

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5550450号  
(P5550450)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl.

**C08G 18/24**  
**C08G 101/00**

F 1

C08G 18/24  
C08G 101:00

## 請求項の数 4 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2010-120086 (P2010-120086)  
 (22) 出願日 平成22年5月26日 (2010.5.26)  
 (65) 公開番号 特開2010-275551 (P2010-275551A)  
 (43) 公開日 平成22年12月9日 (2010.12.9)  
 審査請求日 平成25年5月22日 (2013.5.22)  
 (31) 優先権主張番号 10 2009 022 817.9  
 (32) 優先日 平成21年5月27日 (2009.5.27)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 504037346  
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ  
 エンゲゼルシャフト  
 B a y e r M a t e r i a l S c i e n  
 c e A G  
 ドイツ連邦共和国デーー51368レーフ  
 エルクーゼン  
 (74) 代理人 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 車二  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 憲一  
 (74) 代理人 100083356  
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放出の少ない軟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】

A 1 ) イソシアネート基反応性水素原子を含有し、400 ~ 15,000 の分子量を有する化合物；

A 2 ) 任意に、イソシアネート基反応性水素原子を含有し、62 ~ 399 の分子量を有する化合物；

A 3 ) 水および／または物理的発泡剤；

A 4 ) 任意に、少なくとも1種の助剤および／または添加剤；

A 5 ) 少なくとも1種の、炭素数12 ~ 16のカルボン酸の錫(II)塩；および

B ) ジイソシアネートまたはポリイソシアネート

からポリウレタンフォームを製造する方法であって、成分A 1 )と任意に成分A 2 )を、成分A 3 )および成分A 5 )並びに任意に成分A 4 )の存在下で成分B )と反応させることを含み、

成分A 5 )が、式(I)：

## 【化1】



[式中、xは11 ~ 15の整数であり、 $C_x H_{2x+1}$ は分枝炭素鎖である。]

で示されるカルボン酸錫(II)塩を含む方法。

10

20

**【請求項 2】**

前記した少なくとも 1 種の助剤および / または添加剤が、成分 A 5 ) とは異なる触媒、界面活性添加剤、顔料、および / または防炎加工剤である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

10 ~ 200 kg / m<sup>3</sup> の見掛け密度を有する軟質ポリウレタンフォームを製造する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

成分 A 5 ) の他に別のカルボン酸錫 ( II ) 塩を使用しない、請求項 1 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

10

**【0001】**

本発明は、ポリウレタンフォーム、特に軟質ポリウレタンフォームの製造方法であって、得られるポリウレタンフォームが低い放出値と良好な耐老化性とを有する方法を提供する。

**【背景技術】****【0002】**

ポリウレタンフォームが揮発性有機成分 ( VOC ) を放し出得、この放出が一般に望ましくないことは、従来技術から知られている。該放出は、例えば、VDA 278 に従つた方法による測定で検出される。

**【0003】**

20

DE - A 1 121 802 および US 3 397 158 は、炭素数 1 ~ 18 のカルボン酸の錫 ( II ) 塩、例えば、オクタン酸錫 ( II ) 、オレイン酸錫 ( II ) 、ステアリン酸錫 ( II ) 、酢酸錫 ( II ) または 2 - エチルヘキサン酸錫 ( II ) を用いた、ポリウレタンフォームの製造方法を開示している。

**【0004】**

リシノール酸錫 ( II ) 塩 Sn ( C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ( 例えば、ドイツ国 45127 エッセン在 Evonik Goldschmidt GmbH 製 Kosmos ( 登録商標 ) EF ) を用いた、ポリウレタンフォームの製造方法もまた知られている。

**【0005】**

従来技術から知られている錫触媒は、ポリウレタンフォームの製造において、例えば、高い放出値または曇り値 ( 例えば VDA 278 に従う ) 並びに老化後の低下した機械的性質のような複数の欠点を有する。

30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】 DE - A 1 121 802

【特許文献 2】 US 3 397 158

【特許文献 3】 DE - A 1 694 142

【特許文献 4】 DE - A 1 694 215

【特許文献 5】 DE - A 1 720 768

40

**【非特許文献】****【0007】**

【非特許文献 1】 Kunststoff-Handbuch 第 7 卷、Polyurethane, Vieweg および Hoechlein 編、Carl Hanser Verlag Munich 1966

【非特許文献 2】 非特許文献 1 の改訂版、G. Oertel 編、Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1993

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

少ない放出と良好な耐老化性 ( 特に、良好なレベルの圧縮永久歪値 ) の両方を有するポ

50

リウレタンフォームを提供する、多くの要求が存在する。従って、本発明の目的は、少ない放出と良好な耐老化性（特に、良好なレベルの圧縮永久歪値、並びに熱風老化後および蒸気オートクレーブ中での老化後の良好なレベルの圧縮永久歪値）の両方を有するポリウレタンフォーム（特に軟質ポリウレタンフォーム）の製造を可能にする方法を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0009】**

