



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202508704 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：113122267 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 17 日

(51)Int. Cl. : *B01J31/12 (2006.01)* *B01J31/04 (2006.01)*
C08G18/24 (2006.01) *C08G18/32 (2006.01)*
C08G101/00 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/23 日本 2023-103718

(71)申請人：日商日東化成股份有限公司 (日本) NITTO KASEI CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：吉山春香 YOSHIYAMA, HARUKA (JP)

(74)代理人：李秋成；曾國軒

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱
催化劑組成物的製造方法及聚氨酯泡沫的製造方法

(57)摘要
本發明是鑒於這樣的情況而完成，其目的在於提供一種安全性高、具有實用的固化速度、且所製造的聚氨酯泡沫滿足透氣性要求的聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法。根據本發明，提供一種聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法，其具備相對於氯化亞錫 1 莫耳以 2.10~4.00 莫耳的比例混合選自新癸酸、新壬酸和異壬酸中的至少 1 種羧酸的步驟。



【發明摘要】

【中文發明名稱】 催化劑組成物的製造方法以及聚氨酯泡沫的製造方法

【中文】

本發明是鑒於這樣的情況而完成，其目的在於提供一種安全性高、具有實用的固化速度、且所製造的聚氨酯泡沫滿足透氣性要求的聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法。根據本發明，提供一種聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法，其具備相對於氯化亞錫 1 莫耳以 2.10~4.00 莫耳的比例混合選自新癸酸、新壬酸和異壬酸中的至少 1 種羧酸的步驟。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 催化劑組成物的製造方法以及聚氨酯泡沫的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明涉及聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法、以及使用由該製造方法得到的催化劑組成物製造聚氨酯泡沫的製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚氨酯泡沫以多元醇和聚異氰酸酯為主要原料，添加催化劑、發泡劑、表面活性劑等而製造，用於各種泡沫。例如，加工成靠墊、床墊等軟質泡沫;建材、家電等用的硬質泡沫等而被廣泛使用。

【0003】 作為用於形成聚氨酯泡沫的催化劑，使用胺化合物等樹脂化催化劑和金屬化合物、胺化合物等發泡催化劑，作為所述金屬化合物，使用錫、鉛、鉍、銻等，其中，廣泛使用辛酸錫（2-乙基己酸錫）（專利文獻 1 和 2）。

【0004】 然而，近年來，2-乙基己酸錫的使用在環境、安全方面成為問題，期望替代催化劑。例如，提出了將正辛酸錫、正壬酸錫、異壬酸錫、新癸酸等作為替代催化劑的方案，但存在不具有實用的固化速度、或無法滿足得到的聚氨酯泡沫的透氣性的問題，存在改善的餘地（專利文獻 3 和 4）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2023-32584 號公報
第1頁，共 12 頁(發明說明書)

專利文獻 2：日本特開 2022-73861 號公報

專利文獻 3：日本特開 2011-21188 號公報

專利文獻 4：WO2014/106642 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 因此，期望開發一種安全性高（毒性、環境污染性低）、具有實用的固化速度且所製造的聚氨酯泡沫滿足透氣性要求的聚氨酯泡沫製造用催化劑。

【0007】 本發明是鑒於這樣的情況而完成，其目的在於提供一種安全性高、具有實用的固化速度且所製造的聚氨酯泡沫滿足透氣性要求的聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0008】 根據本發明，提供以下的發明。

[1]一種聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法，其具備相對於氯化亞錫 1 莫耳以 2.10~4.00 莫耳的比例混合選自新癸酸、新壬酸和異壬酸中的至少 1 種羧酸的步驟。

[2]如[1]所述的方法，其中，羧酸為新癸酸。

[3]一種聚氨酯泡沫的製造方法，其特徵在於，在如[1]或[2]所述的方法製造的催化劑組成物的存在下，使含有多元醇的含活性氫有機化合物與聚異氰酸酯反應。

[發明之效果]

【0009】 由本發明的方法製得的催化劑組成物具有實用的固化速度。另外，使用由本發明的方法製得的催化劑組成物製造的聚氨酯泡沫

第2頁，共 12 頁(發明說明書)

的透氣性優異，因此滿足透氣性要求。另外，由本發明的方法製得的催化劑組成物即使不含有 2-乙基己酸錫，也可發揮上述優異的效果，因此不需要含有 2-乙基己酸錫，安全性高。因此，根據本發明，提供一種安全性高、具有實用的固化速度且所製造的聚氨酯泡沫滿足透氣性要求的聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法。

