

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5442020号
(P5442020)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 18/22	(2006.01)	CO8G	18/22
CO8G 18/42	(2006.01)	CO8G	18/42
CO7F 3/06	(2006.01)	CO7F	3/06

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-531388 (P2011-531388)	(73) 特許権者	507421304
(86) (22) 出願日	平成21年10月12日(2009.10.12)		ブルースター・シリコーンズ・フランス・
(65) 公表番号	特表2012-511056 (P2012-511056A)		エスアエス
(43) 公表日	平成24年5月17日(2012.5.17)		フランス国、エフ-69003・リヨン、
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/007310		アブニユ・ジヨルジュ・ポンピドー・21
(87) 国際公開番号	W02010/043354	(74) 代理人	110000523
(87) 国際公開日	平成22年4月22日(2010.4.22)		アクシス国際特許業務法人
審査請求日	平成23年6月13日(2011.6.13)	(72) 発明者	クリスチャン・マリベルニー
(31) 優先権主張番号	0805637		フランス国エフ69690サン・ジュリア
(32) 優先日	平成20年10月13日(2008.10.13)		ン・シュール・ビポスト、ラ・ビゴーディ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	ローラン・サン-ジャルメ
			フランス国エフ69390ブルーレ、リュ
			・シャルル・ド・ゴール、46

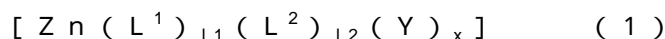
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソシアネート及びアルコール間の反応のための新規な触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記ステップを含む、少なくとも1のウレタン基を有する化合物Aの製造方法、
1) 少なくとも1のイソシアネート基を有する化合物Bを、少なくとも1のヒドロキシル基を有する化合物Dと、触媒の有効量の少なくとも1の触媒Cの存在下で反応させるステップであって、触媒Cは下式(1)の金属コンプレックス又はその塩であるステップ:



式中: $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ; 但し $l_1 + l_2 = 2$ 、 $x = 0$ 、 1 又は 2 ;

符号 L^1 は -ジカルボニル化合物の -ジカルボニラト(dicarbonylato)アニオン若しくはエノラート(enolate)アニオン又は -ケトエステル由来のアセチルアセテートアニオンであるリガンドを表し;

$l_1 = 2$ の場合、符号 L^1 は同一又は異なり;

符号 L^2 は L^1 とは異なるアニオン性リガンドを表し;

符号 Y は中性リガンドを表し;

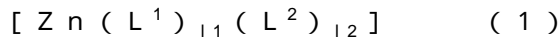
式(1)の金属コンプレックス又はその塩Cはジアセチルアセトナト(acetonate)亜鉛化合物又は $[Zn(acac)_2]$ ではない追加的条件がある。

【請求項2】

請求項1記載の少なくとも1のウレタン基を有する化合物Aの製造方法であり、下記ステップを含む方法;

1) 少なくとも1のイソシアネート基を有する化合物Bを、少なくとも1のヒドロキシル

基を有する化合物Dと、触媒的有効量の少なくとも1の触媒Cの存在下で反応させるステップであって、触媒Cは下式(1)の金属コンプレックス又はその塩であるステップ：



式中： $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ；但し $l_1 + l_2 = 2$ ；

符号 L^1 は、 β -ジカルボニル化合物の β -ジカルボニラト(dicarbonylato)アニオン若しくはエノラート(enolate)アニオン又は、 β -ケトエステル由来のアセチルアセテートアニオンであるリガンドを表し；

$l_1 = 2$ の場合、符号 L^1 は同一又は異なり；

符号 L^2 は L^1 とは異なるアニオン性リガンドを表し；

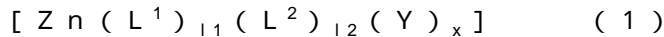
式(1)の金属コンプレックス又はその塩Cはジアセチルアセトナト(acetonate)亜鉛化合物又は $[Zn(acac)_2]$ ではない追加的条件がある。

10

【請求項3】

下記ステップを含む、少なくとも1のウレタン基を有する化合物Aの製造方法；

1) 少なくとも1のイソシアネート基を有する化合物Bを、少なくとも1のヒドロキシル基を有する化合物Dと、触媒的有効量の少なくとも1の触媒Cの存在下で反応させるステップであって、触媒Cは下式(1)の金属コンプレックス又はその塩であるステップ：



式中： $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ；但し $l_1 + l_2 = 2$ 、 $x = 0$ 、 1 又は 2 ；

符号 L^2 は L^1 とは異なるアニオン性リガンドを表し；

符号Yは中性リガンドを表し；

20

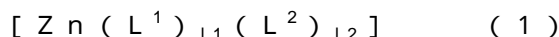
符号 L^1 は、式 $R^1COCHR^2COR^3$ (2)の β -ジケトン由来の β -ジケトナトアニオンであって前記 β -ジケトンは下記 β -ジケトンの群から選ばれる：2,4-ヘキサンジオン；2,4-ヘプタンジオン；3,5-ヘプタンジオン；3-エチル-2,4-ペンタンジオン；5-メチル-2,4-ヘキサンジオン；2,4-オクタンジオン；3,5-オクタンジオン；5,5-ジメチル-2,4-ヘキサンジオン；6-メチル-2,4-ヘプタンジオン；2,2-ジメチル-3,5-ノナンジオン；2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオン；2-アセチルシクロヘキサノン(Cy-acac)；2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン(t-Bu-acac)；2,2,7-トリメチル-3,5-オクタンジオン；1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン(F-acac)；ベンゾイルアセトン；ジベンゾイルメタン；3-メチル-2,4-ペンタンジオン；3-アセチルペンタン-2-オン；3-アセチル-2-ヘキサノン；3-アセチル-2-ヘプタン；3-アセチル-5-メチル-2-ヘキサノン；ステアロイルベンゾイルメタン；オクタノイルベンゾイルメタン；4-(t-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタン；4,4'-ジメトキシジベンゾイルメタン；4,4'-ジ(tert-ブチル)ジベンゾイルメタン及び2,4-ウンデカンジオン。

