述的阻燃剂。阻燃剂的使用量根据要求的阻燃性而不同,没有特别限定,但相对于100重量份多元醇,通常为4~20重量份的范围。

[0133] 在本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法中,如果需要,还可以使用着色剂、防老剂、以及以往公知的添加剂等。这些添加剂的种类、添加量可以是使用的添加剂的通常的使用范围。

[0134] 作为本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,具体地,可以举出将混合了上述原料的混合液剧烈混合、搅拌后,注入到适当的容器或模具中进行发泡成型的方法;或者使用喷雾式机器的隔热建筑材料的制造方法等。混合、搅拌可以使用通常的搅拌机或专用的聚氨酯发泡机来实施。作为聚氨酯发泡机,可以使用高压、低压以及喷雾式的机器。

[0135] 作为通过本发明的制造方法得到的硬质聚氨酯泡沫制品,优选由特别要求改善臭气的喷雾式硬质泡沫制造的隔热建筑材料。

[0136] 实施例

[0137] 以下,基于实施例进行说明,但本发明并不只限于这些实施例。

[0138] 各羟烷基化聚亚烷基多胺类的羟值按照 JIS-K-1557-1970(即,简称为邻苯二甲酸酐法的方法)进行测定。羟值(mgKOH/g)表示用 KOH 将 1g 的醇类皂化时所需要的 KOH 量(mg)。

[0139] 如本发明这样的在原料化合物上加成氧化烯烃而得到的多元醇类是具有分子量分布的多种化合物的混合物,由于这些化合物的分离和鉴定困难,因此使用测定羟值,计算出相当于制品的平均分子量的羟值的方法。如上所述,羟值(mgKOH/g)由下式定义。

[0140] 羟值 = 分子中的 OH 基团数 ÷ 平均分子量 × 56.11 × 1000

[0141] 实施例 1

[0142] 在 1000ml 的带有搅拌机的高压釜中加入 150g(1.45mol)的二亚乙基三胺(東ノ一(株)公司制造的 DETA)和 150g 水以及 0.5g 催化剂 Pd-C(5% 负载)。将高压釜密闭,氢置换后,在搅拌下升温到 120°C。接着在压力 3MPa 下向高压釜内导入氢,同时用泵经过 4 小时供给 295g(3.63mol)的 37% 甲醛水溶液。进行 1 小时熟化反应后,冷却,取出反应液。

[0143] 使用蒸馏装置从反应液中蒸馏除去水,然后在减压下蒸馏除去作为生成物的 N-甲基化的二亚乙基三胺类,得到 159g。将该生成物进行气相色谱分析和 ¹H-NMR 分析,由其结果可知:结合在二亚乙基三胺的氮原子上氢基团的 53% 变换为甲基[即,在上述通式(3)中,R¹~R⁵中的碳原子数 1~3 的烷基和氢原子的比例为[碳原子数 1~3 的烷基]/[氢原子]=53/47(摩尔比)],并且由气相色谱法可知其组成为:单甲基化物为 14%、二甲基化物为 33%、三甲基化物为 36%、四甲基化物为 17%。将该胺化合物作为化合物 A。

[0144] 在高压釜内装入 70.2g 化合物 A,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 120°C。接着用泵经过 4 小时供给 71.7g 的 1,2-氧化丙烯。进行 1 小时的熟化反应后,冷却并取出反应液,在 60°C /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时,得到 136g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 1(以下,有时称为多元醇 1)。其羟值为 465mgKOH/g。由该结果可推测羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 1 的平均分子量为 284。

[0145] 实施例 2

[0146] 在高压釜内装入 77.2g 化合物 A,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 80°C。接着经过 4 小时由耐压容器阶段性地供给 62.6g 的氧化乙烯。在 100°C 下进行 1 小时的熟化反应后,冷却并取出反应液,在 60°C /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时,得到 134g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 2。其羟值为 529mgKOH/g。由该结果可推测羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 2 的平均分子量为 249。

[0147] 实施例 3

[0148] 除了将 37% 的甲醛溶液设定为 470g(5.80mol)以外,在与实施例 1 同样的条件下进行反应、蒸馏,得到 182g 的 N-甲基化的二亚乙基三胺类。与实施例 1 同样地分析该生成物,由其结果可知:结合在二亚乙基三胺的氮原子上氢基团的 79% 变换为甲基[即,在上述通式(3)中,R¹~R⁵中的碳原子数 1~3 的烷基和氢原子的比例为[碳原子数 1~3 的烷基]/[氢原子]=79/21(摩尔比)],并可知其组成为:二甲基化物为 4%、三甲基化物为 19%、四甲基化物为 52%、五甲基化物为 25% 的组成。将该胺化合物作为化合物 B。