【實施方式】

【0010】 接著，詳細說明本發明。

【0011】 1.聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法

本發明的聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法具備相對於氯化亞錫 1 莫耳以 2.10~4.00 莫耳的比例混合選自新癸酸、新壬酸和異壬酸中的至少 1 種羧酸的步驟。通過該混合步驟，氯化亞錫 1 莫耳與羧酸反應而得到適於製造聚氨酯泡沫的催化劑組成物（將該步驟得到的催化劑組成物稱為「催化劑組成物 A」）。

【0012】 氯化亞錫是由 SnCl_2 表示的 2 價錫化合物，可以是無水物也可以是水合物（例如二水合物）。從催化劑活性和透氣性的觀點考慮，羧酸特佳為新癸酸。通過使氯化亞錫與羧酸按上述比例混合，可得到羧酸根離子（ RCOO^- ）和羧酸（ RCOOH ）與錫原子的配位數超過 2 的催化劑組成物。

【0013】 從固化性（上升時間）的觀點考慮，羧酸相對於氯化亞錫 1 莫耳的比例較佳為 2.10~3.00 莫耳，更佳為 2.10~2.50 莫耳，更佳為 2.10~2.30。另外，從透氣性的觀點考慮，該比例較佳為 2.20~4.00 莫耳，更佳為 2.50~3.00 莫耳。從固化性與透氣性的平衡的觀點

第3頁，共 12 頁(發明說明書)

考慮，該比例較佳為 2.20~2.50 莫耳。該比例具體而言例如為 2.10、2.15、2.20、2.25、2.30、2.40、2.50、2.60、2.70、2.80、2.90、3.00、3.10、3.20、3.30、3.40、3.50、3.60、3.70、3.80、3.90、4.00 莫耳，也可以是在此例示的任意 2 個數值之間的範圍。

【0014】 氯化亞錫與羧酸較佳在鹼性化合物的存在下混合。作為鹼性化合物，可舉出氫氧化鈉。較佳在將氯化亞錫與羧酸混合之前，將羧酸與鹼性化合物的水溶液混合得到水溶液，將該水溶液與氯化亞錫混合。氯化亞錫較佳以氯化亞錫水合物水溶液的狀態與羧酸混合。混合得到的水溶液的溫度較佳為 30~70℃。此時，反應易於快速進行。

【0015】 2.聚氨酯泡沫的製造方法

本發明的聚氨酯泡沫的製造方法的特徵在於，將含有多元醇的含活性氫有機化合物與聚異氰酸酯在催化劑組成物的存在下反應以及發泡。

【0016】 2-1.催化劑組成物

作為聚氨酯泡沫的製造中使用的催化劑組成物，可以僅使用上述催化劑組成物 A，也可以根據需要使用追加的催化劑。催化劑組成物 A 的使用量沒有特別限定，相對於含有多元醇的含活性氫有機化合物 100 質量份較佳為 0.01~1 質量份的範圍，更佳為 0.05~0.5 質量份的範圍。

【0017】 作為追加的催化劑，可舉出其他樹脂化催化劑、發泡催化劑、有機金屬催化劑、羧酸金屬鹽催化劑、或 4 級銨鹽催化劑。作為其他樹脂化催化劑，例如可以舉出 1，4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷（DACBO）、三仲乙基二胺、N，N-二環己基甲基胺、N，N-二

甲基環己胺、N，N-二甲基胺基己醇、1，2-二甲基咪唑、N. (N'，N'-二甲基胺基乙基)-咪啉、四甲基胍、二甲胺基乙醇、N-甲基-N'-(2 羥乙基)-哌啶、N，N，N'，N'-四甲基丙烷 1，3-二胺、N，N'-二甲基哌啶、N，N，N'，N'-四甲基己烷-1，6-二胺、N，N，N'，N''，N''-五甲基二仲丙基三胺、N-(2-羥乙基)咪啉、乙二醇雙(3-二甲基)-胺基丙醚和 N-甲基-N'-(2 二甲基胺基)乙基哌啶等胺系催化劑。作為發泡催化劑，例如可舉出雙(2-二甲胺基乙基)醚、三乙胺、二甲胺基乙氧基乙醇、N，N，N'-三甲胺基乙基乙醇胺、N，N，N'，N''，N''-五甲基二仲乙基三胺等胺系催化劑。追加的催化劑的摻和量相對於多元醇 100 質量份較佳為 0.01~1.0 質量份，更佳為 0.02~0.5 質量份，更佳為 0.05~0.2 質量份。

【0018】追加的催化劑較佳不含有 2-乙基己酸錫但也可以含有。若令催化劑組成物 A 為 100 質量%，則 2-乙基己酸錫的含量例如為 0~10 質量%，較佳為 0~5 質量%，更佳為 0~1 質量%。