30

【請求項4】

請求項3記載の少なくとも1のウレタン基を有する化合物Aの製造方法であり、下記ステップを含む方法；

1) 少なくとも1のイソシアネート基を有する化合物Bを、少なくとも1のヒドロキシル基を有する化合物Dと、触媒的有効量の少なくとも1の触媒Cの存在下で反応させるステップであって、触媒Cは下式(1)の金属コンプレックス又はその塩であるステップ：



式中： $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ；但し $l_1 + l_2 = 2$ ；

符号 L^2 は L^1 とは異なるアニオン性リガンドを表し；

符号 L^1 は、式 $R^1COCHR^2COR^3$ (2)の β -ジケトン由来の β -ジケトナトアニオンであって前記 β -ジケトンは下記 β -ジケトンの群から選ばれる：2,4-ヘキサンジオン；2,4-ヘプタンジオン；3,5-ヘプタンジオン；3-エチル-2,4-ペンタンジオン；5-メチル-2,4-ヘキサンジオン；2,4-オクタンジオン；3,5-オクタンジオン；5,5-ジメチル-2,4-ヘキサンジオン；6-メチル-2,4-ヘプタンジオン；2,2-ジメチル-3,5-ノナンジオン；2,6-ジメチル-3,5-ヘ

50

ブタンジオン；2 - アセチルシクロヘキサノン (C y - a c a c) ； 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオン (t - B u - a c a c) ； 2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオン；1 , 1 , 1 , 5 , 5 , 5 - ヘキサフルオロ - 2 , 4 - ペンタンジオン (F - a c a c) ；ベンゾイルアセトン；ジベンゾイルメタン；3 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオン；3 - アセチルペンタン - 2 - オン；3 - アセチル - 2 - ヘキサノン；3 - アセチル - 2 - ヘプタン；3 - アセチル - 5 - メチル - 2 - ヘキサノン；ステアロイルベンゾイルメタン；オクタノイル - ベンゾイルメタン；4 - (t - ブチル) - 4 ' - メトキシジベンゾイルメタン；4 , 4 ' - ジメトキシジベンゾイルメタン；4 , 4 ' - ジ (t e r t - ブチル) ジベンゾイルメタン及び 2 , 4 - ウンデカンジオン。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 のウレタン基を有する化合物 A はポリウレタンであり、少なくとも 1 のイソシアネート基を有する化合物 B はジイソシアネートであり、少なくとも 1 のヒドロキシル基を有する化合物 D はポリオールである、請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

下記ステップを含む請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の方法；

1) 水分の不存在下かつ触媒の有効量の請求項 1 記載の触媒 C 存在下で、モノイソシアネート、ジイソシアネート、ポリイソシアネート及びその混合物の群から選ばれるイソシアネートである、少なくとも 1 の化合物 B と、モノアルコール、ジオール、ポリオール及びその混合物の群から選ばれるアルコールである、少なくとも 1 の化合物 D を反応させるステップ。

【請求項 7】

前記化合物 B は下記化合物の群から選ばれるジイソシアネートである請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載の方法；

ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、トルエンジイソシアネート (T D I)、ヘキサメチレンジイソシアネート (H M D I)、1 , 3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキサメチルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート (I P D I)。

【請求項 8】

前記化合物 D はポリエステルポリオールである、請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

符号 L¹ は下式 (2) の - ジケトン由来の - ジケトナトアニオンである請求項 1 又は 2 記載の方法；



式中：R¹及びR³基は同一又は異なり、それぞれ置換又は非置換で直線又は分岐状 C₁ - C₃₀炭化水素基を表し；

R²基は水素又は炭化水素基であり；

R¹及びR²基は結合して - ジケトンが環を形成しても良い。

【請求項 10】

前記触媒 C は下式 (3) ~ (9) の化合物の群から選ばれる金属コンプレックス又はその塩である請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項記載の方法；

(3) : [Z n (t - B u - a c a c)₂]、但し (t - B u - a c a c) = 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト (d i o n a t o) アニオン又は、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオンのエノラートアニオン、

(4) : [Z n (E A A)₂]、但し E A A = エチルアセトアセテートアニオン又は、エチルアセトアセテートのエノラートアニオン、

(5) : [Z n (i P r - A A)₂]、但し i P r - A A = イソプロピルアセトアセテートアニオン又は、イソプロピルアセトアセテートのエノラートアニオン、

(6) : [Z n (T M O D)₂]、但し (T M O D) = 2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオン

10

20

30

40

50

のエノラートアニオン、

(7) : [Zn (U D D)₂]、但し (U D D) = 2 , 4 - ウンデカンジオナトアニオン又は、2 , 4 - ウンデカンジオンのエノラートアニオン、

(8) : [Zn (T M O D)₂ (N , N ' - ジメチルエチレンジアミン)]、但し (T M O D) = 2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン、及び

(9) : [Zn (T M O D)₂ (N - プロピルエチレンジアミン)]、但し (T M O D) = 2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン。

【請求項 1 1】

前記ステップ 1) は発泡剤の存在下で行われる、請求項 1 ~ 1 0 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 2】

前記発泡剤は水である、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

式 (7) ~ (9) の化合物 :

(7) : [Zn (U D D)₂]、但し (U D D) = 2 , 4 - ウンデカンジオナトアニオン又は、2 , 4 - ウンデカンジオンのエノラートアニオン、

(8) : [Zn (T M O D)₂ (N , N ' - ジメチルエチレンジアミン)]、但し (T M O D) = 2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン、及び