[0149] 在高压釜内装入 111g 化合物 B,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 120°C。接着用

泵经过 4 小时供给 45g 的 1, 2- 氧化丙烯。进行 1 小时的熟化反应后, 冷却并取出反应液, 在 60°C /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时, 得到 151g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 3。其羟值为 265mgKOH/g。由该结果可推测羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 3 的平均分子量为 222。

[0150] 实施例 4

[0151] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 111g 化合物 B, 密闭、氮气置换后, 在搅拌下升温到 80°C。接着经过 4 小时由耐压容器阶段性地供给 36g 的氧化乙烯。在 100°C 下进行 1 小时的熟化反应后, 冷却并取出反应液, 在 60°C /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时, 得到 140g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 4。其羟值为 284mgKOH/g。由该结果可推测羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 4 的平均分子量为 207。

[0152] 实施例 5

[0153] 在 1000ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 375g 除了直链以外还含有支链和环状物的四亚乙基五胺 (東ソー (株) 公司制造的 TEPA)、以及 1. 3g 催化剂 Pd-C (5% 负载)。将高压釜密闭, 氢置换后, 在搅拌下升温到 120°C。接着在压力 3MPa 下向高压釜内导入氢, 同时用泵经过 9 小时供给 480g 的 37% 甲 醛水溶液。进行 1 小时熟化反应后, 冷却, 取出反应液。

[0154] 使用蒸馏装置从反应液中蒸馏除去水, 然后在减压下得到 335g 的作为生成物的 N- 甲基化的四亚乙基五胺类。与实施例 1 同样地分析该生成物, 由其结果可知: 结合在四亚乙基五胺的氮原子上氢基团的 52% 变换为甲基 [即, 在上述通式 (3) 中, $R^1 \sim R^5$ 中的碳原子数 1 ~ 3 的烷基和氢原子的比例为 [碳原子数 1 ~ 3 的烷基]/[氢原子]=52/48 (摩尔比)], 另外, 虽然可知三甲基化物和四甲基化物是主体, 但对于其组成还不能确定。将该胺化合物作为化合物 C。

[0155] 在高压釜内装入 97. 7g 化合物 C, 密闭、氮气置换后, 在搅拌下升温到 80°C。接着经过 4 小时由耐压容器阶段性地供给 58g 的氧化乙烯。在 100°C 下进行 1 小时的熟化反应后, 冷却并取出反应液, 在 60°C /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时, 得到 150g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 5。其羟值为 439mgKOH/g。

[0156] 实施例 6

[0157] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 97. 7g 化合物 C, 密闭、氮气置换后, 在搅拌下升温到 120°C。接着用泵经过 4 小时供给 74g 的 1, 2- 氧化丙烯。进行 1 小时的熟化反应后, 冷却并取出反应液, 在 60°C /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时, 得到 166g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 6 (以下, 有时称为多元醇 6)。其羟值为 395mgKOH/g。

[0158] 实施例 7

[0159] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 80. 1g 化合物 C, 密闭、氮气置换后, 在搅拌下升温到 120°C。接着用泵经过 4 小时供给 79g 的 1, 2- 氧化丁烯。进行 1 小时的熟化反应后, 冷却并取出反应液, 在 60°C /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时, 得到 150g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 7 (以下, 有时称为多元醇 7)。其羟值为 376mgKOH/g。

[0160] 实施例 8

[0161] 在 500ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 150g (1. 14mol, 试剂) 二亚丙基三胺、以及 0. 5g 催化剂 Pd-C (5% 负载)。将高压釜密闭, 氢置换后, 在搅拌下升温到 120°C。接着在压力 3MPa 下向高压釜内导入氢, 同时用泵经过 4 小时供给 232g 的 37% 甲醛水溶液。进行

