

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7250465号  
(P7250465)

(45)発行日 令和5年4月3日(2023.4.3)

(24)登録日 令和5年3月24日(2023.3.24)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 G 18/22 (2006.01)	C 0 8 G 18/22
C 0 8 G 18/00 (2006.01)	C 0 8 G 18/00 H
C 0 8 G 101/00 (2006.01)	C 0 8 G 101:00

請求項の数 12 (全15頁)

(21)出願番号	特願2018-182287(P2018-182287)	(73)特許権者	519414848
(22)出願日	平成30年9月27日(2018.9.27)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(65)公開番号	特開2019-59936(P2019-59936A)		ベーパー
(43)公開日	平成31年4月18日(2019.4.18)		Evonik Operations G
審査請求日	令和3年8月4日(2021.8.4)		mbH
(31)優先権主張番号	62/563,815		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(32)優先日	平成29年9月27日(2017.9.27)	(74)代理人	100114890
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ
			インハルト
		(74)代理人	100098501
			弁理士 森田 拓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタンフォームを製造するための混合金属触媒組成物および方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩と少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体とを含む、ポリウレタンフォームを調製するための触媒組成物であって、前記少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩が、ビスマスネオデカン酸塩、ビスマスピバル酸塩、およびそれらの混合物からなる群から選択され、かつ前記少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体が、ジメチルスズジネオデカノエート、ジブチルスズジエチルヘキサノエート、ジブチルスズジイソオクチルマレエート、およびそれらの混合物からなる群から選択される、前記触媒組成物。

【請求項 2】

請求項1記載の触媒組成物の存在下で、少なくとも1種のポリオールと、少なくとも1種のイソシアネートと、少なくとも1種の発泡剤とを接触させる工程を含む、ポリウレタンフォームの調製方法。

【請求項 3】

前記接触工程を、ポリエーテルポリオール、マンニヒポリオール、リサイクルポリオール、大豆ポリオール、スクロースまたは糖ベースのポリオール、二酸化炭素ベースのポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のポリオールを用いて行う、請求項2記載の方法。

【請求項 4】

前記接触工程を、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フ

エニレンジイソシアネート、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）およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のイソシアネートを用いて行う、請求項2記載の方法。

【請求項5】

前記接触工程を、ハイドロハロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、ハイドロカーボン、水または二酸化炭素からなる群から選択される少なくとも1種の発泡剤を用いて行う、請求項2記載の方法。

【請求項6】

少なくとも1種のビスマスカルボン酸塩対少なくとも1種のジアルキルスズジカルボキシレート錯体の重量比が、9:1~1:9である、請求項1記載の触媒組成物。

10

【請求項7】

前記接触工程が、第三級アミン、カルボン酸カリウム、第四級アミンカルボキシレート、およびそれらの組合せからなる群から選択される共触媒を用いることをさらに含む、請求項2記載の方法。

【請求項8】

a) 少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩と少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体とを混合して触媒組成物を形成する工程と、

b) 該触媒組成物を貯蔵する工程と、

c) 前記触媒組成物を、少なくとも1種のポリオールおよび少なくとも1種の発泡剤と混合して樹脂を形成する工程と、

20

d) 前記樹脂を少なくとも1種のイソシアネートと反応させることによってポリウレタンフォームを形成する工程とを含み、

その際、前記工程a)を、ビスマスネオデカン酸塩、ビスマスピバル酸塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩と、ジメチルスズジネオデカノエート、ジブチルスズジエチルヘキサノエート、ジブチルスズジイソオクチルマレエート、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体とを使用して行う、

ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項9】

前記工程b)が、前記触媒組成物を少なくとも24時間にわたって貯蔵することをさらに含む、請求項8記載の方法。

30

【請求項10】

前記少なくとも1種のビスマスカルボン酸塩対前記少なくとも1種のジアルキルスズジカルボキシレート錯体の重量比は、9:1~1:9である、請求項8記載の方法。

【請求項11】

少なくとも1種の希釈剤と、前記少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩および前記少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体とを混合することをさらに含む、前記少なくとも1種の希釈剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、100~1000の分子量範囲のポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールおよびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項8記載の方法。

40

【請求項12】

前記工程a)を、前記触媒組成物の20重量%~70重量%を構成する少なくとも1種の希釈剤を使用して行う、請求項11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒組成物、触媒を含む組成物、および該組成物をフォームの製造に使用する方法に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

ポリウレタンフォームは、構造壁、屋根、冷蔵庫キャビネットおよびガレージドアならびにマットレス、シートクッションおよび枕などの用途に使用するために配合することができる非常に汎用性のある材料である。ポリウレタンフォーム配合者および製造業者が直面する1つの課題は、発泡製品の生産速度を増加させながら、フォーム作製プロセスにおける競合反応のバランスをとることである。発泡製品の製造速度は、フォーム配合物の全体の硬化時間に依存する。所定の時間内に商業的な生産高を増加させるためには、全体の硬化時間を最小限に抑えることが有益である。

## 【 0 0 0 3 】

商業的に製造されるほぼ全てのポリウレタンフォームは、少なくとも1種の触媒を用いて製造されている。触媒は、イソシアネートとイソシアネート反応性化合物との反応およびイソシアネート重合反応の促進を補助する化合物である。硬質ポリウレタンフォームの形成に典型的に使用される触媒のタイプは、用途に応じて異なる場合がある。発泡反応（二酸化炭素を生成するための水とイソシアネートとの反応）、ゲル化反応（ポリオールとイソシアネートとの反応）または三量体反応（イソシアヌレートを形成するためのイソシアネートの重合）のいずれかを選択的に促進する能力は、適切な触媒を選択する際の重要な検討事項である。