【0019】2-2 含有多元醇的含活性氫有機化合物

含活性氫有機化合物是具有活性氫的有機化合物。活性氫是能夠與異氰酸酯反應而形成胺基甲酸酯鍵或脲鍵的官能基的氫。作為這樣的官能基，可以舉出羥基、胺基。作為含活性氫有機化合物，可舉出分子中具有 2 個以上所述官能基的有機化合物。含活性氫有機化合物具體而言包含多元醇（在分子末端具有 2 個以上羥基的化合物）。含活性氫有機化合物可以僅包含多元醇，也可以包含多元醇和多元醇以外的含活性氫（或多胺等）這兩者。作為所述多元醇，只要是通常用於製造胺基甲酸酯組成物的多元醇，就

沒有特別限制，例如可以舉出聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚合物多元醇、以及含磷多元醇、含鹵素多元醇等阻燃多元醇等。這些多元醇可以單獨使用，也可以適當混合使用。

【0020】 作為聚醚多元醇，例如可以舉出將乙二醇、丙二醇、甘油、新戊四醇、乙二胺、乙醇胺、二乙醇胺等作為引發劑，向其中例如使環氧乙烷、環氧丙烷或它們的混合物開環加成聚合而得到的物質；或者使四氫呋喃開環聚合而得到的聚四亞甲基醚二醇等。

【0021】 作為聚酯多元醇，可列舉出例如藉由馬來酸、富馬酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸等多元羧酸與多元醇的縮合反應而得到的聚酯多元醇、內酯的聚合物等。作為多元醇，例如可舉出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1，3-丁二醇、1，4-丁二醇、1，5-戊二醇、1，6-己二醇、新戊二醇、十亞甲基二醇、2，4，4-三甲基-1，3-戊二醇、環己二醇、環己烷二甲醇、苯二甲醇、氫醌雙（羥基乙基醚）、氫化雙酚 A、三羥甲基丙烷、甘油、1，2，6-己三醇、新戊四醇、蓖麻油等，也可舉出在酸成分中摻和椰子油脂肪酸、亞麻籽油脂肪酸、大豆油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、桐油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸等高級脂肪酸而製成的油改性聚酯多元醇。另外，內酯的聚合物可舉出使 ϵ -己內酯胺、 α -甲基- ϵ -己內酯胺、 ϵ -甲基- ϵ -己內酯胺等開環聚合而成的內酯聚合物。

【0022】 作為聚合物多元醇，例如可舉出將丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丁酯、三羥甲基丙烷丙烯酸單酯等含羥基的聚合性單體單獨，或者與能夠與它們共聚的單體、例如丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、丙烯腈、 α -甲基苯乙烯等聚合或共聚而得到的化合物等。

【0023】 作為阻燃多元醇，例如可舉出對磷酸化合物加成環氧烷而得到的含磷多元醇；使表氯醇、三氯異丁烯開環聚合而得到的多元醇；聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸多元醇的氫原子被氟原子部分或全部取代的含鹵素多元醇等。

【0024】 作為多元胺，例如可舉出脂肪族多元胺和芳香族多元胺。作為脂肪族多元胺，可舉出乙二胺、聚醚多元胺等，作為芳香族多元胺，可舉出 3，3'-二氯-4，4'-二胺基二苯基甲烷、DETDA、2，4-二胺基-3，5-二乙基甲苯、2，6-二胺基-3，5-二乙基甲苯、或它們的混合物、Albemarle 公司製的 ETHACURE 100（2，4-異構體/2，6-異構體的質量比約 80/ 20）等的混合品、Albemarle 公司製的 ETHACURE 420（4，4'-亞甲基雙（N-第二丁基苯胺））、4，4'-亞甲基雙（2-乙基-6-甲基苯胺）等。

【0025】 這些含活性氫有機化合物可以單獨使用 1 種或併用 2 種以上。特別地，作為含活性氫有機化合物，較佳包含多元醇和多元胺兩者。此時，作業性、固化性及組成物的機械物性變得特別良好。

【0026】 2-3 聚異氰酸酯

聚異氰酸酯是分子中具有 2 個以上異氰酸酯基的化合物，只要是通常使用的聚異氰酸酯，則沒有特別限制，例如可舉出三亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等伸烷基二異氰酸酯、雙（異氰酸酯甲基）環己烷、環戊烷二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等環伸烷基系二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二苯基醚二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯、苯二亞甲基二異氰酸酯、二異氰酸酯二乙基苯等芳香脂