1 小时熟化反应后,冷却,取出反应液。

[0162] 使用蒸馏装置从反应液中蒸馏除去水,然后在减压下进行蒸馏,得到 142g 作为生成物的 N-甲基化的二亚丙基三胺类。与实施例 1 同样地分析该生成物,由其结果可知:结合在二亚丙基三胺的氮原子上氢基团的 51% 变换为甲基 [即,在上述通式 (3) 中, $R_1 \sim R_5$ 中的碳原子数 1 ~ 3 的烷基和氢原子的比例为 [碳原子数 1 ~ 3 的烷基]/[氢原子]=51/49(摩尔比)],并且可知其组成为:单甲基化物为 13%、二甲基化物为 36%、三甲基化物为 38%、四甲基化物为 13%。将该胺化合物作为化合物 D。

[0163] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 90.5g 化合物 D,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 120℃。接着用泵经过 4 小时供给 75g 的 1,2-氧化丙烯。进行 1 小时的熟化反应后,冷却并取出反应液,在 60℃/20mmHg 的条件下蒸发 2 小时,得到 160g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 8(以下,有时称为多元醇 8)。其羟值为 420mgKOH/g。

[0164] 实施例 9

[0165] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 83.7g 化合物 D,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 80℃。接着经过 4 小时由耐压容器阶段性地供给 59g 氧化乙烯。在 100℃ 下进行 1 小时的熟化反应后,冷却并取出反应液,在 60℃/20mmHg 的条件下蒸发 2 小时,得到 137g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 9。其羟值为 490mgKOH/g。

[0166] 实施例 10

[0167] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 75.3g 化合物 D,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 120℃。接着用泵经过 4 小时供给 84g 的 1,2-氧化丁烯。进行 1 小时的熟化反应后,冷却并取出反应液,在 60℃/20mmHg 的条件下蒸发 2 小时,得到 151g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 10。其羟值为 400mgKOH/g。

[0168] 实施例 11

[0169] 除了在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内加入 269g(3.32mol) 的 37% 甲醛水溶液以外,在与实施例 5 同样的条件下进行反应、蒸馏,得到 147g 的 N-甲基化的四亚乙基五胺类。由分析的结果可知:结合在四亚乙基五胺的氮原子上氢基团的 71% 变换为甲基,并可知五甲基化物为主体。对于其组成还不能确定。将该胺化合物作为化合物 E。

[0170] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 104.4g 化合物 E,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 120℃。接着用泵经过 4 小时供给 45g 的 1,2-氧化丙烯。进行 1 小时的熟化反应后,冷却并取出反应液,在 60℃/20mmHg 的条件下蒸发 2 小时,得到 147g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 11。其羟值为 275mgKOH/g。

[0171] 实施例 12

[0172] 在 200ml 的带有搅拌机的高压釜内装入 104.4g 化合物 E,密闭、氮气置换后,在搅拌下升温到 80℃。接着经过 4 小时由耐压容器阶段性地供给 35g 氧化乙烯。在 100℃ 下进行 1 小时的熟化反应后,冷却并取出反应液,在 60℃/20mmHg 的条件下蒸发 2 小时,得到 134g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 12。其羟值为 296mgKOH/g。

[0173] 实施例 13

[0174] 除了将 37% 甲醛水溶液设定为 115g(1.42mol) 以外,在与实施例 5 同样的条件下进行反应、蒸馏,得到 125g 的 N-甲基化的四亚乙基五胺类。由分析的结果可知:结合在四亚乙基五胺的氮原子上氢基团的 30% 变换为甲基,并可知二甲基化物为主体。对于其组成

还不能确定。将该胺化合物作为化合物 F。

[0175] 在高压釜内装入 71.7g 化合物 F, 密闭、氮气置换后, 在搅拌下升温到 120℃。接着用泵经过 4 小时供给 85.4g 的 1,2-氧化丙烯。进行 1 小时的熟化反应后, 冷却并取出反应液, 在 60℃ /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时, 得到 152g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 13。其羟值为 500mgKOH/g。

[0176] 实施例 14

[0177] 在高压釜内装入 71.7g 化合物 F, 密闭、氮气置换后, 在搅拌下升温到 80℃。接着经过 4 小时由耐压容器阶段性地供给 68g 氧化乙烯。在 100℃ 下进行 1 小时的熟化反应后, 冷却并取出反应液, 在 60℃ /20mmHg 的条件下蒸发 2 小时, 得到 134g 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 14。其羟值为 576mgKOH/g。

[0178] 实施例 15 ~ 18 和比较例 1 ~ 4

[0179] 以使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物制造半硬质聚氨酯泡沫的例子作为实施例, 以不使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物而使用各种催化剂制造半硬质聚氨酯泡沫的例子作为比较例, 如以下所示。