10

## 【 0 0 0 4 】

触媒が発泡反応を高度に促進すると、イソシアネートとポリオールとの十分な反応が起こる前に大量の二酸化炭素が放出されることになり、二酸化炭素は泡となって配合物から排出され、その結果として品質および物理的特性が不十分なフォームが生じる。対照的に、触媒がゲル化反応をあまりにも強く促進すると、重合が相当程度で起こった後に二酸化炭素の大部分が放出される。このフォームは、典型的には、高い密度、壊れた、もしくは境界が不明確な気泡、および/または他の望ましくない特徴によって特色づけられることになる。最後に、イソシアヌレート（三量体）の製造が望まれる用途では、触媒が反応の早い段階で十分な熱（発熱反応）を生じない場合、生成される三量体の量は少なくなる。この場合もやはり、脆弱性、不十分な寸法安定性、および不十分な防火性によって特色づけられる低品質のフォームが生成されることになる。

20

## 【 0 0 0 5 】

ポリウレタンフォームおよび関連製品を作製するための従来のポリウレタン触媒組成物および方法は、以下の特許および特許出願に記載されている。

30

## 【 0 0 0 6 】

米国特許第4572865号明細書(U.S.Pat.No.4,572,865)は、2つの主面を有する硬質プラスチックフォームコアと、主面の一方または両方に表皮材とを含む断熱板を連続的に製造する方法を記載しており、この方法には、製造ラインに沿って表皮材を搬送し、少なくとも1種の起泡剤を含有するプラスチック混合物の部分的に膨張した起泡フォームを表皮材に堆積させ、表皮材と接触する起泡フォームをさらに膨張および硬化させて断熱板を形成することが含まれる。

## 【 0 0 0 7 】

米国特許第3892687号明細書(U.S.Pat.No.3,892,687)は、ポリウレタンフォームの形成を促進するための第四級ヒドロキシルアルキルアミン触媒を記載している。

40

## 【 0 0 0 8 】

米国特許第3993652号明細書(U.S.Pat.No.3,993,652)は、水の不存在下で調製された場合、熱および貯蔵に対して安定であり、かつ有機イソシアネートが関与する反応、例えばポリウレタンおよびポリイソシアヌレート樹脂の製造において高い活性を示す触媒を記載している。

## 【 0 0 0 9 】

米国特許第6825238号明細書(U.S.Pat.No.6,825,238)は、芳香族ポリイソシアネート、ポリオール、および起泡剤の触媒反応によって形成されたポリウレタンフォームならびにそのようなポリウレタンフォームの調製方法に関する。

50

## 【 0 0 1 0 】

米国特許第 6 2 4 2 5 5 5 号明細書(U.S.Pat.No.6,242,555)は、反応射出成形(RIM)プロセスにおいて有機金属触媒を用いてエラストマーポリウレタン成形品を製造する方法を記載している。

## 【 0 0 1 1 】

前記で同定された特許は、参照することにより本明細書に組み込まれるものとする。

## 【 0 0 1 2 】

スズおよびビスマスのカルボン酸塩などの有機金属化合物は、当該技術分野では様々なポリウレタン組成物の製造における有用な触媒として知られているが、それらの使用は、多くの好ましい有機金属化合物が組み合わせられて多成分触媒組成物を形成したときに安定な混合物を形成することができないことによって制限される。周囲条件では、そのような混合物の多くは、スプレーフォームポリウレタン用途などの多くの製造プロセスの妨げになる沈殿物の形成をもたらす。

10

## 【 0 0 1 3 】

米国特許第 6 2 4 2 5 5 5 号明細書(U.S.Patent No.6,242,555)は、例えば、有機スズおよび有機ビスマス触媒をRIMEラストマーポリウレタン製造プロセスにおいて組み合わせて使用したときに、それらを反応混合物の別々の成分に混合することを開示している(第10欄、第19行~第35行)。1つの例では、有機スズ触媒はイソシアネート成分に加えられ、一方で、有機ビスマス触媒はポリオールブレンド成分に含められる。これは、成分の化学的および物理的安定性を提供するために必要である。触媒は、金型に注入される直前にRIM混合ヘッドに到達するまで組み合わせられることはない。

20

## 【 0 0 1 4 】

触媒を異なる成分に分離するアプローチは、RIMなどのプロセスに限定されるが、この場合、触媒の混合後に安定性の問題が生じるほどの時間はない。このアプローチは、他のタイプのポリウレタン製造、例えば、スプレーフォームプロセスでは可能ではなく、この場合、触媒はより長期間にわたって安定な組成物中で混合されたままにしておかなければならない。加えて、必要になるまで使用時に包装し、輸送し、貯蔵することができる特定の用途向けに配合された有機スズおよび有機ビスマス触媒を含む安定した予備混合触媒組成物を有することも有利である。

## 【 0 0 1 5 】

より少ない触媒材料を使用しながら、より大きな反応性および改善された物理的特性を生ずる有機金属触媒が必要となる多くの要因がある。より一般的に米国特許第 6 8 2 5 2 3 8 号明細書(US Patent No.6,825,238)に記載されているように、ポリウレタンフォーム配合物中の金属カルボン酸塩触媒の量が閾値量を超えて増加すると、触媒を阻害する遊離酸が過剰になり、特性の劣ったポリウレタンフォームが生じる(第13欄、第20行~第30行)。費用および環境上の危険性もまた、いくつかの有機金属化合物においては懸念されている。