第7頁，共 12 頁(發明說明書)

肪族二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、三異氰酸酯苯、三異氰酸酯甲苯等三異氰酸酯、二苯基二甲基甲烷四異氰酸酯等四異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯二聚物及三聚物等聚合聚異氰酸酯；以及使過量的這些聚異氰酸酯與乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三羥甲基丙烷、氯代雙酚 A、己三醇、甘油、新戊四醇、蓖麻油、三乙醇胺等低分子含活性氫有機化合物反應而得到的含末端異氰酸酯化合物等。

【0027】相對於含活性氫有機化合物 100 質量份，本發明的聚異氰酸酯的含量較佳為 1~100 質量份，較佳為 5~70 質量份，更佳為 20~60 質量份，更佳為 30~50 質量份。具體而言，該含量例如為 1、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 質量份，也可以是這裡所示的任意 2 個數值之間的範圍內。

【0028】 2-4 其他成分

在本發明的聚氨酯泡沫的製造方法中，根據需要可以使用發泡劑、表面活性劑、阻燃劑、交聯劑等。此外，如果需要也可以使用著色劑、抗老化劑、其他以往公知的添加劑等。

【0029】作為發泡劑，可以單獨或組合使用水、代替氟利昂、二氯甲烷或戊烷等烴。作為發泡劑，特佳為水。使用水時，在多元醇與聚異氰酸酯反應時產生二氧化碳氣體，藉由該二氧化碳氣體而進行發泡。作為發泡劑的水的量相對於多元醇 100 質量份較佳為 1.0~5.0 質量份，更佳為 2.0~4.0 質量份。

【0030】穩泡劑只要是通常用作聚氨酯泡沫原料的穩泡劑即可，例如可舉出有機矽系化合物、非離子系表面活性劑等。穩泡劑的量相對於

多元醇 100 質量份較佳為 0.1~4.0 質量份，更佳為 0.2~2.0 質量份，更佳為 0.3~1.0 質量份。

【0031】 2-5 製造方法

本發明的聚氨酯泡沫例如可以如下製造：使用攪拌機或專用聚氨酯發泡機等將上述材料混合、攪拌后，注入容器或模具中進行發泡成型。

[實施例]

【0032】 以下使用實施例具體地說明，但並不限定本發明的範圍。

【0033】 <製造例 1（催化劑組成物 A1）>

在安裝有氮氣導入管的 1000ml 四頸燒瓶中稱量新癸酸 260.83g（1.37mol、2.12eq.）、水 118.16g，滴加 48%氫氧化鈉水溶液 107.84g（1.29mol、2.00eq.），由此製備新癸酸鈉水溶液。加入庚烷 59.69g 混合後，滴加 73%氯化亞錫二水合物水溶液 200.00g（0.65mol、1.00eq.）進行反應。藉由分液去除水層，將有機層水洗後，減壓濃縮餾去溶劑，得到黃色液體的<A1>299.34g（收率 96%）。

【0034】 <製造例 2（催化劑組成物 A2）>

在安裝有氮氣導入管的 1000ml 四頸燒瓶中稱量新癸酸 236.31g（1.51mol、2.34eq.）、水 130.42g，滴加 48%氫氧化鈉水溶液 107.84g（1.29mol、2.00eq.），由此製備新癸酸鈉水溶液。加入庚烷 59.69g 混合後，滴加 73%氯化亞錫二水合物水溶液 200.00g（0.65mol、1.00eq.）混合。藉由分液去除水層，將有機層水洗後，減壓濃縮餾去溶劑，得到黃色液體的<A2>322.88g（收率 96%）。

【0035】 <製造例 3（催化劑組成物 A3）>

第9頁，共 12 頁(發明說明書)

在安裝有氮氣導入管的 1000ml 四頸燒瓶中稱量新癸酸 302.08g (1.75mol、2.71eq.)、水 151.04g，滴加 48%氫氧化鈉水溶液 107.84g (1.29mol、2.00eq.)，由此製備新癸酸鈉水溶液。加入庚烷 59.69g 混合後，滴加 73%氯化亞錫二水合物水溶液 200.00g (0.65mol、1.00eq.) 混合。藉由分液去除水層，將有機層水洗後，減壓濃縮餾去溶劑，得到黃色液體的<A3>362.48g (收率 96%)。