[0180] 以表 1 所示的原料配比混合预混物 A。三乙醇胺的量对应于各羟烷基化聚亚烷基多胺的添加量来调整, 以使聚合物的交联密度相同。

[0181] [表 1]

[0182]

	重量份(pbw)
多元醇 A ¹⁾	100
三乙醇胺	变化
水	2.8
催化剂	变化
羟烷基化 聚亚烷基多胺	变化
异氰酸酯 ²⁾	INDEX 105 ³⁾

[0183] 1) FA703, 三洋化成公司制造的聚醚多醇

[0184] 2) 异氰酸酯 (MDI) :MR200 (日本聚氨酯公司制造)

[0185] 3) INDEX=(NCO 基团摩尔数 /OH 基团摩尔数) × 100

[0186] 取 105.8g 预混物 A 放到 300ml 的聚乙烯杯中, 并以各自的反应性以下述的凝胶时间计为 50 秒的量添加表 2 所示的本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物或各种催化剂, 调整温度为 25℃。将另外的容器中的调整温度为 25℃ 的异氰酸酯液体加入到预混物 A 的杯中, 并使异氰酸酯指数 [= 异氰酸酯基团 /OH 基团 (摩尔比) × 100] 为 105, 迅速地用搅拌机以 3000rpm 搅拌 5 秒钟。将混合搅拌的混合液转移到温度调节为 40℃ 的 2 升的聚乙烯杯中, 测定发泡中的反应性。

[0187] 接着, 以同样的操作将混合液加入到温度调节为 40℃ 的模具 (内部尺寸: 295×305×25mm 的铝制品) 内, 盖上盖子进行发泡成型, 并使总泡沫密度为 94kg/m³。从混合开始 3 分钟后, 将泡沫脱模, 然后在 1 分钟后测定泡沫的脱模时硬度。另外, 由成型泡沫测定泡沫硬度和泡沫的臭气, 并进行比较。结果合并示于表 2。另外, 各测定项目的测定方

法如下。

[0188] (1) 反应性的测定项目

[0189] 膏化时间 (cream time) :用肉眼观察发泡开始时间、泡沫上升开始的时间

[0190] 凝胶时间 :测定反应进行中由液态物质变为树脂状物质的时间

[0191] 泡沫起发时间 :用肉眼测定泡沫上升停止的时间

[0192] (2) 操作时的臭气

[0193] 在进行反应液的混合操作的操作者的后方 1m 处站立 3 名评价者,观测臭气,作为操作时的臭气,如下进行评价。

[0194] ○ :令人不愉快的臭气小

[0195] △ :稍有令人不愉快的臭气

[0196] × :有非常令人不愉快的臭气

[0197] (3) 泡沫的脱模时硬度

[0198] 从混合开始 3 分钟后,将泡沫脱模,然后在 1 分钟后用 ShoreC 硬度计测定泡沫的脱模时硬度。

[0199] (4) 泡沫的硬度

[0200] 从混合开始 3 分钟后,将泡沫脱模,然后在 24 小时后用 ShoreC 硬度计测定泡沫的硬度。

[0201] (5) 氯乙烯片污染试验 (PVC 变色)

[0202] 将含有表皮的泡沫切成 $7 \times 7 \times 2.5$ cm 的尺寸,将其放入到 2000ml 的可分离式烧瓶中,将 5×5 cm 的白色氯乙烯片吊在空中,盖上盖子密闭,在 $100^{\circ}\text{C} \times 72$ 小时的条件下放置后,用肉眼确认氯乙烯片的污染程度,对于颜色的变化如下进行评价。

[0203] ○ :没有变色

[0204] × :变为红色

[0205] 由于氯乙烯片因从泡沫中挥发的胺而变为红色,片变色表示从泡沫中排出胺,不变色时,可以说从泡沫中几乎不排出胺。

[0206]

表 2

	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
添加量 (pbw)								
TEOA ¹⁾	2.3	2.4	2.4	2.3	3	3	3	3
多元醇 1	1.8							
多元醇 6		1.8						
多元醇 7			1.9					
多元醇 8				2.1				
L33 ²⁾					1			
DMAPA ³⁾						1		
TEPAPM ⁴⁾							0.6	
一元醇 ⁵⁾								0.8
反应性(秒)								
膏化时间	15	16	16	17	20	15	11	13
凝胶时间	50	50	50	50	50	50	50	51
泡沫起发时间	65	66	66	69	67	66	64	67
泡沫物性								
总密度(kg/m ³)	94	94	94	94	94	94	94	94
脱模时硬度(Shore C)	12	17	19	18	3	0	12	7
泡沫硬度(Shore C)	30	30	32	32	32	23	31	24
VOC s								
操作时的臭气	○	○	○	○	△	×	△	△
PVC 变色	○	○	○	○	×	○	×	○