本発明の態様は、

A 1 ) イソシアネート基反応性水素原子を含有し、400 ~ 15,000 の分子量を有する化合物；

10

A 2 ) 任意に、イソシアネート基反応性水素原子を含有し、62 ~ 399 の分子量を有する化合物；

A 3 ) 水および／または物理的発泡剤；

A 4 ) 任意に、少なくとも1種の助剤および／または添加剤；

A 5 ) 少なくとも1種の、炭素数10 ~ 16のカルボン酸の錫(II)塩；および

B ) ディイソシアネートまたはポリイソシアネート

からポリウレタンフォームを製造する方法であって、成分A 1 ) と任意に成分A 2 ) を、成分A 3 ) および成分A 5 ) 並びに任意に成分A 4 ) の存在下で成分B ) と反応させることを含む方法である。

**【0010】**

20

本発明の別の態様は、前記した少なくとも1種の助剤および／または添加剤が、成分A 5 ) とは異なる触媒、界面活性添加剤、顔料、および／または防炎加工剤である、前記方法である。

**【0011】**

本発明の別の態様は、

成分A 1 ) を、成分A 1 ) 、A 2 ) 、A 3 ) およびA 4 ) の重量部の和に基づいて75 ~ 99.5重量部の量で使用し；

成分A 2 ) を、成分A 1 ) 、A 2 ) 、A 3 ) およびA 4 ) の重量部の和に基づいて0 ~ 10重量部の量で使用し；

成分A 3 ) を、成分A 1 ) 、A 2 ) 、A 3 ) およびA 4 ) の重量部の和に基づいて0.5 ~ 2.5重量部の量で使用し；

30

成分A 4 ) を、成分A 1 ) 、A 2 ) 、A 3 ) およびA 4 ) の重量部の和に基づいて0 ~ 10重量部の量で使用し；

成分A 5 ) を、成分A 1 ) 、A 2 ) 、A 3 ) およびA 4 ) の重量部の和に基づいて0.01 ~ 5重量部の量で使用し、

50 ~ 250の特性値で実施される、前記方法である。

**【0012】**

40

本発明の別の態様は、成分B ) が、2,4-トリレン-ジイソシアネート、2,6-トリレン-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタン-ジイソシアネート、およびポリフェニル-ポリメチレン-ポリイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、前記方法である。

**【0013】**

本発明の別の態様は、95 ~ 125の特性値で実施される、前記方法である。

**【0014】**

本発明の別の態様は、10 ~ 200 kg / m<sup>3</sup>の見掛け密度を有する軟質ポリウレタンフォームを製造する、前記方法である。

**【0015】**

本発明の別の態様は、成分A 5 ) が炭素数12 ~ 16のカルボン酸の錫(II)塩を含む、前記方法である。

50

## 【0016】

本発明の別の態様は、成分A5)が式(I)：

## 【化1】



[式中、xは9～15の整数であり、 $C_x H_{2x+1}$ は分枝炭素鎖である。]で示されるカルボン酸錫(I I)塩を含む、前記方法である。

## 【0017】

本発明の別の態様は、xが11～15の整数である、前記方法である。

## 【0018】

本発明の別の態様は、成分A5)が2-ブチルオクタン酸錫(I I)塩を含む、前記方法である。

10

## 【0019】

本発明の別の態様は、成分A5)が2-ヘキシリデカン酸錫(I I)塩を含む、前記方法である。

## 【0020】

本発明の別の態様は、成分A5)の他に別のカルボン酸錫(I I)塩を使用しない、前記方法である。

## 【0021】

本発明の更に別の態様は、前記方法によって得られたポリウレタンフォームである。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

本発明の目的は、

A 1) イソシアネート反応性水素原子を含有し、400～15,000の分子量を有する化合物；

A 2) 任意に、イソシアネート反応性水素原子を含有し、62～399の分子量を有する化合物；

A 3) 水および／または物理的発泡剤；

A 4) 任意に、

a) 成分A5)とは異なる触媒、

30

b) 界面活性添加剤、

c) 顔料または防炎加工剤

のような、助剤および添加剤；

A 5) 少なくとも1種の、炭素数10～16のカルボン酸の錫(I I)塩；および

B) ディイソシアネートまたはポリイソシアネート

からポリウレタンフォームを製造する方法、好ましくは軟質ポリウレタンフォームを製造する方法によって達成される。

## 【0023】

本発明は特に、

成分A)：

40

A 1) 成分A1)～A4)の重量部の和に基づいて75～99.5重量部、好ましくは89～97.8重量部の、イソシアネート反応性水素原子を含有し、400～15,000の分子量を有する化合物、

A 2) 成分A1)～A4)の重量部の和に基づいて0～10重量部、好ましくは0～2重量部の、イソシアネート反応性水素原子を含有し、62～399の分子量を有する化合物、