(9) : [Zn (T M O D)₂ (N - p r o p y l エチレンジアミン)]、但し (T M O D) = 2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2 , 2 , 7 - トリメチル - 3 , 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリウレタンポリマー製造中の重要なステージであるイソシアネート及びアルコール間の反応のための、新規な触媒に関する。本発明は、特にスズベースではない新規な触媒の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは、最初はプラスチック化合物及びプラスチックフォームの製造に使用されてきた。これらポリマーは、エラストマー、熱可塑性プラスチック、熱硬化性樹脂、発泡 (expanded) システム、繊維ファイバ及びコーティングシステム (紙用コーティングスリップ、ウッドコーティング、自動車用塗料、接着剤等) 等の種々の用途分野で開発されてきた。

【0003】

ポリウレタンは、少なくとも 1 のウレタン基 (カルバメート基としても知られる) を含むポリマーである。この基はイソシアネート基及びアルコール基間の反応により得られる。

イソシアネートを 1 級又は 2 級アルコールと 5 0 ~ 1 0 0 で非触媒反応することにより、ポリウレタンの合成が一般的に行われる。例えばルイス酸及びルイス塩基や、同様に多くの金属塩等の多くの触媒が、反応を最適化させるために提案されてきた。これら触媒の例は、下記文献に記載されている。

【0004】

最も広く使用されている金属触媒は、アルキルスズカルボキシレートであり、最も周知なのはジブチルスズジラウレートである。しかし、アルキルスズベースの触媒は非常に効率が良いが、(触媒) 毒性である欠点を示す (C M R - 2 : 再生のための毒性)。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Gambiroza-Jukic et al., ジイソシアネート及びポリオールバルクの重合の反応速度論的分析; J. Appl. Polym. Sci., 1993, vol. 47, pp. 513-519

【非特許文献2】Wong et al., N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジプロピレントリアミンにより触媒されたフェニルイソシアネート反応と競合する、競合的イソシアネート反応の触媒; J. Polym. Sci.; Part A, Polym. Chem. Ed., 1986, vol. 24, pp. 2877-2890

【非特許文献3】Okada, H. et al., 有機ジイソシアネート及びグリコール間のポリウレタン形成反応の反応速度論; Makromol. Chem., 1963, vol. 66, pp. 91-101

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、多くの用途で上記欠点を示さない化合物で代替するための研究が行われている。更に、この産業では常に、少なくともジブチルスズジラウレートと同様の活性を有するがスズベースではない化合物を探求している。

以上より、本発明の重要な目的は、少なくともジブチルスズジラウレートと同様の活性を有するがスズベースではない、イソシアネート及びアルコール間の反应用触媒を提供することである。

本発明の別の重要な目的は、ポリウレタンの合成に使用することのできる触媒を提供することである。

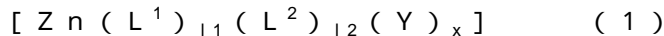
20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明で特定された、本発明の主題を構成する要素は、下記ステップを含む、少なくとも1のウレタン基を有する化合物Aの新規な製造方法である、

1) 少なくとも1のイソシアネート基を有する化合物Bを、少なくとも1のヒドロキシル基を有する化合物Dと、触媒的有効量の少なくとも1の触媒Cの存在下で反応させるステップであって、触媒Cは下式(1)の金属コンプレックス又はその塩であるステップ:



式中: $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ; 但し $l_1 + l_2 = 2$; $x = 0, 1$ 又は 2 ; 符号 L^1 は - ジカルボニル化合物の - ジカルボニラト (ジカルボニル a t o) アニオン若しくはエノラート (enolate) アニオン又は - ケトエステル由来のアセチルアセテートアニオンであるリガンドを表し; $l_1 = 2$ の場合、符号 L^1 は同一又は異なり; 符号 L^2 は L^1 とは異なるアニオン性リガンドを表し; 符号 Y は中性リガンドを表し; 式 (1) の金属コンプレックス又はその塩 C はジアセチルアセトナト (acetate) 亜鉛化合物又は $[Zn(acac)_2]$ ではない追加的条件がある。

30

【発明を実施するための形態】

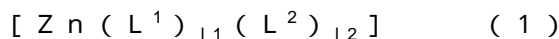
【0008】

中性リガンド Y の特性 (特性) は特に重要ではなく、当業者は亜鉛に適したいずれの種類の中性リガンドをも使用して亜鉛の原子価を確認できる。例としてアミン、ジアミン等が挙げられる。

40

【0009】

好ましい代替的態様では、触媒 C は下式 (1) の金属コンプレックス又はその塩である:



式中: $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ; 但し $l_1 + l_2 = 2$; 符号 L^1 は - ジカルボニル化合物の - ジカルボニラト (ジカルボニル a t o) アニオン若しくはエノラート (enolate) アニオン又は、 - ケトエステル由来のアセチルアセテートアニオンであるリガンドを表し; $l_1 = 2$ の場合、符号 L^1 は同一又は異なり; 符号 L^2 は L^1 とは異なるアニオン性リガンドを表し; 式 (1) の金属コンプレックス又はその塩 C はジアセチルアセトナト (acetate) 亜鉛化合物又は $[Zn(acac)_2]$ ではない追加的条件がある。

50

【0010】

本発明の目的を達成するため、全く驚くべきことであり予測できなかったことであったが、発明者らは名誉にも、亜鉛ベースの式(1)の金属コンプレックス又はその塩の使用により、ポリウレタンポリマー製造中の重要なステージであるイソシアネート及びアルコール間の反応を触媒することが可能となることを示す。

【0011】

本発明の発明的特性の少なくとも一部は、触媒として使用される本発明の金属化合物Cの限定された組み合わせの賢明で有利な選択に基づくことは特筆されるべきである。

【0012】

本発明の好ましい態様では、上記式(1)の符号 L^1 は下式(2)の -ジケトン由来の -ジケトナトアニオンである：



式中： R^1 及び R^3 基は同一又は異なり、それぞれ置換又は非置換で直線又は分岐状 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基を表し；