- 1) 三乙醇胺(关东化学(株)公司制造)
- 2) 三亚乙基二胺的 33.3%的一缩二丙二醇溶液(東ソー(株)公司制造的 TEDA-L33)
- 3) N,N-二甲基丙二胺(试剂)
- 4) 除了直链以外还含有支链和环状体的四亚乙基五胺(東ソー(株)公司制造的 TEPA)的 100%甲基化物
- 5) N-(2-羟丙基)-N,N',N''-四甲基二亚乙基三胺(合成品)

[0207] 由上述表中可知,实施例 15 ~ 实施例 18 是使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的例子,得到的聚氨脂泡沫脱模时的硬度高、操作时几乎没有臭气,另外,不会污染氯乙烯片。

[0208] 与此相反,比较例 1 是使用常用的叔胺催化剂的例子,得到的聚氨脂泡沫脱模时的硬度低、操作时有臭气,另外,污染氯乙烯片。比较例 2 是使用常用的反应型胺催化剂的例子,得到的聚氨脂泡沫的脱模时的硬度以及泡沫的硬度都低、操作时有臭气。比较例 3 是使用聚亚烷基多胺的所有活泼氢基团都被甲基取代的化合物的例子,操作时有臭气,并且污染氯乙烯片。比较例 4 是使用如下的化合物的例子,所述化合物为:使用 1,2-氧化丙烯将聚亚烷基多胺的一个活泼氢基团羟烷基化,其他的活泼氢基团被甲基取代的化合物,得到的聚氨脂泡沫的脱模时的硬度以及泡沫的硬度都低、操作时有臭气。

[0209] 实施例 19 ~ 实施例 22 以及比较例 5 ~ 比较例 7

[0210] 以使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物制造软质聚氨酯泡沫的例子作为实施例,以不使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物而使用各种催化剂制造软质聚氨酯泡沫的例子作为比较例,如以下所示。

[0211] 以表 3 所示的原料配比混合预混物 B。

[0212] [表 3]

[0213]

	重量份(pbw)
多元醇 B ¹⁾	92.6
多元醇 C ¹⁾	1.9
交联剂 B ³⁾	0.65
水	3.2
泡沫稳定剂 ⁴⁾	1.0
异氰酸酯 ²⁾	INDEX = 100 ⁶⁾

[0214] 1) CP4711, ダウ公司制造的聚醚多醇

[0215] 2) CP1421, ダウ公司制造的聚醚多醇

[0216] 3) 二乙醇胺(关东化学(株)公司制造)

[0217] 4) B4113LF(ゴールドシユミット公司制造的聚硅氧烷类表面活性剂)

[0218] 5) NE112, ダウ公司制造的异氰酸酯(MDI)

[0219] 6) INDEX = (NCO 基团摩尔数 / OH 基团摩尔数) × 100

[0220] 取 100.4g 预混物 B 放到 300ml 的聚乙烯杯中,添加表 4 所示的本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物或各种催化剂,调整温度为 20°C。将另外的容器中的调整温度为 20°C 的异氰酸酯液体 56.2g 加入到预混物 B 的杯中,并使异氰酸酯指数 [= 异氰酸酯基团 / OH 基团(摩尔比) × 100] 为 100,迅速地用搅拌机以 6000rpm 搅拌 5 秒钟。将混合搅拌的混合液转移到温度调节为 40°C 的 2 升的聚乙烯杯中,测定发泡中的反应性。

[0221] 接着,以同样的操作和规模(スケール)从温度调节为 60°C 的模具(内部尺寸: 250 × 250 × 80mm 的铝制品)内的端部添加混合液,盖上盖子进行发泡成型。从加入混合液的时刻开始 3 分钟后,将泡沫脱模。结果合并示于表 4。另外,各测定项目的测定方法如下。