A 3) 成分A1)～A4)の重量部の和に基づいて0.5～2.5重量部、好ましくは2～5重量部の、水および／または物理的発泡剤、

A 4) 成分A1)～A4)の重量部の和に基づいて0～10重量部、好ましくは0.2～4重量部の、

50

- a ) 成分 A 5 ) とは異なる触媒、
- b ) 界面活性添加剤、
- c ) 顔料または防炎加工剤

のような、助剤および添加剤；

A 5 ) 成分 A 1 ) ~ A 4 ) の重量部の和に基づいて 0 . 0 1 ~ 5 重量部、好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 重量部、特に好ましくは 0 . 1 ~ 1 重量部の、少なくとも 1 種の、炭素数 1 0 ~ 1 6 のカルボン酸の錫 ( I I ) 塩と、

成分 B ) :

B ) ジイソシアネートまたはポリイソシアネート

10 とからポリウレタンフォームを製造する方法、好ましくは軟質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、5 0 ~ 2 5 0 、好ましくは 7 0 ~ 1 5 0 、特に好ましくは 9 5 ~ 1 2 5 の特性値で実施され、組成物中の成分 A 1 ) + A 2 ) + A 3 ) + A 4 ) の重量部の和が 1 0 0 になるように本発明における成分 A 1 ) ~ A 4 ) について記載されている重量部の全てが標準化されている方法を提供する。

#### 【 0 0 2 4 】

イソシアネート系のフォームの製造方法はそれ自体知られており、例えば、D E - A 1 6 9 4 1 4 2 、D E - A 1 6 9 4 2 1 5 、D E - A 1 7 2 0 7 6 8 、Kunststoff-Handbuch 第 7 卷、Polyurethane, Vieweg および Hoechlein 編、Carl Hanser Verlag Munich 1966 、およびこの本の改訂版、G. Oertel 編、Carl Hanser Verlag Munich , Vienna 1993 に記載されている。 20

#### 【 0 0 2 5 】

これに関して、フォームは主に、ウレタン基および / またはウレトジオン基および / またはウレア基および / またはカルボジイミド基を含有するフォームである。本発明に従った使用は、好ましくは、ポリウレタンフォームおよびポリイソシアヌレートフォームの製造で行われる。

#### 【 0 0 2 6 】

以下により詳細に記載する成分を、イソシアネート系のフォームの製造に使用できる。

#### 【 0 0 2 7 】

成分 A 1 )

成分 A 1 ) に従った出発成分は、少なくとも 2 個のイソシアネート反応性水素原子を含有し、概して 4 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0 の分子量を有する化合物である。これは、アミノ基、チオ基またはカルボキシル基を含有する化合物に加えて、好ましくはヒドロキシル基を含有する化合物、特に 2 ~ 8 個のヒドロキシル基を含有する化合物、とりわけ、1 0 0 0 ~ 6 0 0 0 、好ましくは 2 0 0 0 ~ 6 0 0 0 の分子量を有するもの、例えば、少なくとも 2 個、概して 2 ~ 8 個、好ましくは 2 ~ 6 個のヒドロキシル基を含有するポリエーテルおよびポリエステル並びにポリカーボネートおよびポリエステルアミドを意味すると理解され、その例は、均質ポリウレタンおよび気泡ポリウレタンの製造のためにそれ自体知られているもの、例えば E P - A 0 0 0 7 5 0 2 の第 8 ~ 1 5 頁に記載されているものである。少なくとも 2 個のヒドロキシル基を含有するポリエーテルが、本発明において好ましい。 30

#### 【 0 0 2 8 】

成分 A 2 )

少なくとも 2 個のイソシアネート反応性水素原子を含有し、3 2 ~ 3 9 9 の分子量を有する化合物を、成分 A 2 ) として任意に使用する。これは、ヒドロキシル基および / またはアミノ基および / またはチオール基および / またはカルボキシル基を含有する化合物、好ましくはヒドロキシル基および / またはアミノ基を含有する化合物を意味すると理解され、連鎖延長剤または架橋剤として作用する。該化合物は、概して 2 ~ 8 個、好ましくは 2 ~ 4 個のイソシアネート反応性水素原子を含有する。例えば、成分 A 2 ) として、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、ソルビトールおよび / またはグリセロールを使用できる。成分 A 2 ) に従った化合物の更なる例は、E P - A 0 40

50

007 502 の第 16 ~ 17 頁に記載されている。

【0029】

成分 A3 )

成分 A3 ) として、水および / または物理的発泡剤を使用する。発泡剤として、例えば物理的発泡剤として、二酸化炭素および / または高揮発性有機物質を使用する。

【0030】

成分 A4 )

任意に、成分 A4 ) として、以下のような助剤および添加剤を使用する :

- a ) 成分 A5 ) とは異なる触媒 (活性剤)、
- b ) 界面活性添加剤 (界面活性剤)、例えば乳化剤および気泡安定剤、特に放出の少ないもの、例えば Tegostab (登録商標) LF シリーズの製品、
- c ) 添加剤、例えば、反応抑制剤 (例えば、塩酸または有機酸ハライドのような酸性物質)、気泡調節剤 (例えば、パラフィンまたは脂肪アルコールまたはジメチルポリシロキサン)、顔料、色素、防炎加工剤 (例えばリン酸トリクレシル)、老化および屋外暴露の影響に対する安定剤、可塑剤、制カビ作用を有する物質および制菌作用を有する物質、充填剤 (例えば、硫酸バリウム、珪藻土、ブラックまたは調製チョーク (prepared chalk)) および離型剤。