30

## 【 0 0 1 6 】

したがって、望ましい硬化特性および製造方法に適した硬化速度を有し、かつ周囲条件で安定な混合物を形成する触媒組成物を使用して結果を達成することができるポリウレタンフォームを製造するのに適した有機金属触媒組成物に対する満たされていない要求が存在する。より少ない金属を使用して高品質のポリウレタンフォームを生成することができる改善された活性を有する有機金属触媒組成物に対する要求も存在する。

40

## 【 0 0 1 7 】

## 発明の概要

本発明は、少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩と少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体との組合せを含む貯蔵安定性の液状触媒組成物、および該触媒組成物をポリウレタンフォームの製造に使用する方法を提供することによって、上記の欠点および問題を解決する。本発明の触媒組成物は、意外にも、従来の触媒組成物を用いて製造された同等のフォームよりも、必要とされる全触媒含量が有意に低いにもかか

50

わらず、許容可能な硬化時間およびバランスのとれた硬化プロファイルをはじめとする有益な特性を有するフォーム製品をもたらす。

【0018】

本発明によるフォームは、公知の装置および方法を用いて、噴霧、成形、および連続注入によって得ることができる。好ましくは、該フォームは、イソシアネート成分とイソシアネート反応性成分とを含む2成分ポリウレタン系を用いて生成されるが、これらの成分は一緒に反応させてフォームを生成するまで別々に混合して貯蔵される。イソシアネート反応性成分は、好ましくは、ポリオール、発泡剤、触媒および当技術分野で公知の他の任意の添加剤を含む。イソシアネート反応性成分は、本明細書ではプレミックス、プレプレンドまたは樹脂と呼ばれる。

10

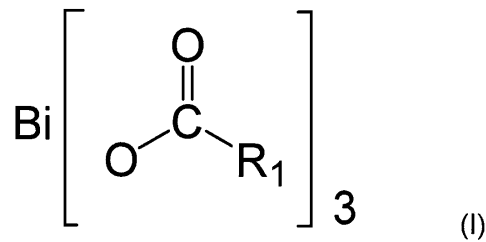
【0019】

本発明の1つの態様は、少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩と少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体とを含む触媒組成物に関する。

【0020】

本発明の1つの態様は、ビスマスカルボン酸塩が、好ましくは一般式 I

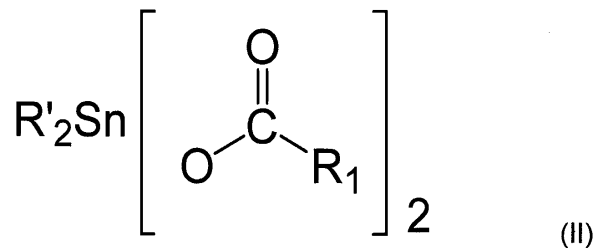
【化1】



20

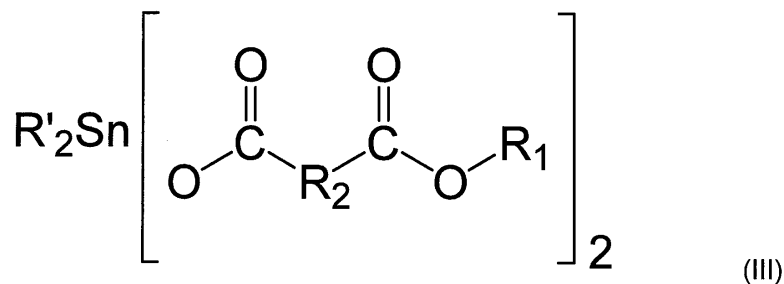
の構造を有し、かつジアルキルスズジカルボキシレート錯体が、好ましくは一般式 (II) または (III)

【化2】



30

または



40

の構造を有する上記媒組成物に関し、式中、 $\text{R}_1$  は、分枝状  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  アルキル基もしくはアルケニル基または置換フェニル基であり、 $\text{R}_2$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  飽和または不飽和連結基であり、 $\text{R}'$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル基またはアルケニル基である。

【0021】

本発明の別の態様は、ビスマスカルボン酸塩が、ビスマスネオデカン酸塩、ビスマス2

50

- エチルヘキサン酸塩、およびビスマスピバル酸塩からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含み、かつジアルキルスズジカルボキシレート錯体が、ジメチルスズジネオデカノエート、ジブチルスズジ(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジイソオクチルマレエート、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含む上記触媒組成物のいずれかに関する。

#### 【0022】

1つの態様では、本発明は、上記組成物のいずれかの存在下で、少なくとも1種のポリオールと、少なくとも1種のイソシアネートと、少なくとも1種の発泡剤とを接触させることを含むフォームの調製方法に関する。

#### 【0023】

本発明の別の態様は、ポリオールが少なくとも1種のポリエステルポリオールを含む方法に関する。

#### 【0024】

本発明の別の態様では、イソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート(TDI)、および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含む。