[0222] (1) 反应性的测定项目

[0223] 膏化时间:用肉眼观察发泡开始时间、泡沫上升开始的时间

[0224] 凝胶时间:测定反应进行中由液态物质变为树脂状物质的时间

[0225] 泡沫起发时间 :用肉眼测定泡沫上升停止的时间

[0226] (2) 操作时的臭气

[0227] 在进行反应液的混合操作的操作者的后方 1m 处站立 3 名评价者,观测臭气,作为操作时的臭气,如下进行评价。

[0228] ○ :令人不愉快的臭气小

[0229] △ :稍有令人不愉快的臭气

[0230] × :有非常令人不愉快的臭气

[0231] (3) 泡沫的硬度

[0232] 从混合开始 3 分钟后,将泡沫脱模,立即将泡沫强制压缩,使孔连通化,然后在 24 小时后按照 JIS-K6401-1997 标准测定 65% 压缩强度。

[0233] (4) 泡沫的胺臭气

[0234] 由测定了泡沫芯密度的泡沫切成 5×5×5cm 尺寸的泡沫,放入到蛋黄酱瓶(マヨネーズ瓶)中,盖上盖子后,在 50℃ 下加热 1 天,让 10 名评价者闻该泡沫的臭气,测定胺臭的强度。

[0235] ○ :几乎没有臭气

[0236] △ :稍有臭气

[0237] × :有强烈的臭气

[0238]

表 4

	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	比较例 5	比较例 6	比较例 7
添加量 (pbw)							
L 33 ¹⁾			0.75	0.75		1.5	0.75
DMEA ²⁾					2.8		1.2
多元醇 7	3.6		1.4				
多元醇 8		4.2		1.8			
反应性 (秒)							
膏化时间	8	8	8	8	7	8	7
凝胶时间	43	42	42	43	43	44	43
泡沫起发时间	48	53	60	57	56	61	58
泡沫物性							
总密度 (kg/m ³)	52	52	52	52	52	52	52
模芯密度 (kg/m ³)	51	50	49	49	50	49	50
硬度 ILD 65% (kN/m ²)	20	21	21.8	20.7	17.7	20.8	18.6
VOCs							
操作时的臭气	○	○	△	△	×	×	×
泡沫的胺臭气	○	○	△	△	△	×	×

1) 三亚乙基二胺的 33.3% 的一缩二丙二醇溶液 (東ソー(株)公司制造的 TEDA-L33)

2) N,N-二甲基乙醇胺 (关东化学(株)公司制造)

[0239] 1) 三亚乙基二胺的 33.3% 的一缩二丙二醇溶液 (東ソー(株)公司制造的 TEDA-L33)

[0240] 2)N,N-二甲基乙醇胺(关东化学(株)公司制造)

[0241] 由上述表中可知,实施例 19~实施例 20 是使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物的例子,得到的聚氨脂泡沫具有充分的硬度,另外,操作时以及泡沫几乎没有臭气。实施例 21~实施例 22 是使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物,并将常用的叔胺催化剂的使用量减半的例子,得到的聚氨脂泡沫具有充分的硬度,另外,操作时以及泡沫的臭气小。

[0242] 与此相反,比较例 5 是使用常用的反应型催化剂的例子,得到的聚氨脂泡沫的硬度不充分,另外,操作时以及泡沫有臭气。比较例 6 是使用常用的叔胺催化剂的例子,操作时以及泡沫有臭气。比较例 7 是将常用的反应型催化剂和常用的叔胺催化剂组合使用的例子,得到的聚氨脂泡沫的硬度不充分,另外,操作时以及泡沫有臭气。

[0243] 实施例 23~实施例 25 以及比较例 8~比较例 11

[0244] 作为本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,以使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物以及分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物制造硬质聚氨酯泡沫的例子作为实施例 23~实施例 24,如以下所示。另外,以使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物但不使用分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物制造硬质聚氨酯泡沫的例子作为实施例 25,如以下所示。此外,以不使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物制造硬质聚氨酯泡沫的例子作为比较例 8~比较例 11,如以下所示。

[0245] 以表 5 所示的原料配比混合预混物 C。

[0246] [表 5]

[0247]

	重量份(pbw)
胺类多元醇 ¹⁾	0~40
蔗糖类多元醇 ²⁾	60~90
多元醇 1 ³⁾	0~10
水	5
铅催化剂 ⁴⁾	0~0.3
催化剂 1 ⁵⁾	0~12
催化剂 2 ⁶⁾	0~3
催化剂 3 ⁷⁾	0~3
硅泡沫稳定剂 ⁸⁾	1.5
阻燃剂 ⁹⁾	20
异氰酸酯 ¹⁰⁾	INDEX=110 ¹¹⁾