【0031】

任意に併用されてよいこれらの助剤および添加剤は、例えば、E P - A 0 0 0 0 389 の第 18 ~ 21 頁に記載されている。本発明に従って任意に併用されてよい助剤および添加剤の更なる例、それらの助剤および添加剤の使用方法および作用の詳細は、Kunststoff-Handbuch, 第 7 卷、G. Oertel 編、Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第 3 版、1993 の例えば第 104 ~ 127 頁に記載されている。

【0032】

好ましく使用される触媒は、脂肪族第三級アミン (例えば、トリメチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、3 - ジメチルアミノプロピルアミン、N , N - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - イソプロパノールアミン)、脂環式第三級アミン (例えば 1 , 4 - ジアザ (2 , 2 , 2) ビシクロオクタン)、脂肪族アミノエーテル (例えば、ビス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) エタノールおよび N , N , N - トリメチル - N - ヒドロキシエチル - ビスアミノエチルエーテル)、脂環式アミノエーテル (例えば N - エチルモルホリン)、脂肪族アミジン、脂環式アミジン、尿素および尿素誘導体 (例えばアミノアルキル尿素、例えば E P - A 0 176 013 を参照、特に (3 - ジメチルアミノプロピルアミン) - ウレア) である。

【0033】

成分 A5 )

成分 A5 ) として、カルボン酸錫 (II) 塩、特に、10 ~ 16 個、好ましくは 12 ~ 16 個の炭素原子を含有するカルボン酸の錫 (II) 塩を使用する。好適には、本発明に従った方法において、成分 A5 ) の他に別のカルボン酸錫 (II) 塩を使用しない。

【0034】

本発明の好ましい態様では、成分 A5 ) として、式 (I) :

【化 2】



[式中、x は 9 ~ 15 、好ましくは 11 ~ 15 の整数を示す。] で示される少なくとも 1 種の錫 (II) 塩を使用する。

【0035】

特に好ましくは、式 (I) において、カルボキシレートのアルキル鎖  $C_x H_{2x+1}$  は分枝炭素鎖である。即ち、 $C_x H_{2x+1}$  はイソアルキル基である。

【0036】

2 - プチルオクタン酸の錫 (II) 塩、即ち 2 - プチルオクタン酸錫 (II) 塩、2 -

50

ヘキシリルデカン酸の錫(II)塩、即ち2-ヘキシリルデカン酸錫(II)塩が特に好ましい。

【0037】

本発明に従った錫(II)塩は、成分A)およびB)からのポリウレタンフォームの製造において触媒として作用する。本発明に従った錫(II)塩は、従来技術から知られている錫(II)塩より技術的に優れている。本発明に従った錫(II)塩は、良好な加工性と共に、低い放出値(例えばVDA 278法によって測定されるVOC値)と良好な耐老化性(例えば圧縮永久歪)とを有するポリウレタンフォームをもたらす。

【0038】

成分B)として、例えばW. SiefkenによってJustus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第75~136頁に記載されているような、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族および複素環式のポリイソシアネートを使用し、その例は、式(I I)：

【化3】



[式中、nは2~4、好ましくは2~3であり、Qは、2~18個、好ましくは6~10個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素基、4~15個、好ましくは6~13個の炭素原子を含有する脂環式炭化水素基、または8~15個、好ましくは8~13個の炭素原子を含有する芳香脂肪族炭化水素基を示す。]

で示されるものである。

【0039】

例えば、これらは、EP-A 0 007 502の第7~8頁に記載されているようなポリイソシアネートである。特に好ましい化合物は、概して、工業的に容易に入手可能なポリイソシアネート、例えば、2,4-トルイレン-ジイソシアネートおよび2,6-トルイレン-ジイソシアネート並びにこれら異性体('TDI')の所望の混合物；例えばアニリン-ホルムアルデヒド縮合および続くホスゲン化によって調製されるようなポリフェニル-ポリメチレン-ポリイソシアネート('粗MDI')、並びにカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレア基またはビウレット基を含有するポリイソシアネート('変性ポリイソシアネート')、特に、2,4-トルイレン-ジイソシアネートおよび/または2,6-トルイレン-ジイソシアネート或いは4,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートを変性したものである。好ましくは、2,4-トルイレン-ジイソシアネートおよび2,6-トルイレン-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネートおよび2,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネートおよび2,2'-ジフェニルメタン-ジイソシアネート、並びにポリフェニル-ポリメチレン-ポリイソシアネート('多核MDI')からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を、成分B)として使用する。