#### 【0025】

本明細書で開示される本発明の態様は、単独で、または互いに組み合わせて使用することができる。

#### 【0026】

##### 発明の詳細な説明

以下の詳細な説明は、好ましい例示的な実施形態のみを提供するものであり、本発明の範囲、適用性、または構成を限定することを意図するものではない。むしろ、好ましい例示的な実施形態の以下の詳細な説明は、当業者に本発明の好ましい例示的な実施形態を実施するための説明を可能にする。添付の特許請求の範囲に記載される本発明の精神および範囲から逸脱することなく、要素の機能および配置に様々な変更を加えることができる。

#### 【0027】

特許請求の範囲では、特許請求される方法工程を特定するために文字を使用することができる(例えば、a、bおよびc)。これらの文字は、方法工程を参照しやすくするために使用され、特許請求される工程が実行される順序を示すことを意図するものではないが、そのような順序が特許請求の範囲に具体的に列挙されていたり、それらが具体的に列挙されている範囲に限っては別である。

#### 【0028】

##### ポリウレタンフォームの調製方法

本発明の1つの態様は、本明細書に記載の触媒組成物を使用してポリウレタンフォームを調製する方法に関する。本発明による方法は、硬質フォームを作製するための従来の装置を使用して実施することができる。触媒有効量の本発明の触媒組成物は、少なくとも1種のポリイソシアネート、少なくとも1種のポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールと、少なくとも1種の発泡剤とを含むポリウレタン配合物中で使用される。必要に応じて、相溶化剤、アミン触媒、ならびにセル安定剤および難燃剤などの添加剤も存在してよい。

#### 【0029】

1つの実施形態では、ポリイソシアネート以外の全てのフォーム成分を含む、本明細書ではプレミックスまたは樹脂とも呼ばれるプレブレンドは、適切な塊を適切な混合/保持容器に計量供給し、均質な混合物(プレミックス)が得られるまでいくつかの任意の機械的手段を使用して攪拌することにより、従来の装置および方法を使用することによって調製することができる。次いで、プレミックスを任意の残りの成分およびポリイソシアネート成分と接触させてフォームが生成される。ポリイソシアネート成分と樹脂またはプレミックス成分との好ましい組成は下記で述べる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 0 】

1つの実施形態では、特定のポリウレタン製造操作のための触媒は、貯蔵安定性の触媒組成物中に予備混合し、次いで、樹脂の他の成分に後で添加してよい。触媒組成物は、好ましくは、1種以上の触媒と、任意に希釈剤とを含有する。触媒は、典型的には、樹脂配合物に対して少量で用いられる。予備混合および希釈剤の使用は、製造操作中に少量の触媒を正確に測定する必要性を減少させる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の方法を用いて得られたフォームは、既知の用途の中でも、電気機器断熱材（例えば、冷蔵庫または給湯器の断熱）、構造断熱材（例えば商業向きまたは住宅向き断熱用のスプレーフォームまたは積層フォーム）をはじめとする広範な用途に使用することができる。10  
 イソシアネート指数、すなわち、ポリオールおよび任意の他の反応性添加剤と反応させるのに必要なイソシアネートの量は、意図されたフォームの使用に合わせて調整することができ、当該技術分野で知られている技術を用いて化学量論的計算によって決定される。イソシアネート指数に関する例示的な技術および化学量論的計算は、Ron Herrington, Kathy Hock, Randy Autenriethらによる Polyurethane Foam Basic Chemistry and Polyurethane Foam Polymerization Reaction, in Flexible Polyurethane Foams (Dow Chemical Co., から1997年に出版)に記載されている。

## 【 0 0 3 2 】

好ましくは、本発明のポリウレタンフォームのイソシアネート指数は、90～400、より好ましくは120～300、最も好ましくは150～250の範囲である。20

## 【 0 0 3 3 】

## ポリイソシアネート成分

好ましいポリイソシアネートの例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート(TDI)、および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)およびそれらの混合物が含まれる。より好ましいポリイソシアネートは、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートであり、個々に、またはそれらの市販の混合物として共に使用される。ジイソシアネートの他の好ましい混合物は、他の異性体および類似の高級ポリイソシアネートと一緒に、約60%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含有する「粗製MDI」として商業的に知られているものである。ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールとの部分的に予備反応した混合物を含むこれらのポリイソシアネートの「プレポリマー」も好ましい。30

## 【 0 0 3 4 】

フォーム生成反応を引き起こすために樹脂成分と接触するポリイソシアネート成分の量は、好ましくは、樹脂の100重量%～200重量%、より好ましくは樹脂の115重量%～170重量%、最も好ましくは樹脂の120重量%～150重量%である。

## 【 0 0 3 5 】

## 樹脂またはプレミックス成分

## ポリオール

好ましいポリオールには、例えば、ポリアルキレンエーテルおよびポリエステルポリオールおよびそれらの組み合わせを含む硬質PIRフォームを調製するための当該技術分野で典型的に使用されるポリオールが含まれる。好ましいポリアルキレンエーテルポリオールには、ポリ(エチレンオキシド)およびポリ(プロピレンオキシド)ポリマーなどのポリ(アルキレンオキシド)ポリマーが含まれる。好ましいポリアルキレンエーテルポリオールにはまた、ジオールおよびトリオールを含む多価化合物、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロ30

10

20

30

40

50

パン、シクロヘキサジオール、スクロースなどの糖類、および低分子量ポリオールから誘導された末端ヒドロキシル基を有するコポリマーも含まれる。エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、トリエタノールアミンなどのアミンをエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドと反応させたときに調製することができるアミンポリエーテルポリオールも好ましい。好ましいポリオールには、マンニヒポリオール、リサイクルポリオール、大豆ポリオール、スクロースまたは糖ベースのポリオール、二酸化炭素ベースのポリオールおよびそれらの混合物も含まれる。