[0248]

[0249] 1) 胺类多元醇旭硝子公司制造的 EXCENOL450ED

[0250] 2) 蔗糖类多元醇武田药品工业公司制造的 SG360

[0251] 3) 羟烷基化聚亚烷基多胺组合物 6

[0252] 4) 辛酸铅,铅 20% 溶液(日本化学产业公司制造)

[0253] 5) 三亚乙基二胺的 33.3% 的乙二醇溶液(東ソー(株)公司制造的 TEDA-L33E)

[0254] 6) N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基双(2-氨基乙基)醚(合成品)

[0255] 7) N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)乙二胺(東ソー(株)公司制造的 TOYOCAT-RX5)

[0256] 8) 東レダウシリコン公司制造的 L5420

[0257] 9) 三(氯丙基)磷酸(大八化学公司制造的 TMCPP)

[0258] 10) ポリメリック MDI(日本聚氨酯公司制造的 MR200)

[0259] 11) INDEX=(NCO 基团摩尔数 /OH 基团摩尔数)×100

[0260] 取 55g 表 1 所示配比的各预混物 C 放到 300ml 的聚乙烯杯中,调整温度为 8℃。将另外的容器中的调整温度为 8℃的异氰酸酯液体加入到预混物 C 的杯中,并使异氰酸酯指数 [= 异氰酸酯基团 /OH 基团(摩尔比)×100] 为 110,迅速地用搅拌机以 6000rpm 搅拌 4 秒钟。将混合搅拌的混合液转移到温度调节为 23℃的 2 升的聚乙烯杯中,测定发泡中的反应性。接着测定成型泡沫的芯密度。结果合并示于表 6 中。

[0261] [表 6]

[0262]

[0263]

	实施例 23	实施例 24	实施例 25	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
添加量(pbw)							
胺类多元醇	30	30	30	40	40	40	40
蔗糖类多元醇	60	60	60	60	60	60	60
多元醇 6	10	10	10				
铅催化剂				0.3			
催化剂 1	3	4	6.5	6.5	1.2	5.5	7
催化剂 2	2					3	
催化剂 3		2					3
反应性(秒)							
膏化时间	6.9	7.3	8.2	9.5	10	7.2	7.7
凝胶时间	14	14	14	14	14	14	13
泡沫起发时间	21	20	21	18	21	21	21
泡沫物性							
芯密度(kg/m ³)	27	26	27	41	24	28	23

[0264] 另外,各测定项目的测定方法如下。

[0265] 膏化时间:用肉眼观察发泡开始时间、泡沫上升开始的时间

[0266] 凝胶时间:测定反应进行中由液态物质变为树脂状物质的时间

[0267] 泡沫起发时间:用肉眼测定泡沫上升停止的时间。在同样的凝胶时间下,上升时间越短,可以说固化性越优异。

[0268] 芯密度:将泡沫的芯部分切成 10cm×10cm×6cm 的尺寸,测定其重量,计算出芯密度。

[0269] 由表 6 可知,实施例 23 和实施例 24 是使用本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物和常用的胺类多元醇作为多元醇,使用分子内含有 1 个以上活泼氢基团的叔胺化合物和三亚乙基二胺作为催化剂的例子,可以削减比较例 8 使用的有害的铅催化剂。另外,实施例 23 和实施例 24 与不使用铅催化剂的比较例 9 相比,可以大幅度削减挥发性胺催化剂的使用量。

[0270] 另外,实施例 25 与只使用三亚乙基二胺作为催化剂的比较例 9 相比,可以削减挥

发性胺催化剂的使用量。比较例 10 和比较例 11 是使用常用的胺类多元醇的例子,与实施例 23 ~ 25 相比,胺催化剂的使用量变多。

[0271] 工业实用性

[0272] 本发明的羟烷基化聚亚烷基多胺组合物由于具有多个羟基,分子量比较大,并具有催化能力,因此在聚氨酯树脂的制造方法中使用该组合物时,不会使聚氨酯树脂的物性降低,可以减少以往的胺催化剂的使用量,而且可以生产性、成型性良好且廉价地得到聚氨酯制品,且不会引起臭气问题或毒性、环境问题。

[0273] 另外,按照本发明的硬质聚氨酯泡沫的制造方法,可以成型性良好地得到硬质聚氨酯泡沫制品,且不会引起上述的臭气问题或毒性、环境问题。