【0040】

ポリウレタンフォームの製造方法の手順

ポリウレタンフォームは、スラブ材フォーム製造の様々な方法によって、または型内で製造され得る。本発明に従った方法を実施するため、それ自体知られている一段階法、ブレポリマー法、またはセミブレポリマー法によって反応成分を反応させる。US 2 764 565に記載されているような機械設備を好ましくは使用する。本発明においても可能である配合設備の詳細は、ViewegおよびHoechtl (編) : Kunststoff-Handbuch, 第7巻、Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, 第121~205頁に記載されている。

【0041】

本発明によれば、フォームの製造において、閉じた型内で発泡を実施することもできる。これに関して、反応混合物を型に導入する。金属、例えばアルミニウム、またはプラスチック、例えばエポキシ樹脂が、型の材料として可能である。発泡性反応混合物は、型内

10

20

30

40

50

で発泡し、成形物品を生じる。これに関して、発泡成形は、成形品がその表面に気泡構造を有するように実施され得る。しかしながら、成形品が密なスキンと気泡質コアを有するように発泡成形を実施することもできる。本発明によれば、これに関連して、生じるフォームが型をちょうど満たす量で発泡性反応混合物を型に導入する手順も可能である。しかしながら、型の内部をフォームで満たすのに必要な量より多い発泡性反応混合物を型に導入する手順もまた可能である。後者の場合、製造はいわゆる「過装入」で実施され、そのような手順は、例えば U.S. 3 178 490 および U.S. 3 182 104 から知られている。

#### 【0042】

それ自体知られている「外部離型剤」、例えばシリコーン油を、発泡成形にしばしば併用する。しかしながら、例えば DE - OS 21 21 670 および DE - OS 23 07 589 から明らかであるような、いわゆる「内部離型剤」を、場合により外部離型剤と混合して、使用することもできる。

#### 【0043】

ポリウレタンフォームは、好ましくは、それ自体知られている、スラブ材発泡法またはダブルコンベヤーベルト法によって製造される（例えば、"Kunststoffhandbuch"，第7巻、Carl Hanser Verlag, Munich Vienna, 第3版、1993, 第148頁参照）。

#### 【0044】

本発明に従った方法は、好ましくは  $10 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ 、特に好ましくは  $15 \sim 80 \text{ kg/m}^3$  の（嵩密度とも称される）見掛け密度を有する軟質ポリウレタンフォームの製造に使用される。

#### 【0045】

前記した引用文献の全てを、有用な目的の全てのために、その全体を引用してここに組み込む。

#### 【0046】

本発明を具体化するある特定の構成を示し記載したが、基本的な本発明の概念の意図および範囲から逸脱することなく一部の様々な変更および再設定が可能であり、その変更および再設定が本明細書で示し記載した特定のものに限定されないことは、当業者に明らかであろう。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] A1) イソシアネート基反応性水素原子を含有し、 $400 \sim 15,000$  の分子量を有する化合物；

A2) 任意に、イソシアネート基反応性水素原子を含有し、 $62 \sim 399$  の分子量を有する化合物；

A3) 水および／または物理的発泡剤；

A4) 任意に、少なくとも1種の助剤および／または添加剤；

A5) 少なくとも1種の、炭素数 $10 \sim 16$ のカルボン酸の錫(II)塩；および

B) ディイソシアネートまたはポリイソシアネート

からポリウレタンフォームを製造する方法であって、成分A1)と任意に成分A2)を、成分A3)および成分A5)並びに任意に成分A4)の存在下で成分B)と反応させることを含む方法。

[2] 前記した少なくとも1種の助剤および／または添加剤が、成分A5)とは異なる触媒、界面活性添加剤、顔料、および／または防炎加工剤である、上記[1]に記載の方法。

[3] 成分A1)を、成分A1)、A2)、A3)およびA4)の重量部の和に基づいて $75 \sim 99.5$  重量部の量で使用し；

成分A2)を、成分A1)、A2)、A3)およびA4)の重量部の和に基づいて0～10 重量部の量で使用し；

成分A3)を、成分A1)、A2)、A3)およびA4)の重量部の和に基づいて0～5～25 重量部の量で使用し；

10

20

30

40

50

成分 A 4 ) を、成分 A 1 ) 、 A 2 ) 、 A 3 ) および A 4 ) の重量部の和に基づいて 0 ~ 10 重量部の量で使用し；

成分 A 5 ) を、成分 A 1 ) 、 A 2 ) 、 A 3 ) および A 4 ) の重量部の和に基づいて 0 ~ 0.1 ~ 5 重量部の量で使用し、

5.0 ~ 25.0 の特性値で実施される、上記〔1〕に記載の方法。

〔4〕成分 B ) が、 2 , 4 - トリレン - ジイソシアネート、 2 , 6 - トリレン - ジイソシアネート、 4 , 4 ' - デフェニルメタン - ジイソシアネート、 2 , 4 ' - デフェニルメタン - ジイソシアネート、 2 , 2 ' - デフェニルメタン - ジイソシアネート、 およびポリフェニル - ポリメチレン - ポリイソシアネートからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、上記〔1〕に記載の方法。