#### 【0036】

本発明の1つの態様では、単一の高分子量ポリエーテルポリオールを使用してもよい。また、高分子量のポリエーテルポリオールの混合物、例えば、異なる多官能性物質および/または異なる分子量もしくは異なる化学組成物質の混合物を使用してもよい。

10

#### 【0037】

有用なポリエステルポリオールには、ジカルボン酸を過剰量のジオールと反応させたとき、例えば、アジピン酸もしくはフタル酸もしくは無水フタル酸をエチレングリコールもしくはブタンジオールと反応させたときに生成されるもの、またはラク톤を過剰量のジオールと反応させたとき、例えばカプロラク톤をプロピレングリコールと反応させたときに生成されるものが含まれる。

#### 【0038】

好ましくは、ポリオールの量は、樹脂成分の65~85重量%、より好ましくは樹脂成分の70~80重量%、最も好ましくは樹脂成分の72~75重量%の範囲である。

20

#### 【0039】

##### 触媒組成物

本発明の1つの態様は、貯蔵安定性の液状混合物を形成する有機金属ビスマス(III)およびスズ(IV)化合物の組合せの発見である。本明細書で使用される「組合せ」という用語は、少なくとも2つの成分の均質な混合物である組成物を指す。本明細書で使用される「貯蔵安定性」という用語は、組成物が周囲条件下で著しい沈殿物を形成することなしに均質な液状のままであることを意味する。本明細書で使用される「周囲条件」という用語は、1気圧(101kPa)の圧力(+/-5%)で20~30°Cであることを意味する。本明細書で使用される「著しい沈殿物を形成」という用語は、触媒組成物の少なくとも0.01重量%である量の固体沈殿物の形成を意味する。好ましくは、触媒組成物は、少なくとも1時間、より好ましくは少なくとも24時間、最も好ましくは少なくとも30日間にわたって貯蔵安定性である。

30

#### 【0040】

本発明の別の態様は、有機金属ビスマス(III)およびスズ(IV)化合物のこれらの貯蔵安定性の液状の組合せが、ポリウレタンフォーム用途における予期せぬほど高い活性を持つ触媒として見出されたことである。高い触媒活性とは、より少ない触媒を使用して、従来技術の触媒を用いて達成されるものと同じ触媒効果が得られることを意味する。これにより、従来技術の有機金属触媒で生ぜしめられるものと同じ所望の特性および硬化時間を有するが、有意に少ない金属を使用するポリウレタンフォームの製造方法が可能になる。

40

#### 【0041】

本発明の触媒組成物は、好ましくは、少なくとも1種の液状ビスマスカルボン酸塩と少なくとも1種の液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体との組合せを含む。少なくとも1種のビスマスカルボン酸塩対少なくとも1種のジアルキルスズジカルボキシレート錯体の重量パーセント範囲は、好ましくは、ビスマス塩90%およびスズ錯体10%~ビスマス塩10%およびスズ錯体90%の範囲である。少なくとも1種のビスマスカルボン酸塩対少なくとも1種のジアルキルスズジカルボン酸ジカルボキシレート錯体の重量比は、好ましくは9:1~1:9である。本明細書および特許請求の範囲で使用される、少なくとも1種のビスマスカルボン酸塩対少なくとも1種のジアルキルスズジカルボン酸ジカルボキシレート錯体の重量比または重量百分率は、どちらも2つ以上が触媒組成物中に

50

存在する場合、全てのビスマスカルボン酸塩対全てのジアルキルスズジカルボキシレート錯体の重量比または重量百分率である。この慣例は、本明細書で「～うちの少なくとも1つ」という冠詞で表される他の成分の重量百分率または重量比にも同様に適用される。

【0042】

本発明の1つの態様では、触媒組成物は少なくとも1種の希釈剤と組み合わせられる。希釈剤にはいくつかの目的がある。例えば、希釈剤は、組成物の粘度を改善して、注入または圧送を容易にするために使用することができる。好ましい実施形態では、少量の純粋な触媒成分を測定する必要性を無くすことによって触媒組成物をより容易に測定または計量するために希釈剤が使用される。好ましい実施形態では、有機金属触媒と希釈剤との組合せを含む予備混合触媒組成物は、使用前に調製され、必要になるまで貯蔵される。好ましい希釈剤の例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールのほかに100～1000の分子量範囲のポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールが含まれる。好ましくは、希釈剤の量は、触媒組成物の20～70重量%、より好ましくは触媒組合せ物の25～50重量%、最も好ましくは触媒組合せ物の25～35重量%の範囲である。

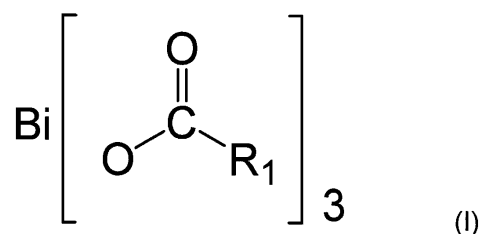
10

【0043】

ビスマスカルボン酸塩

本発明の触媒組成物は、好ましくは、一般式I

【化3】



20

の構造を有するビスマスカルボン酸塩を含み、式中、 $\text{R}_1$ は、分枝状 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基もしくはアルケニル基または置換フェニル基である。