R^2 基は水素又は炭化水素基、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキルであり；

R^1 及び R^2 基は結合して -ジケトンが環を形成しても良い。

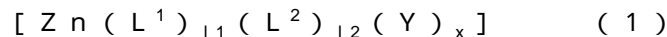
【0013】

本発明の別の好ましい態様では、 -ジカルボニラトリガンド L^1 は下記化合物に由来するアニオンの群から選ばれる -ケトエステラト(ketoesterato)アニオンである：アセチル酢酸のメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、1-メチルヘブチル、n-ノニル、n-デシル及びn-ドデシルエステル又は出願FR-A-1435882号明細書記載の化合物。

【0014】

本発明の別の主題は、下記ステップを含む、少なくとも1のウレタン基を有する化合物Aの製造方法である、

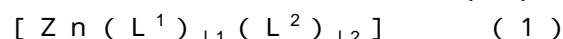
1) 少なくとも1のイソシアネート基を有する化合物Bを、少なくとも1のヒドロキシル基を有する化合物Dと、触媒的有効量の少なくとも1の触媒Cの存在下で反応させるステップであって、触媒Cは下式(1)の金属コンプレックス又はその塩であるステップ：



式中： $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ；但し $l_1 + l_2 = 2$ 、 $x = 0$ 、 1 又は 2 ；符号 L^2 は L^1 とは異なるアニオン性リガンドを表し；符号Yは中性リガンドを表し；符号 L^1 は、式 $R^1COCHR^2COR^3$ (2)の -ジケトン由来の -ジケトナトアニオンであって前記 -ジケトンは下記 -ジケトンの群から選ばれる：2, 4-ヘキサンジオン；2, 4-ヘプタンジオン；3, 5-ヘプタンジオン；3-エチル-2, 4-ペンタンジオン；5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン；2, 4-オクタンジオン；3, 5-オクタンジオン；5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサンジオン；6-メチル-2, 4-ヘプタンジオン；2, 2-ジメチル-3, 5-ノナンジオン；2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン；2-アセチルシクロヘキサノン(Cy-acac)；2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン(t-Bu-acac)；2, 2, 7-トリメチル-3, 5-オクタンジオン；1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン(F-acac)；ベンゾイルアセトン；ジベンゾイルメタン；3-メチル-2, 4-ペンタンジオン；3-アセチルペンタン-2-オン；3-アセチル-2-ヘキサノン；3-アセチル-2-ヘプタン；3-アセチル-5-メチル-2-ヘキサノン；ステアロイルベンゾイルメタン；オクタノイルベンゾイルメタン；4-(t-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタン；4, 4'-ジメトキシジベンゾイルメタン；4, 4'-ジ(tert-ブチル)ジベンゾイルメタン及び2, 4-ウンデカンジオン。

【0015】

好ましい態様では、前記触媒Cは下式(1)の金属コンプレックス又はその塩である：



式中： $l_1 = 1$ であり $l_2 = 0$ 又は 1 ；但し $l_1 + l_2 = 2$ ；符号 L^1 は、式 $R^1COCHR^2COR^3$ (2) の β -ジケトン由来の β -ジケトナトアニオンであって前記 β -ジケトンは下記 β -ジケトンの群から選ばれる：2, 4-ヘキサンジオン；2, 4-ヘプタンジオン；3, 5-ヘプタンジオン；3-エチル-2, 4-ペンタンジオン；5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン；2, 4-オクタンジオン；3, 5-オクタンジオン；5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサンジオン；6-メチル-2, 4-ヘプタンジオン；2, 2-ジメチル-3, 5-ノナンジオン；2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン；2-アセチルシクロヘキサノン (Cy-acac)；2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン (t-Bu-acac)；2, 2, 7-トリメチル-3, 5-オクタンジオン；1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン (F-acac)；ベンゾイルアセトン；ジベンゾイルメタン；3-メチル-2, 4-ペンタンジオン；3-アセチルペンタン-2-オン；3-アセチル-2-ヘキサノン；3-アセチル-2-ヘプタンオン；3-アセチル-5-メチル-2-ヘキサノン；ステアロイルベンゾイルメタン；オクタノイル-ベンゾイルメタン；4-(t-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタン；4, 4'-ジメトキシジベンゾイルメタン；4, 4'-ジ(tert-ブチル)ジベンゾイルメタン及び2, 4-ウンデカンジオン。

【0016】

本発明の式(1)の金属コンプレックス又は金属塩の構成要素の性質をより詳細に記載するために、 L^2 は下記アニオンの群から選ばれることのできるアニオン性リガンドであることが重要である：フルオロ(F^-)、クロロ(Cl^-)、トリヨード(I^-) (I_3^-)、ジフルオロクロラト(ClF_2^-)、ヘキサフルオロヨダト(IF_6^-)、オキソクロラト(ClO^-)、ジオキソクロラト(ClO_2^-)、トリオキソクロラト(ClO_3^-)、テトラオキソクロラト(ClO_4^-)、ヒドロキソ(OH^-)、メルカプト(SH^-)、セラニド(SeH^-)、ハイパーオキソ(O_2^-)、オゾニド(O_3^-)、ヒドロキソ(OH^-)、ヒドロスルフィド(HS_2^-)、メトキソ(CH_3O^-)、エトキソ($C_2H_5O^-$)、プロポキシド($C_3H_7O^-$)、メチルチオ(CH_3S^-)、エタンチオラト($C_2H_5S^-$)、2-クロロエタノラト($C_2H_4ClO^-$)、フェノキシド($C_6H_5O^-$)、フェニルチオ($C_6H_5S^-$)、4-ニトロフェノラト [$C_6H_4(NO_2)O^-$]、フォルマート(HCO_2^-)、アセテート($CH_3CO_2^-$)、プロピオナト($CH_3CH_2CO_2^-$)、アジド(N_3^-)、シアノ(CN^-)、シアナート(NCO^-)、チオシアナート(NCS^-)、セレノシアナート($NCSe^-$)、アミド(NH_2^-)、フォスフィノ(PH_2^-)、クロロアザニド($ClHN^-$)、ジクロロアザニド(Cl_2N^-)、[メタンアミナート(CH_3NH^-)]、ジアゼニド($HN=N^-$)、ジアザニド(H_2N-NH^-)、ジフォスフェニド($HP=P^-$)、フォスフォニト(H_2PO^-)、フォスフィナト($H_2PO_2^-$)、カルボキシラト(carboxylato)、エノラト(enolato)及びアミド、アルキラト(alkylato)及びアリーラト(アリアルto)。