10

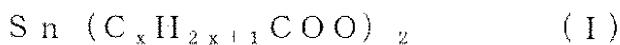
〔5〕 9.5 ~ 12.5 の特性値で実施される、上記〔1〕に記載の方法。

〔6〕 1.0 ~ 2.00 kg / m<sup>3</sup> の見掛け密度を有する軟質ポリウレタンフォームを製造する、上記〔1〕に記載の方法。

〔7〕 成分 A 5 ) が炭素数 12 ~ 16 のカルボン酸の錫(II) 塩を含む、上記〔1〕に記載の方法。

〔8〕 成分 A 5 ) が、式(Ⅰ)：

【化4】



[式中、x は 9 ~ 15 の整数であり、 C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> は分枝炭素鎖である。]

20

で示されるカルボン酸錫(II) 塩を含む、上記〔1〕に記載の方法。

〔9〕 x が 11 ~ 15 の整数である、上記〔8〕に記載の方法。

〔10〕 成分 A 5 ) が 2 - ブチルオクタン酸錫(II) 塩を含む、上記〔1〕に記載の方法。

〔11〕 成分 A 5 ) が 2 - ヘキシルデカン酸錫(II) 塩を含む、上記〔1〕に記載の方法。

〔12〕 成分 A 5 ) の他に別のカルボン酸錫(II) 塩を使用しない、上記〔1〕に記載の方法。

〔13〕 上記〔1〕に記載の方法によって得られたポリウレタンフォーム。

【実施例】

30

【0047】

成分 A 1 ) :

A 1 - 1 ) : グリセロールを量比 8.9 / 1.1 のプロピレンオキシド / エチレンオキシド混合物で DMC 触媒アルコキシリ化することにより調製された、 4.8 mg KOH / g の OH 値を有する三官能性ポリエーテルポリオール。

A 1 - 2 ) : グリセロールを量比 9.9 / 1 のプロピレンオキシド / エチレンオキシド混合物で DMC 触媒アルコキシリ化することにより調製された、 5.6 mg KOH / g の OH 値を有する三官能性ポリエーテルポリオール。

A 1 - 3 ) : Additive VP.PU84WB78 ( 13.6 mg KOH / g の OH 値を有するポリエーテルポリオール組成物、ドイツ国レーフエルクーゼン在Bayer MaterialScience AG )。

40

成分 A 3 ) : 水。

成分 A 4 ) :

A 4 - 1 ) : ジプロピレングリコール ( 3.0 重量% ) 中ビス [ ( 2 -ジメチルアミノ ) エチル ] エーテル ( 7.0 重量% ) ( Niax ( 登録商標 ) Catalyst A-1、ドイツ国レーフエルクーゼン在 Momentive Performance Chemicals )。

A 4 - 2 ) : ジプロピレングリコール ( 6.7 重量% ) 中 1 , 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン ( 3.3 重量% ) ( Dabco ( 登録商標 ) 33 LV、ドイツ国ハンブルク在 Air Products )。

A 4 - 3 ) : ポリエーテル - シロキサン系の気泡安定剤 Tegostab ( 登録商標 ) BF 2370 ( ドイツ国在 Evonik Goldschmidt GmbH )。

50

A 4 - 4 ) : ポリエーテル - シロキサン系の気泡安定剤Tegostab (登録商標) B 8232 (ドイツ国在Evonik Goldschmidt GmbH)。

成分 A 5 ) :

A 5 - 1 ) : 2 - ブチルオクタン酸錫 (II) 塩。

A 5 - 2 ) : 2 - ヘキシリルデカン酸錫 (II) 塩。

A 5 - 3 ) : 2 - エチルヘキサン酸錫 (II) 塩 (Addocat (登録商標) SO、ドイツ国マンハイム在Rheinchemie)。

A 5 - 4 ) : ネオデカン酸錫 (II) 塩。

A 5 - 5 ) : オレイン酸錫 (II) 塩。

A 5 - 6 ) : リシノール酸錫 (II) 塩 (Kosmos (登録商標) EF、ドイツ国在Evonik Goldschmidt GmbH)。 10

#### 【0048】

錫 (II) 塩である A 5 - 1 )、A 5 - 2 )、A 5 - 4 ) および A 5 - 5 ) の調製のための一般的方法 :

以下のカルボン酸を各々の場合に使用する :

A 5 - 1 ) の調製のために : 2 - ブチルオクタン酸、

A 5 - 2 ) の調製のために : 2 - ヘキシリルデカン酸、

A 5 - 4 ) の調製のために : ネオデカン酸、

A 5 - 5 ) の調製のために : オレイン酸。

#### 【0049】

20

ナトリウムメチラートのメタノール中 30 % 濃度溶液 36 . 0 g を、特定のカルボン酸 0 . 2 mol の無水メタノール 50 ml 溶液に攪拌しながら滴加する。1時間後、100 ml の無水トルエンを添加し、無水 SnCl<sub>2</sub> 18 . 96 g (0 . 1 mol) のメタノール 25 ml 溶液を滴加する。1時間後、反応混合物から減圧下 (50 mbar) で溶媒を除去し、次いで、100 ml の無水トルエンを添加し、混合物を5分間攪拌する。繰り返し、得られた混合物を濾過する。得られた濾液から減圧下 (50 mbar) で溶媒を留去し、残留物として特定の Sn (II) を得る。