【0036】 <製造例 4 (催化劑組成物 A4)>

在安裝有氮氣導入管的 1000ml 四頸燒瓶中稱量新癸酸 364.50g (2.12mol、3.27eq.)、水 182.25g，滴加 48%氫氧化鈉水溶液 107.84g (1.29mol、2.00eq.)，由此製備新癸酸鈉水溶液。加入庚烷 59.69g 混合後，滴加 73%氯化亞錫二水合物水溶液 200.00g (0.65mol、1.00eq.) 混合。藉由分液去除水層，將有機層水洗後，減壓濃縮餾去溶劑，得到黃色液體的<A4>422.40g (收率 96%)。

【0037】 <比較製造例 1 (催化劑組成物 H1)>

在安裝有氮氣導入管的 1000ml 四頸燒瓶中稱量新癸酸 526.12g (3.05mol、4.72eq.)、水 263.06g，滴加 48%氫氧化鈉水溶液 107.84g (1.29mol、2.00eq.)，由此製備新癸酸鈉水溶液。加入庚烷 59.69g 混合後，滴加 73%氯化亞錫二水合物水溶液 200.00g (0.65mol、1.00eq.) 混合。藉由分液去除水層，將有機層水洗後，減壓濃縮餾去溶劑，得到黃色液體的<H1>577.56g (收率 96%)。

【0038】 1.聚氨基酯泡沫的製造

在實施例、比較例中，將多元醇 100 質量份、穩泡劑 0.6 質量份、胺系催化劑 0.1 質量份、發泡劑 3.0 質量份、表 1 所示的質量份及組成的催化劑計量、攪拌於杯容器中，製備混合溶液，在該混

合溶液中添加異氰酸酯 40.2 質量，進行攪拌，藉由板坯發泡，製造聚氨酯泡沫。

【0039】 [表 1]

表1		實施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
催化劑	A1	0.20					
	A2		0.20				
	A3			0.20			
	A4				0.20		
	雙（新癸酸）錫					0.20	
	H1						0.20
混合莫耳比		2.12	2.34	2.71	3.29	2.00	4.72
評價	上升時間（sec.）	173	175	183	199	170	239
	固化性	◎	○	○	○	◎	×
	透氣量（L/min）	8.5	10.1	10.4	10.2	7.7	10.5
	透氣性	△	○	○	○	×	○

【0040】 實施例和比較例中使用的材料的詳細情況如下。

- 多元醇：羥值 56.1mgKOH/g、聚丙二醇、官能基數 3、重量平均分子量 3000、岸田化學製
- 穩泡劑：VORASURF SH 192 Fluid、東麗道康寧公司製
- 胺系催化劑：將 DABCO（東京化成工業（股）製）用二丙二醇（東京化成工業（股）製）稀釋為 33%
- 發泡劑：純化水
- 雙（新癸酸）錫：Nyostan U-50（Nipponkasei Co.， LTD. 製）
- 異氰酸酯：甲苯二異氰酸酯（TDI）、東京化成工業（股）製

【0041】 2.評價

<固化性>

從在混合溶液中添加異氰酸酯的時刻到泡沫高度達到最大的時刻為止的時間作為上升時間進行測定，基於得到的上升時間按以下基準評價固化性。

【0042】 一般而言，上升時間為 200 秒以下時，可以說具有實用的固化速度。如表所示，在所有實施例中，上升時間均為 200 秒以下，因此可以說本發明實施例的催化劑組成物具有實用的固化速度。另一方面，使用了羧酸相對於氯化亞錫的混合莫耳比大於 4.00 的催化劑組成物 H1 的比較例 2 中，上升時間為 239 秒，因此固化速度低。

◎:173 秒以下

○:超過 173 秒~200 秒以下

×:超過 200 秒

【0043】 <透氣性>

透氣性基於按照 JIS K6400-7 A 法測得的透氣量 (L/min) 按以下基準進行評價。如表 1 所示，全部實施例中，透氣性為○或△，與此相對，比較例 1 的透氣性為×，因此可以說，本發明的實施例的催化劑組成物能夠製造透氣性優異（即，滿足透氣性要求）的聚氨酯泡沫。

○：超過 8.5

△：8.0 以上且 8.5 以下

×：小於 8.0

【發明申請專利範圍】

- 【請求項1】 一種聚氨酯泡沫製造用催化劑組成物的製造方法，其具備相對於氯化亞錫 1 莫耳以 2.10~4.00 莫耳的比例混合選自新癸酸、新壬酸以及異壬酸中的至少 1 種羧酸的步驟。
- 【請求項2】 如請求項 1 之方法，其中，該羧酸為新癸酸。
- 【請求項3】 一種聚氨酯泡沫的製造方法，其特徵在於，在採用如請求項 1 或 2 之方法製得的催化劑組成物的存在下，使含有多元醇的含活性氫有機化合物與聚異氰酸酯反應。