【0044】

本発明の1つの態様では、 $\text{R}_1$ が少なくとも3個の炭素の分枝状アルキル基であるビスマスカルボン酸塩が、ジアルキルスズジカルボキシレート錯体との組合せにおいて、 $\text{R}_1$ が直鎖アルキル基、または炭素原子数3未満のアルキル基である化合物よりも安定であることが見出されている。ビスマスのこれらの分枝状アルキルカルボン酸塩は、ジアルキルスズジカルボキシレート錯体との組合せにおいて、従来技術の有機金属触媒と同じまたはより良好な触媒特性を提供する。好ましい実施形態では、 $\text{R}_1$ は炭素で分岐しており、カルボキシレート官能基の炭素原子に最も近い炭素原子である。例えば、炭素は、好ましくは2つの他の炭素原子、より好ましくは3つの他の炭素原子に結合している。ビスマスカルボン酸塩の好ましい例には、ビスマスネオデカン酸塩、ビスマス2-エチルヘキサン酸塩、およびビスマスピバル酸塩が含まれる。

30

40

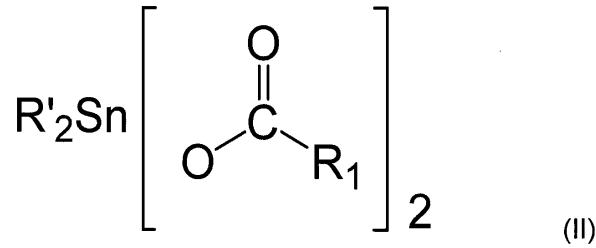
【0045】

ジアルキルスズジカルボキシレート錯体

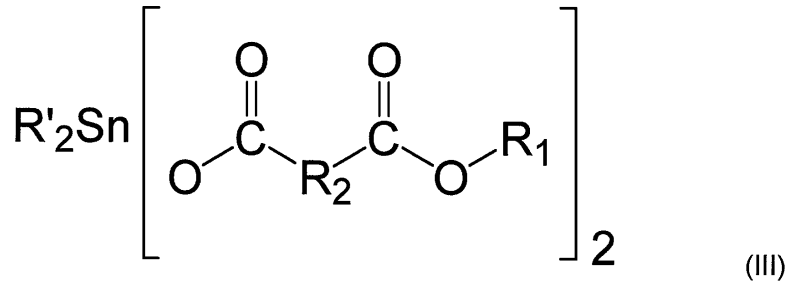
本発明による触媒組成物は、好ましくは、構造IIまたはIII

50

## 【化 4】



または



を有するジアルキルスズジカルボキシレート錯体を含み、式中、 $R_1$ は、分枝状 $C_3 \sim C_{20}$ アルキル基もしくはアルケニル基または置換フェニル基であり、 $R_2$ は、 $C_1 \sim C_6$ 飽和または不飽和連結基であり、 $R'$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基またはアルケニル基である。

## 【0046】

好ましい実施形態では、 $R_1$ は炭素で分岐しており、カルボキシレート官能基の炭素原子に最も近い炭素原子である。例えば、炭素は、好ましくは2つの他の炭素原子、より好ましくは3つの他の炭素原子に結合している。ジアルキルスズジカルボキシレート錯体の好ましい例には、ジメチルスズジネオデカノエート、ジブチルスズジ(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジイソオクチルマレエート、およびそれらの混合物が含まれる。

## 【0047】

## 発泡剤

本発明で用いることができる好ましい発泡剤には、水、塩化メチレン、アセトン、ギ酸メチル、ジメトキシメタン、クロロフルオロカーボン(CFC)、炭化水素、例えばn-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタンおよびそれらの混合物、ならびにハイドロハロカーボンであって、下記のものに限定するわけではないがハイドロフルオロカーボン(HCFC)、例えばHCFC-141b(Genetron(登録商標)141bとして市販されている)、HCFC-22、HCFC-123、ハイドロフルオロカーボン、例えばHFC-245fa(Enovate(登録商標)3000として市販されている)、HFC-134a(Formace1(登録商標)として市販されている)、HFC-365mfc(Solkane(登録商標)365mfcとして市販されている)、ハイドロフルオロオレフィン(HFO)、例えば1336mzz(Opteon(登録商標)1100)、およびHFO-1234ze(E)(Solstice(登録商標)GBA)、およびハイドロクロロフルオロオレフィン(HFCO)、例えばHFCO-1233zd(E)(Solstice(登録商標)LBA)が含まれる。

## 【0048】

好ましくは、発泡剤の量は、樹脂の5重量%~25重量%、より好ましくは樹脂の8重量%~18重量%、最も好ましくは樹脂の10重量%~15重量%の範囲である。

## 【0049】

## 他の触媒

必要に応じて、他の触媒、例えば第三級アミン触媒、カルボン酸カリウム触媒、第四級

10

20

30

40

50

アミンカルボキシレート触媒、およびそれらの組合せを、本発明の樹脂に使用することができる。好ましいアミン触媒には、Evonik Industries AGから入手可能なDABCO 30（登録商標）が含まれる。1種以上のアミン触媒が存在する場合、それらは、組み合わせて、好ましくは樹脂成分の0.1重量%～7重量%、より好ましくは樹脂成分の0.3重量%～5重量%、最も好ましくは樹脂成分の0.5重量%～2.0重量%で含まれる。