#### 【0050】

一般的方法に従って、以下の Sn (II) 塩を調製し、以下に示した収率および特性を得た。 30

A 5 - 1 ) : 40 . 5 g の 2 - ブチルオクタン酸から出発し、46 . 5 g の 2 - ブチルオクタン酸錫 (II) 塩を液体として得た。分析 : 23 . 0 % の Sn を検出 ; 計算値 22 . 8 %。

A 5 - 2 ) : 51 . 4 g の 2 - ヘキシリルデカン酸から出発し、54 . 9 g の 2 - ヘキシリルデカン酸錫 (II) 塩を液体として得た。分析 : 18 . 5 % の Sn を検出 ; 計算値 18 . 8 %。

A 5 - 4 ) : 34 . 4 g の ネオデカン酸から出発し、36 g の ネオデカン酸錫 (II) 塩を液体として得た。分析 : 25 . 0 % の Sn を検出 ; 計算値 25 . 7 %。

A 5 - 5 ) : 54 . 4 g の オレイン酸から出発し、60 g の オレイン酸錫 (II) 塩を液体として得た。分析 : 18 . 0 % の Sn を検出 ; 計算値 17 . 9 %。 40

#### 【0051】

成分 B ) :

B - 1 ) : 48 重量 % の NCO 含量を有する、重量比 80 : 20 の 2 , 4 - TDI / 2 , 6 - TDI 混合物。

B - 2 ) : 48 重量 % の NCO 含量を有する、重量比 65 : 35 の 2 , 4 - TDI / 2 , 6 - TDI 混合物。

#### 【0052】

ポリウレタンフォームの製造

ポリウレタンフォームを製造するための常套の配合条件下、出発成分をスラブ材発泡によって一段階法で処理する。表 1 は、配合のための特性値を示す (成分 A に対して使用さ 50

れる成分Bの量を、これから得る）。特性値（イソシアネート指数）は、イソシアネート基（NCO）の化学量論量、即ち計算された量に対する、実際に使用されたイソシアネート量のパーセント比を示す。

【数1】

$$\text{特性値} = [(\text{使用されたイソシアネート量}) : (\text{計算されたイソシアネート量})] \times 100 \quad (\text{I I I})$$

【0053】

DIN EN ISO 845に従って、嵩密度を測定した。

DIN EN ISO 3386-1-98に従って、40%変形、第4サイクルで、  
圧縮強さ（CLD 40%）を測定した。 10

DIN EN ISO 1798に従って、引張強さおよび破断点伸びを測定した。

DIN EN ISO 1856-2000に従って、90%変形で、圧縮永久歪（CS 90%）を測定した。

DIN EN 1856-2000（70、22時間）に従って、50%変形で、圧縮永久歪（CS 50%）を測定した。

DIN EN 1856-2000（120、5時間で3サイクル、3日間）に従って、蒸気オートクレーブ中の老化後の機械的性質を測定した。

DIN EN 1856-2000（140、7日間）に従って、熱風老化後の機械的性質を測定した。

蒸気オートクレーブ中の老化後または熱風老化後の圧縮強さに関する相対的变化を、  
式（IV）に従って算出する。 20

【数2】

$$\Delta \text{圧縮強さ} = \frac{[\text{老化後の圧縮強さ}] - [\text{老化前の圧縮強さ}]}{[\text{老化前の圧縮強さ}]} \times 100\% \quad (\text{IV})$$

VDA 278法によって、放出値（VOCおよびFOG）を測定した。

【0054】

## 【表1】

表1：軟質ポリウレタンフォーム、配合および特性

		1	2	3(比較)	4(比較)
A1-1	重量部	95.5	95.5	95.5	95.5
A3	重量部	3.42	3.42	3.42	3.42
A4-1	重量部	0.03	0.03	0.03	0.03
A4-2	重量部	0.09	0.09	0.09	0.09
A4-3	重量部	0.96	0.96	0.96	0.96
A5-1	重量部	0.23			
A5-2	重量部		0.23		
A5-3	重量部			0.15	
A5-4	重量部				0.17
B-1	重量部	48.4	48.4	48.4	48.4
特性値		115	115	115	115
特性					
嵩密度	[kg/m <sup>3</sup> ]	27.6	28.3	27.1	27.4
圧縮強さ	[kPa]	4.03	3.67	3.82	4.61
引張強さ	[kPa]	88	92	93	99
破断点伸び	[%]	123	163	141	137
圧縮永久歪	[%]	6.0	5.2	5.8	11.7
VOC (VDA 278)	[mg/kg]	16	11	112	146
FOG (VDA 278)	[mg/kg]	48	50	34	46