【0017】

特に好ましい態様では、 L^2 は、下記アニオンの群から選ばれるアニオン性リガンドである：アセテート(acetate)、オキサラート(oxalate)、プロピオナート(propionate)、ブチレート(butyrate)、イソブチレート、ジエチルアセテート、ベンゾエート、2-エチルヘキサノエート、ステレート、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド(propoxide)、tert-ブトキシド、tert-ペントキシド、8-ヒドロキシキノリネート(quinolinate)、ナフテネート(naphthenate)、トロポロネート(tropolonate)及びオキソ O^{2-} アニオン。

【0018】

別の好ましい態様では、触媒Cは、下式(3)~(9)の化合物の群から選ばれる金属コンプレックス又はその塩である：

(3)： $[Zn(t-Bu-acac)_2]$ 、但し(t-Bu-acac) = 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナトアニオン又は、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンのエノラートアニオン、

10

20

30

40

50

(4) : $[Zn(EAA)_2]$ 、但しEAA = エチルアセトアセテートアニオン又は、エチルアセトアセテートのエノラートアニオン、

(5) : $[Zn(iPr-AA)_2]$ 、但しiPr-AA = イソプロピルアセトアセテートアニオン又は、イソプロピルアセトアセテートのエノラートアニオン、

(6) : $[Zn(TMODO)_2]$ 、但し(TMODO) = 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン、

(7) : $[Zn(UDD)_2]$ 、但し(UDD) = 2, 4 - ウンデカンジオナトアニオン又は、2, 4 - ウンデカンジオンのエノラートアニオン、

(8) : $[Zn(TMODO)_2(N, N' - \text{ジメチルエチレンジアミン})]$ 、但し(TMODO) = 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン、及び

(9) : $[Zn(TMODO)_2(N - \text{プロピルエチレンジアミン})]$ 、但し(TMODO) = 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン。

【0019】

触媒の量は、Zn / イソシアネート基 (Zn / NCO) モル比が 1 / 1000 ~ 1 / 50000、好ましくは 1 / 5000 ~ 1 / 30000 及び、より好ましくは 1 / 8000 ~ 1 / 20000 であるように有利に決定される。

【0020】

好ましい態様では、本発明のプロセスは特にポリウレタンポリマーの製造に適している。従って本発明の好ましい態様では、少なくとも1のウレタン基を有する化合物Aはポリウレタンであり、少なくとも1のイソシアネート基を有する化合物Bはジイソシアネートであり、少なくとも1のヒドロキシル基を有する化合物Dはポリオールである。

【0021】

別の好ましい態様では、本発明のプロセスは、下記ステップを含む、

1) 水分の不存在下かつ有効量の本発明の上記記載の触媒C存在下で、モノイソシアネート、ジイソシアネート、ポリイソシアネート及びその混合物の群から選ばれるイソシアネートである、少なくとも1の化合物Bと、モノアルコール、ジオール、ポリオール及びその混合物の群から選ばれるアルコールである、少なくとも1の化合物Dを反応させるステップ。

【0022】

本発明の化合物Bの例示として、モノイソシアネート、ジイソシアネート又はポリイソシアネートである、少なくとも1のイソシアネート基を有する、芳香族、環状、飽和性又は脂肪族であり、当業者に公知の化合物、及びそれら化合物の混合物が挙げられる。

【0023】

化学分野の通常の使用では、官能基がその化合物ファミリーによりその名前を付与された場合(換言すると、官能基が、イソシアネートにおけるように生成物のファミリーで名前を決定された場合)、芳香族性又は脂肪族性は、その官能基の結合位置の知識によって特定できる。

【0024】

イソシアネート(基)が脂肪族性炭素上に位置する場合、そのイソシアネート化合物はそれ自身脂肪族性であると考えられる。同様に、イソシアネート基が芳香族性炭素を介して主鎖に結合される場合、そのモノマー全体は、表現「芳香族イソシアネート」として示される。従って：窒素の結合位置が芳香族環の構成要素であるイソシアネート基は全て「芳香族」とみなされ；窒素の結合位置がsp³混成炭素であるイソシアネート基は全て「脂肪族」とみなされる。

【0025】

芳香族イソシアネートの例として、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、特に4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート又は2, 4' - ジフェニルメタンジイソ

10

20

30

40

50

シアネート、又はトルエンジイソシアネート (TDI)、特に 2, 4 - トルエンジイソシアネート及び 2, 6 - トルエンジイソシアネートが挙げられる。

【0026】

脂肪族イソシアネートの例として、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、1, 3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びジシクロヘキサメチルメタンジイソシアネートが挙げられる。

シクロ脂肪族ジイソシアネートの例として、イソホロンジイソシアネート (IPDI) が挙げられる。

【0027】

直線状ポリウレタンポリマーの製造では、通常のとおり、ジイソシアネート及びジオールを反応させることができる。関連する反応は、多くの代替的様式に従い進行可能である：

異なる種類の少なくとも 2 種の反応物 (イソシアネート / アルコール) が含まれなくてはならず；これら反応物はモノファンクショナル (1 種の官能基) でもジファンクショナル (2 種の官能基) でもよい。

【0028】

少なくとも 1 のヒドロキシル基を有する化合物 D の例として、本発明を限定するものではないが、下記が挙げられる；ポリオール、例えばグリセロール、ポリグリセロール、グリコール、プロピレングリコール、2 ~ 10 炭素原子、好ましくは 2 ~ 6 炭素原子を含むグリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリトリトール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、ジペンタエリトリトール、トリメチロールプロパン、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、ソルビトール、マンニトール、キシリトール及びメソ - エリトリトール。これらジオールのエステル、又はポリエステルポリオール、及びポリエーテルポリオールも挙げられる。

【0029】

ポリエステルポリオールを、脂肪族及び芳香族ポリエステルポリオール及びそれら化合物の混合物から選ばれることは一般的に公知の方法である。

【0030】

例示として、下記の脂肪族、環状又は芳香族ポリオールと、ジカルボン酸等との縮合から得られるポリエステルポリオールが挙げられる；ポリオールとして例えば 1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1, 6 - ヘキサジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、ブテンジオール、スクロース、グルコース、ソルビトール、ペンタエリトリトール、マンニトール、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン及びそれら化合物の混合物；ジカルボン酸として例えば、1, 6 - ヘキサン二酸 (dioic acid)、ドデカン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、1, 18 - オクタデカン二酸、フタル酸、琥珀酸及びこれら二酸の混合物、不飽和性無水物、例えば無水マレイン酸若しくは無水フタル酸、又はラクトンのホモポリマー、例えば ϵ - カプロラクトンが挙げられる。

【0031】

ポリエステルポリオールは、一般的に、二官能性又は多官能性アルコールをジカルボン酸又はカルボン酸無水物とポリエステル化する場合に、それらアルコールを過剰量使用することにより得られる。

ポリエーテルポリオールは、一般的に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はテトラヒドロフラン等の環状モノマーをアニオン性又はカチオン性重付加することにより得られる。

【0032】

ポリウレタンの合成で使用されるポリエーテルポリオールのモル量は、一般的に 2.50

10

20

30

40

50

～ 8000 で変化する。その官能価(functionality)は、開始剤として使用される分子の特性に応じて 2～7 である。これらポリエーテルジオールの末端基は 1 級又は 2 級でもよい。

【0033】

本発明のプロセスの別の好ましい態様では、ステップ 1) は発泡剤(expanding agent)の存在下で行われる。

多くの発泡剤は当分野に公知であり、その量はポリウレタンフォームである最終製品で求められるセルサイズに従い変化させて使用される。もっとも経済的な薬剤は、水であるが、塩素及び/又はフッ素を有するハロゲン化短鎖アルカン単独又はそれを水と混合して、しばしば使用される。発泡剤は、ポリオール重量の 50% までの量でしばしば使用される。

10

【0034】

本発明は又、新規な式(7)～(9)の化合物に関する：

(7) : $[Zn(UDD)_2]$ 、但し(UDD) = 2, 4 - ウンデカンジオナトアニオン又は、2, 4 - ウンデカンジオンのエノラートアニオン、

(8) : $[Zn(TMODO)_2(N, N' - ジメチルエチレンジアミン)]$ 、但し(TMODO) = 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン、及び

(9) : $[Zn(TMODO)_2(N - プロピルエチレンジアミン)]$ 、但し(TMODO) = 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン。

20

【0035】

勿論、非限定的例示のみのために記載されたプロセスへの、当業者による種々の改変が、本発明の範囲外とならない限り可能である。

本発明の他の利点及び特徴は、本発明を制限すること無しに例示として示された下記実施例を参照することにより明らかになる。

【実施例】

【0036】

1 - 本発明の触媒

触媒(5) : $[Zn(イソプロピルアセトアセテート)_2]$ 又は $[Zn(iPr-AA)_2]$ 、但し $iPr-AA =$ イソプロピルアセトアセテートアニオン又は、イソプロピルアセトアセテートのエノラートアニオン：

30

100 mmol の 97% ナトリウムメトキシド(6.12 g)を含む 100 ml のイソプロパノール溶液を、20% 蒸留して濃縮し、次に 100 mmol の 95% イソプロピルアセトアセテート(15.93 g)を添加し、溶液を 80 で 1 時間加熱して均一なオレンジ溶液を得た。次に、塩化亜鉛(50 mmol、7 g)のイソプロパノール溶液 50 ml を、70 で 1 時間かけて添加した。加熱は 80～90 で 3 時間 30 分維持し、次に形成された塩化ナトリウムを冷却後に濾過除去した。アルコール性溶液をエバポレートして乾燥して 25.3 g のペーストを得、200 ml エタノール中に溶解させた。高温状態で濾過してエバポレート乾燥後、17.2 g の白色固体を得た(収率 98%)。

40

【0037】

Zn 計算値 : 18.59 重量%、測定値(ICP) : 18.57 重量% ; IR (nm) : 2989、1617、1514、1246、1170

【0038】

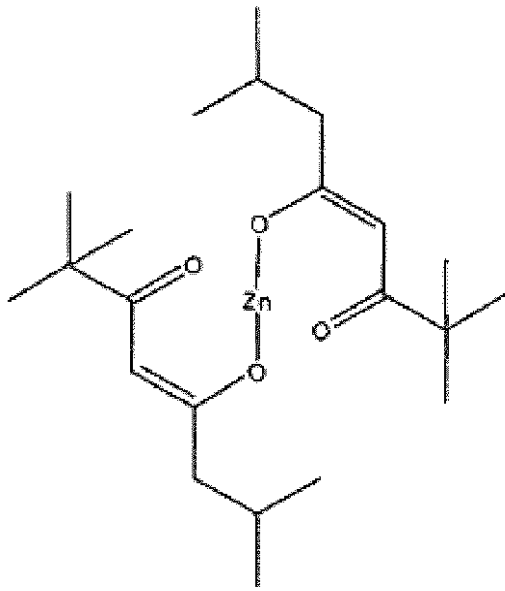
触媒(6) : $[Zn(TMODO)_2]$ 、但し(TMODO) = 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオナトアニオン又は、2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオンのエノラートアニオン：

0.21 mol の 95% 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタンジオンを、0.21 mol の水酸化カリウムを含む 88 g のエタノール溶液へ 20 で 1 時間かけて添加した。続いて 0.105 mol の無水塩化亜鉛を含む 16 g のエタノール溶液を 1 時間かけ

50

て添加し均一な溶液とした。混合物を30 3時間攪拌し、次に23 gのヘプタンを添加し、懸濁液を6 まで冷却し、次に濾過した。固体を100 gのヘプタンでリンスし、濾過液を4 mbar下で90 までエバポレートし、46 gの粘調蜂蜜形状の亜鉛ビス(2, 2, 7-トリメチル-3, 5-オクタンジオネート(dionate))を得た。Zn計算値: 15.14重量%、Zn測定値: 14.50重量%; IR(nm): 2953、1574、1509、1410、1162

【化1】



10

20

【0039】

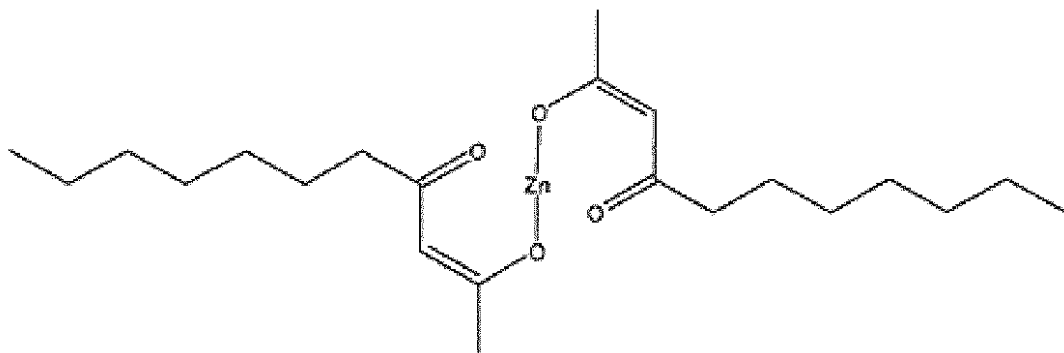
触媒(7): $[Zn(UDD)_2]$ 、但し(UDD) = 2, 4-ウンデカンジオネートアニオン又は、2, 4-ウンデカンジオンのエノラートアニオン:

30 mmolの2, 4-ウンデカンジオンを30 mmolのナトリウムメトキシドを含む、10 gのエタノール溶液へ70 まで添加し、更に1時間後に15 mmolの無水塩化亜鉛を含む2.5 gのエタノール溶液を添加した。混合物を70 まで3時間攪拌し、次に20 gのヘプタンを添加し、懸濁液を6 まで冷却し、次に濾過した。固体を20 gのヘプタンでリンスし、濾液を4 mbar下で90 までエバポレートして、6.2 gの低粘度の薄黄色液体の形状の亜鉛ビス(2, 4-ウンデカンジオネート)を得た。

30

Zn計算値: 15.14重量%、Zn測定値: 15.74重量%、IR(nm): 2992、1575、1511、1389、1015、774。

【化2】



40

並びに $Zn(TMDD)_2$ のエチレンジアミン誘導体との2個のコンプレックス:

【0040】

50

[Zn (T M O D)₂ (N , N ' - ジメチルエチレンジアミン)] (8) は下記方法で調製された :

1 モル当量の N , N ' - ジメチルエチレンジアミン (例示 1 0 m m o l = 0 . 9 g) を、1 モル当量の Zn (T M O D)₂ (例示 1 0 m m o l = 4 . 4 g) を含むジイソプロピルエーテル溶液 (例示 3 0 m l) へ 5 分かけて添加した。3 0 分後、透明溶液をエバポレートして目的コンプレックスに対応する (例示 1 0 m m o l = 5 . 2 g 、 1 0 0 %) 粘稠オイルを得た。

¹H N M R (C₆D₁₄) : 5 . 2 3 (s 、 2 H) 、 2 . 7 7 (s 、 4 H) 、 2 . 4 1 (s 、 6 H) 、 2 . 0 4 (m 、 2 H) 、 1 . 9 4 (d 、 4 H) 、 1 . 0 8 (s 、 1 8 H) 、 0 . 9 4 (d 、 1 2 H) 。

【 0 0 4 1 】

[Zn (T M O D)₂ (N - プロピルエチレンジアミン)] (9) は下記方法で調製された :

1 モル当量の N - プロピルエチレンジアミン (例示 1 0 m m o l = 1 . 0 2 g) を 1 モル当量の Zn (T M O D)₂ (例示 1 0 m m o l = 4 . 4 g) を含むジイソプロピルエーテル溶液 (例示 3 0 m l) へ 5 分かけて添加した。3 0 分後、濁った溶液をエバポレートして目的コンプレックスに対応する (例示 1 0 m m o l = 5 . 4 g 、 1 0 0 %) 白色固体を得た。

¹H N M R (C₆D₁₄) : 5 . 2 3 (s 、 2 H) 、 2 . 8 6 (m 、 2 H) 、 2 . 7 4 (m 、 2 H) 、 2 . 6 2 (t 、 2 H) 、 2 . 0 3 (m 、 2 H) 、 1 . 9 3 (d 、 4 H) 、 1 . 5 6 (s e x t 、 2 H) 、 1 . 0 7 (s 、 1 8 H) 、 0 . 9 2 (d 、 1 2 H) 、 0 . 8 6 (t 、 3 H)

【 0 0 4 2 】

触媒 (3) : [Zn (t - B u - a c a c)₂] 、 但し (t - B u - a c a c) = 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナトアニオン又は、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオンのエノラトアニオン、CAS 1 4 3 6 3 - 1 4 - 5、Sigma - A l d r i c h 社製、MW = 4 3 1 . 9 g / m o l、加熱後、3 0 % のエチルアセテート又はブチルアセテート溶液。

【 0 0 4 3 】

2 - 操作条件 :

2 . 1 試験第 1 シリーズ

2 , 4 - T D I (2 , 4 - ジイソシアナト - 1 - メチルベンゼン) 及びポリプロピレングリコールからなる 2 0 0 0 g / m o l 重量の配合物を、0 . 5 である O H / N C O モル比で調製した。この配合物へ触媒を添加した。この試験はジャケット付き反応器内で、6 0 へッドスペース窒素下で行われた。

【 0 0 4 4 】

比較用触媒 (スズ触媒、ジブチルスズジラウレート又は D B T L) と比較可能とするために、操作は同一当量の金属で行われた。従って、触媒 (3) は Zn / N C O モル比 = 0 . 0 0 8 % で行われた。

【 0 0 4 5 】

反応速度論的監視は、ジブチルアミン法としても表される、標準 A F N O R N F T 5 2 - 1 3 2 (1 9 8 8 年 9 月) に従う通常の方法で、- N = C - O (N C O) 官能基を定量的に測定することにより行われる。この定量的測定法の原則は、イソシアネート基を過剰のジ (n - ブチル) アミンと反応させることに基づく。アミンはトルエン溶液 (1 N) に投入される。反応時間は、室温で 1 5 分間である。過剰のジ (n - ブチル) アミンは、続いて塩酸 (1 N) で滴定することにより定量的に測定される。プロモクレゾールグリーンが指示薬として使用される。

【 0 0 4 6 】

触媒 (3) の有効性は、1 時間 3 0 分後にイソシアネート - N = C = O 官能基の転化率が 5 0 % へ達することにより認識される。

10

20

30

40

50

コントロール触媒（比較用 1 = ジブチルスズジラウレート又は DBTL）の転化率 50% は 40 分後に達成される。

【0047】

第 3 の試験（比較用 2）が触媒の非存在下で行われ、同じ 50% の転化率へ達するためには、6 時間の反応が必要であった。

得られた分子量分布及びゲル浸透クロマトグラフィー又は GPC（屈折計（RI）及び UV）での二重の検知手段の使用は、本発明の触媒の有効性確認を可能とする。

【0048】

この結果は、満足すべきものであり、本発明のスズフリー触媒の実際の有効性を示す。更に、本発明の触媒ではポリウレタンポリマー形成の反応速度はやや遅いので、このことはポリウレタンポリマー形成ステージに、より時間を与えることのできる利点を示す。

10

【0049】

2.2 試験第 2 シリーズ

0.522 mol の NCO / 100 g を含むヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマーからなる配合物が製造された。10 g のこのポリマーを含む 25 g のキシレン（予め調製された溶液の形状）を反応器中に投入し、更に 6.8 g の 2 - エチルヘキサノール（NCO の OH / mol を 1 mol）を投入した。

【0050】

反応溶媒を加熱して温度が 40 に達したときに、下記を反応時間 $t = 0$ （ストップウォッチの開始時間）に対応させて投入した：

20

非触媒反応用には 5 g のキシレン、又は 5 g の選択した触媒のキシレン溶液のいずれか。

【0051】

本発明の下記種々の触媒を試験した：

[Zn(TMOD)₂]、但し (TMOD) = 2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタジオナトアニオン又は、2, 2, 7 - トリメチル - 3, 5 - オクタジオンのエノラートアニオン (6)、

[Zn(UDD)₂]、但し (UDD) = 2, 4 - ウンデカンジオナトアニオン又は、2, 4 - ウンデカンジオンのエノラートアニオン (7)、

並びに Zn(TMOD)₂ のエチレンジアミン誘導体との 2 個のコンプレックス：

30

[Zn(TMOD)₂(N, N' - ジメチルエチレンジアミン)] (8)、

[Zn(TMOD)₂(N - プロピルエチレンジアミン)] (9)。

【0052】

比較のために、スズベースの 2 種の触媒も試験した：

- ジブチルスズジラウレート (DBTDL)、
- ジオクチルスズジラウレート (DOTDL)、及び
- [Zn(acac)₂] 又は ジアセチルアセトナト亜鉛。

【0053】

新規な触媒の活性はジブチルスズジラウレートと比較された。下記表では、1 当量のジブチルスズジラウレートは、10 g のヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー当たり 1.58×10^{-5} mol のスズに匹敵する。触媒活性は、 $t = 10$ 分におけるイソシアネート基の転化率により評価した。イソシアネート基の消失は、赤外線分析により確認した。

40

【0054】

使用された触媒量及び得られた結果を下記表に詳細に示す。

【0055】

【表1】

試験	触媒	モル当量	t=10分におけるN=C=O官能基(%)の転化率
比較例1	DBTDL	1	99.2
比較例2	DOTDL	1	98.9
比較例3	[Zn(acac) ₂]	3	62.2
発明例4	[Zn(TMODO) ₂](6)	3	76.0
発明例5	[Zn(UDD) ₂](7)	3	81.1
発明例6	[Zn(TMODO) ₂ (N,N'-ジメチルエチレンジアミン)](8)	3	91.0
発明例7	[Zn(TMODO) ₂ (N-プロピルエチレンジアミン)](9)	3	88.8

10

【0056】

本発明の触媒は、10分反応後にイソシアネート基の良好な転化率を得ることを可能とする。本発明の触媒は、[Zn(acac)₂]のそれより大きな22%([Zn(TMODO)₂]用)~46%([Zn(TMODO)₂(N,N'-ジメチルエチレンジアミン)]用)の活性を示す。

20

従って、本発明の触媒は、イソシアネート及びアルコール間の反应用の触媒としてスズベース触媒の有効な代替物を提供できる。

フロントページの続き

審査官 松本 淳

- (56)参考文献 特開2006-097021(JP,A)
特開昭61-002868(JP,A)
特開2008-073684(JP,A)
国際公開第2007/097116(WO,A1)
特開平07-292065(JP,A)
特開2005-350423(JP,A)
特表2011-506742(JP,A)
特表2011-506738(JP,A)
特表2011-524795(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C08G 71/00 - 71/04
C07B 31/00 - 61/00
C07B 63/00 - 63/04
C07C 1/00 - 409/44
C07F 1/00 - 5/06
B01J 21/00 - 38/74
CAplus/REGISTRY(STN)