【0050】

任意の添加剤

各実施形態では、樹脂またはプレミックスは、1種以上の任意の添加剤を含むことができる。添加剤には、オルガノポリシロキサン界面活性剤などの起泡安定剤；ハロゲン化有機リン化合物などの難燃剤；およびエチレングリコールおよびブタンジオールなどの連鎖延長剤が含まれ得る。例示的な難燃剤はトリクロロプロピルホスフェートである。添加剤にはまた、樹脂ブレンド中の相分離を防ぐための相溶化剤が含まれ得る。

10

【0051】

上記の任意の添加剤の合計量は、好ましくは樹脂の0.5重量%～10重量%、より好ましくは樹脂の1.0重量%～8重量%、最も好ましくは樹脂の1.5重量%～7重量%の範囲である。

【0052】

ポリウレタンフォーム生成に適した任意の配合物をプレミックスまたは樹脂に用いることができるが、樹脂成分の相対量を含む樹脂配合物の例を表1に示す。

20

【0053】

【表1】

第1表

成分	樹脂中の重量%
ポリエーテルまたはポリエステルポリオール	65～85
難燃剤	0～10
界面活性剤	0～3
水	0～5
発泡剤	0～25
アミン触媒	0.1～7
金属触媒	0～4
相溶化剤	0～3

30

【0054】

発泡組成物を形成するために、樹脂の上記成分を、90～400の範囲のイソシアネート指数を提供するために十分な量の、粗製MDIの形態のイソシアネートと接触させる。

40

【0055】

本発明の原理を好ましい実施形態に関連して説明してきたが、この説明は単なる例示であって、本発明の範囲を限定するものではないことをはっきりと理解されたい。

【0056】

以下の例は、本発明の特定の態様を説明するために提供されるものであって、添付の特許請求の範囲を限定するものではない。

【0057】

実施例

例1～2：ポリウレタン配合物中の対照触媒の評価

ポリウレタンシステムにおける触媒の反応性の評価は、FOAMAT（登録商標）ソナ

50

ー上昇速度装置(sonar Rate-Of-Rise device) (以下、「ROR」と呼ぶ)によりフリーライズカップフォームサンプルを用いて行った。FOAMAT装置は、配合物の全ての成分を混合した直後に上昇するフォームサンプルのミリメートル(mm)対時間(秒)を測定して記録するソナーセンサーを含む。FOAMAT標準ソフトウェアは、高さ対時間プロットおよび速度対時間プロットの両方を生ずる。これらのプロットは、異なる触媒配合物の相対的な反応性を比較するのに有用である。

【0058】

異なる成分の相対量を含む、FOAMATによるROR測定のためのポリウレタンフォームサンプルを作製するための1つの適切な樹脂配合物を、下記の表2に記載する。

【0059】

【表2】

第2表—樹脂配合物

実施例1および2—対照サンプル1および2	
成分	樹脂中の重量%
ポリエーテルポリオール	60~65
トリクロロプロピルホスフェート (難燃剤)	12~18
Dabco® DC193(界面活性剤)	0.1~1.5
水	1~3
245fa(発泡剤)	5~10
Polycat® 30アミン触媒	0.5~2.0
金属触媒	0.2~0.4
Dabco® PM301(界面活性剤)	1.0~2.0

【0060】

対照実験では、市販の有機金属触媒を樹脂配合物中で樹脂配合物の0.25重量%の百分率で使用した。触媒の重量パーセントは、ポリオール、難燃剤、界面活性剤、水、アミン触媒、金属触媒、および発泡剤を含む全体の樹脂ブレンドの重量パーセントとして与えられる。全ての例について、ポリオール、難燃剤、界面活性剤、水、アミン触媒、発泡剤、およびイソシアネートの比は一定に保たれ、金属触媒の組成のみが変化される。

【0061】

1つ目の対照サンプルは、金属触媒がビスマス20重量%のビスマスネオデカン酸塩(Dabco(登録商標)MB20として市販されている)である表2の配合物を含んでいた。2つ目の対照サンプルは、金属触媒がジブチルスズジラウリルメルカプチド17重量%スズの(Dabco(登録商標)T120として市販されている)である表2の配合物を含んでいた。

【0062】

ポリオール、トリクロロプロピルホスフェート(難燃剤)、Dabco(登録商標)DC193界面活性剤、水、Dabco(登録商標)PM301相溶化剤、Polycat(登録商標)30アミン触媒、金属触媒および245fa発泡剤を、Nalgene(登録商標)容器中で混ぜ、混合物が十分にブレンドされてプレミックスまたは樹脂が作製されるまで手で振盪することによって攪拌した。

【0063】

ROR反応性測定用のフォームサンプルを作製するために、30グラムのポリオールブレンド樹脂と30グラムの粗製MDIとを32オンス(0.91L)紙カップ中で混ぜ、2インチ(5.1cm)径の混合パドルを取り付けたオーバーヘッドスターラーを用

10

20

30

40

50

いて8000rpmで3秒間混合した。次いで、カップをFOAMATセンサーの下に置く。ROR測定の開始時間はFOAMATで自動化され、最終混合の終了後すぐに開始される。

【0064】

カップをRORの下に置くと、化学混合物が重合し始める。気泡が液面を上昇し始める時点は「クリーム時間」として知られている。次いで、フォームはカップの上部に向かって上昇する。カップの壁は垂直方向を除くすべて方向で膨張を制限するので、この膨張は、この実験において経時的な高さの増加として現れる。フォームが上昇しなくなる時点は「上昇時間」として知られている。この時点でフォームはまだ粘弾性であり、フォームのストリングが付着するかどうかを確認するために物を使って繰り返し接触される。スト

10

【0065】

例1、すなわち、Dabco（登録商標）MB20（ビスマスネオデカン酸塩20重量%ビスマス）を使用した対照サンプル1では、フォームは混合後11.3秒で最終高さの50%に達し、混合後14.9秒のストリングゲル時間を示した。

【0066】

例2、すなわち、Dabco（登録商標）T125（ジブチルスズジイソオクチルマレエート17重量%スズ）を使用した対照サンプル2では、フォームは混合後12.0秒で最終高さの50%に達し、混合後14.3秒のストリングゲル時間を有していた。

20

【0067】

例3：ビスマスカルボキシレートとジアルキルスズジカルボキシレートとの本発明の触媒組合せ物の評価

フォームを、例1に記載したとおりの手順に従って調製した。金属触媒は、ビスマスネオデカン酸塩とジブチルスズジイソオクチルマレエートとの安定な液状組合せ物を含有していた。触媒はビスマス6重量%およびスズ6重量%を含有していた。この例では、フォームは12.0秒で最終高さの50%に達し、15.0秒のストリングゲル時間を有していた。これは、僅か12%の金属を含有する金属触媒を使用すると、17~20%の金属

30

【0068】

例4~11：ビスマスカルボン酸塩 - ジアルキルスズジカルボキシレート混合物の安定性  
これらの8つの例では、液状ビスマスカルボン酸塩および液状ジアルキルスズジカルボキシレート錯体の配合物を、2つの材料を1対1の重量比で1分間混合し、その結果を観察することによって調製した。結果を表3に示す。全ての組合せにおいて、ビスマス化合物は全て、分枝状アルキル置換基を有するカルボン酸イオン、すなわち、2つの他の炭素原子に結合した炭素を有するカルボン酸イオン（ビスマス2 - エチルヘキサノエート）および3つの他の炭素原子に結合した炭素を有するカルボキシレートイオン（ビスマスネオデカノエート）を含有していた。

40

【0069】

ビスマス - スズ化合物の組合せは、4つのジアルキルスズジカルボキシレート錯体で試みた。2つはカルボキシレート部分に直鎖アルキル置換基を有するもの（ジブチルスズジアセートおよびジブチルスズジラウレート）であって、2つはカルボキシレート部分に分枝状アルキル置換基を有するもの（ジブチルスズジイソオクチルマレエートおよびジメチルスズジネオデカノエート）である。分枝状アルキル置換基の一方は、炭素（ジイソオクチルマレエート）から離れて分岐し、他方は炭素（ジネオデカン酸塩）で分岐していた。

【0070】

50

これらの結果により実証されことは、ビスマス - スズカルボキシレート混合物の安定性が、例 8 ~ 11に見られるように、両方の化合物のカルボキシレート基が分枝状アルキル鎖を有するビスマスおよびスズのカルボン酸塩にとって好ましいことである。これらの全ての例では、カルボキシレート基が分枝状アルキル鎖で置換されているときに透明な液状組成物が得られた。対照的に、ジアルキルスズジカルボキシレート錯体がカルボキシレート基に直鎖アルキル鎖を含む場合、例 4 および 5 では白色の固体の形態で、例 6 および 7 では曇ったまたは不透明な液状として沈殿の徴候が観察された。

【 0 0 7 1 】

例 9 および 11の結果に見られるように、スズおよびビスマス化合物の一方または両方のカルボキシレート基の炭素が 2 つまたは 3 つの他の炭素に結合して、カルボキシル官能基に近接して分枝状アルキル鎖を生成する場合に、安定性が特に好ましい。

【 0 0 7 2 】

【 表 3 】

第 3 表：ビスマスカルボン酸塩 - ジアルキルスズジカルボキシレート混合物の安定性

		ビスマスカルボン酸塩	
		ビスマス 2- エチルヘキサン酸塩 (分枝状)	ビスマス ネオデカン酸塩 (分枝状)
ジアルキル スズジカルボ キシレート錯 体	ジブチルスズ ジアセテート (直鎖)	例 4 上部に透明な黄色液体を 有する白色の固体	例 5 上部に透明な液体を 有する白色の固体
	ジブチルスズ ジラウレート (直鎖)	例 6 不透明な白色の液体	例 7 不透明な白色の液体
	ジブチルスズ ジイソオクチル マレエート (分枝状)	例 8 透明な淡黄色液体	例 9 透明な液体
	ジメチルスズ ジネオデカノエート (分枝状)	例 10 透明な淡黄色液体	例 11 透明な液体

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (74)代理人 100116403  
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類
- (72)発明者 ジャレット デニス ベンダー  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ブレイニグズヴィル ソーンデイル ロード 1 6 2 5
- (72)発明者 ジョエル アール ロジャーズ  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア クエイカータウン サウス メイン ストリート 3 9
- (72)発明者 ジャン ルイーズ ヴィンセント  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ベスレヘム サンクレスト レーン 3 9 4 3
- (72)発明者 ロバート エドワード スティーヴンズ  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ウェスコスヴィル セリア ドライブ 5 4 0 0
- 審査官 今井 督
- (56)参考文献 特公昭39-019254(JP, B1)  
特表2005-530011(JP, A)  
特表2014-506947(JP, A)  
特表2006-502267(JP, A)  
特表2001-501241(JP, A)  
国際公開第2016/164671(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08G 18/00 - 18/87  
C08G 101/00  
CAPlus/REGISTRY(STN)