## 【0055】

本発明に従った触媒 A5-1 (2-ブチルオクタン酸錫 (II) 塩) および A5-2 (2-ヘキシルデカン酸錫 (II) 塩) は、室温で液体であるといった利点を有し、ポリウレタンフォームの製造において触媒として良好な触媒活性を示す。得られる軟質ポリウレタンフォーム (本発明に従った実施例 1 および 2) は、良好な機械的性質と、VDA 278 に従った放出試験での極めて低い VOC 値とを有する。

## 【0056】

従来技術から知られている錫 (II) 塩を触媒として使用すると、2-エチルヘキサン酸錫 (II) 塩 (成分 A5-3) の場合は、好ましくない高い VOC 値が得られ (比較例 3)、ネオデカン酸錫 (II) 塩 (成分 A5-4) の場合は、比較的高い圧縮永久歪値が得られる。

## 【0057】

オレイン酸錫 (II) 塩 (成分 A5-5) を表 1 の配合における成分 A5 として使用すると、反応混合物が製造中に硬化しないので、使用できないポリウレタンフォームが生じる。

## 【0058】

10

20

30

40

【表2】

表2：軟質ポリウレタンフォーム、配合および特性

		5	6	7 (比較)	8 (比較)	9 (比較)
A1-2	重量部	75.26	75.26	75.26	75.21	75.21
A1-3	重量部	21.85	21.85	21.85	21.84	21.84
A3	重量部	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14
A4-1	重量部	0.07	0.07	0.07	0.14	0.14
A4-4	重量部	0.68	0.68	0.69	0.68	0.68
A5-1	重量部	0.34				
A5-2	重量部		0.34			
A5-3	重量部			0.16		
A5-4	重量部				0.19	
A5-6	重量部					0.34
B-2	重量部	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7
特性値		112	112	112	112	112
特性						
嵩密度	[kg/m <sup>3</sup> ]	44	44.9	50.5	42.2	40.7
圧縮強さ	[kPa]	5.98	5.85	6.95	5.93	5.19
引張強さ	[kPa]	117	153	124	96	108
破断点伸び	[%]	128	135	124	117	127
CS 50 %	[%]	1.6	1.4	1.8	2.1	2.5
CS 90 %	[%]	3.4	3.2	3.8	4.0	4.6
蒸気オートクレーブ 中の老化後の値：						
△圧縮強さ	[%]	-6.2	-6.5	-10.8	-6.4	-6.9
引張強さ	[kPa]	126	117	113	107	77
破断点伸び	[%]	222	191	221	201	189
CS 50 %	[%]	4.2	4.4	4.2	3.7	3.5
熱風老化後の値：						
△圧縮強さ	[%]	-8.6	-4.8	-2.8	-17.4	-18.0
引張強さ	[kPa]	174	152	143	125	104
破断点伸び	[%]	140	178	166	182	164
CS 50 %	[%]	1.7	1.8	1.7	1.9	1.6

## 【0059】

表2の結果は、本発明に従った触媒A5-1(2-ブチルオクタン酸錫(II)塩)およびA5-2(2-ヘキシルデカン酸錫(II)塩)を用いて製造された軟質ポリウレタンフォーム(本発明に従った実施例5および6)の老化後の機械的性質も示す。意外にも、本発明に従った酸錫(II)塩であるA5-1およびA5-2を用いて製造されたポリウレタンフォームが、2-エチルヘキサン酸錫(II)塩を用いて製造されたポリウレタンフォームの機械的特性値の水準に達することが見出された。しかしながら、表1に関する先の記載から分かるように、本発明に従った錫(II)塩を用いて製造されたポリウレタンフォームは、有意に低い放出値を有するといった付加的な利点を有する。

## 【0060】

一方、錫(II)塩であるA5-4およびA5-6を触媒として使用する場合、蒸気オートクレーブ中の老化後または熱風老化後に、比較的好ましくないレベルの値が得られる(比較例8および9)。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 マテーウス・ゴスナー

ドイツ51061ケルン、ゲルステンカンプ12番

(72)発明者 ペーター・ハース

ドイツ42781ハーン、ツヴェンゲンベルガー・シュトラーセ43番

(72)発明者 スヴェン・マイヤー-アーレンス

ドイツ51375レーフエルクーゼン、アルフレート-クビン-シュトラーセ7番

(72)発明者 ベルト・クレスチエスキー

ドイツ51069ケルン、フォア・ゼルコレン16番

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開平05-186555(JP,A)

特開2005-060643(JP,A)

国際公開第2008/116605(WO,A1)

特開2006-265448(JP,A)

特開昭62-169817(JP,A)

特開平03-152118(JP,A)

特開2005-298822(JP,A)

特開2007-308656(JP,A)

特開2004-189946(JP,A)

米国特許第05908871(US,A)

特開昭50-145495(JP,A)

米国特許出願公開第2006/0035994(US,A1)

特表2007-537318(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87

C08G 71/00 - 71/04

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )