

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-166330

(P2016-166330A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.

**C08G 18/18** (2006.01)  
**C08G 18/00** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)

F 1

C08G 18/18  
C08G 18/00  
C08G 101:00

テーマコード(参考)

4 J 0 3 4

F

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-18557 (P2016-18557)  
(22) 出願日 平成28年2月3日 (2016.2.3)  
(31) 優先権主張番号 特願2015-41080 (P2015-41080)  
(32) 優先日 平成27年3月3日 (2015.3.3)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000106139  
サンアプロ株式会社  
京都府京都市東山区一橋野本町11番地  
(74) 代理人 100118061  
弁理士 林 博史  
(72) 発明者 柴垣 智幸  
京都市東山区一橋野本町11番地 サンア  
プロ株式会社内  
(72) 発明者 船山 淳  
京都市東山区一橋野本町11番地 サンア  
プロ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン樹脂製造用触媒組成物

## (57) 【要約】

【課題】 プレミックス中の貯蔵安定性に優れ、かつ生産性も優れるポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物を提供する。

【解決手段】本発明は、ジメチルアミノ基を有する3級アミン化合物(A)と2価カルボン酸(B)からなるアミン塩(S)および、イミダゾール化合物(C)を含有し、3級アミン化合物(A)のモル数(AN)と2価カルボン酸(B)のモル数(BN)が、0.90 BN / AN = 2.10であることを特徴とするポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ジメチルアミノ基を有する3級アミン化合物(A)と2価カルボン酸(B)からなるアミン塩(S)および、イミダゾール化合物(C)を含有し、3級アミン化合物(A)のモル数(AN)と2価カルボン酸(B)のモル数(BN)が、0.90 BN / AN 2.10であることを特徴とするポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)。

## 【請求項2】

2価カルボン酸(B)がマロン酸、コハク酸、イタコン酸及びリンゴ酸からなる群より選ばれる請求項1に記載のウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)。

## 【請求項3】

アミン塩(S)とイミダゾール化合物(C)の重量比率[(S)/(C)]が、85/15~99/1である請求項1又は2に記載のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)。

10

## 【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の触媒組成物(Q)およびヒドロハロオレフィン類を含む発泡剤(D)の存在下、ポリオールと有機ポリイソシアネート又はイソシアネートプレポリマーとを反応させる工程を含むポリウレタン樹脂の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

従来より、ポリオールと有機ポリイソシアネート又はイソシアネートプレポリマーとを反応させることにより形成されるポリウレタン樹脂は、多彩な物性と機能をもつ材料となるため、硬質・軟質フォーム、塗料、接着剤、エラストマー、シーラント等として生活資材から建材、自動車、電子・電気関連、工業資材等の幅広い産業分野で用いられている。ポリオールと有機ポリイソシアネート又はイソシアネートプレポリマーを混合してウレタン硬化する、二液硬化型のポリウレタン樹脂では、二液混合後に金型へ充填したり、基材に塗布したりして硬化反応を生じさせる製造方法が一般的に行なわれている。

これらポリウレタン樹脂製造用触媒としてはアミン触媒が通常使用されており、通常、ポリオール中に事前配合されている。またポリオール中にはアミン触媒以外にも、発泡剤、整泡剤、難燃剤、消泡剤等の添加剤も配合されており、この事前配合液をプレミックスという。

30

このアミン触媒を使用すると混合後のウレタン硬化反応は促進されるものの、プレミックス中のポリオール成分やその他添加剤とアミン触媒が反応し、反応性低下やフォーム物性の低下を引き起こすことがある。

特に、電子吸引基を持つビニル結合に対するアミン触媒のマイケル付加等の反応が問題視されており、温暖化係数を低減した発泡剤として最近提案されているヒドロフルオロオレフィン類(HFO類)及びヒドロクロロフルオロオレフィン類(HFCO類)を含むヒドロハロオレフィン類の構造は、ビニル結合にフッ素含有した電子吸引性基を持つためマイケル付加しやすく、貯蔵安定性に課題がある。

## 【0002】

40

このアミン触媒の反応を抑制する方法として、一般的に、3級アミンをオクチル酸等のアルキルカルボン酸でブロックする方法や、3級アミンの置換基を嵩高くする方法がとられている(例えば特許文献1)。しかしながら、オクチル酸等のアルキルカルボン酸でブロックする方法では温調時に塩が解離するため貯蔵安定性が不十分であり、またウレタン化反応性も低い。3級アミンの置換基を嵩高くする特許文献1に記載のアミンでは、ウレタン化反応そのものを遅くするために生産性が悪化する問題がある。

また、電子求核性を抑制したアミンとしてイミダゾール化合物を使用することが提案されている(例えば特許文献2)。しかしながら触媒の構造に制限があり、これらも、泡化活性が不足しているため使用に制限がある。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特表2011-500892号公報

【特許文献2】特開2004-59900号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

そこで、プレミックス中の貯蔵安定性に優れ、かつ生産性も優れるポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

10

## 【0005】

本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、ジメチルアミノ基を有する3級アミン化合物(A)と2価カルボン酸(B)からなるアミン塩(S)および、イミダゾール化合物(C)を含有し、3級アミン化合物(A)のモル数(AN)と2価カルボン酸(B)のモル数(BN)が、0.90BN/AN 2.10であることを特徴とするポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)；並びに該触媒組成物(Q)およびヒドロハイドロオレフィン類を含む発泡剤(D)の存在下、ポリオールと有機ポリイソシアネート又はイソシアネートプレポリマーとを反応させる工程を含むポリウレタン樹脂の製造法である。

## 【発明の効果】

20

## 【0006】

本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)は、ジメチルアミノ基を有する3級アミン化合物(A)の窒素原子は酸強度の高い2価カルボン酸(B)により完全にプロックされており{3級アミン化合物(A)中の窒素原子のモル数(AN)と2価のカルボン酸のモル数(BN)が0.90BN/AN 2.10であるため}、またイミダゾール化合物(C)の二重結合に対する反応性が小さいため、貯蔵安定性に優れる。

また、3級アミン化合物(A)は触媒効果の高いジメチルアミノ基を持つため、ウレタン化反応の反応性に優れる。

さらに、イミダゾール化合物(C)は、カルボン酸とイソシアネートとの反応を促進することができ、特に2価カルボン酸(B)はこの効果が大きい。このため、ポリオールとイソシアネートとの反応時に速やかに2価カルボン酸(B)のプロックを外すことができ、3級アミン化合物(A)の活性が発現するため、反応性に優れる。

30

## 【0007】

このため本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)によって得られる硬質ウレタンフォームは、プレミックス中の貯蔵安定性、および反応性に優れる。

## 【0008】

したがって、本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)は、硬質・軟質フォーム、塗料、接着剤、エラストマー、シーラント等として生活資材から建材、自動車、電子・電気関連、工業資材等の幅広い産業分野に好適である。

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【0009】

本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)は、ジメチルアミノ基を有する3級アミン化合物(A)と2価カルボン酸(B)からなるアミン塩(S)およびイミダゾール化合物(C)を含有する。以下において、ジメチルアミノ基を有する3級アミン化合物を単に3級アミン化合物と言う場合がある。

## 【0010】

ジメチルアミノ基を有する3級アミン化合物(A)はウレタン化反応を促進するための必須成分であり、例えば反応性基を有さない3級アミン化合物(A1)、水酸基を含有する3級アミン化合物(A2)、および環構造を有する3級アミン化合物(A3)等が挙げられる。3級アミン化合物(A)は1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

50

## 【0011】

反応性基を有さない3級アミン化合物(A1)としては、例えば、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-ドデシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタン-1,4-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N,N,N',N'',N'''-ヘキサメチレントリエチレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス(3-ジメチルアミノプロピル)エーテル、およびN,N,N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン等が挙げられる。

10

## 【0012】

水酸基を含有する3級アミン化合物(A2)としては、例えば、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、ジメチルアミノヘキサノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N-トリオキシエチレン-N,N-ジメチルアミン、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N,N,N',N'''-テトラメチルN''-(2-ヒドロキシエチル)トリエチレンジアミン、N,N,N',N'''-テトラメチルN''-(2-ヒドロキシプロピル)トリエチレンジアミン、およびN-メチル-N-(3-ジメチルアミノプロピル)アミノエタノール等が挙げられる。

20

## 【0013】

環構造を有する3級アミン化合物(A3)としては、例えば、N,N-ジメチルシクロヘキシリルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N',N'''-トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジン、N-メチル-N''-(2-ジメチルアミノエチル)ピペラジン、ビス(ジメチルアミノエチルピペラジル)エタン、N-(ジメチルアミノエチル)モルホリン等が挙げられる。

20

## 【0014】

2価カルボン酸(B)は、3級アミン化合物(A)のプレミックス中の貯蔵安定性を向上させるための必須成分であり、例えば、2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が1以下である化合物(B1)、2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が2である化合物(B2)、2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が3である化合物(B3)、2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が4以上である化合物(B4)等が挙げられる。

30

## 【0015】

2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が1以下である化合物(B1)としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ブチルマロン酸、ジエチルマロン酸等が挙げられる。

## 【0016】

2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が2である化合物(B2)としては、例えば、マル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、ジメチルコハク酸、プロピルコハク酸、酒石酸、リンゴ酸等が挙げられる。

## 【0017】

2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が3である化合物(B3)としては、例えば、グルタル酸、オキサロ酢酸、ジメチルグルタル酸、ジエチルグルタル酸等が挙げられる。

40

## 【0018】

2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が4以上である化合物(B4)としては、例えば、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等が挙げられる。

## 【0019】

2価カルボン酸(B)の内、イソシアネートとの反応時のブロック酸の外れやすさ(反応性)、プレミックス中の貯蔵安定性、及び溶解性の観点から、好ましくは、2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が1以下である化合物(B1)及び2つのカルボン酸基にはさまれた炭素数が2である化合物(B2)であり、さらに好ましくはマロン酸、コハク酸

50

、イタコン酸及びリンゴ酸である。

【0020】

アミン塩 (S) 中の、3級アミン化合物 (A) のモル数 (AN) と2価カルボン酸 (B) のモル数 (BN) は、0.90 BN / AN 2.10 であることが必須であり、さらに好ましくは0.95 BN / AN 2.05 である。

BN / AN が 0.90 未満であると貯蔵安定性が悪化し、2.10 より大きいと使用時に錆が発生しやすくなるため、使用が困難になり、また、アミン化合物の純分が少なくなり、反応性が低下する。

【0021】

本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物 (Q) は、アミン塩 (S) 以外にイミダゾール化合物 (C) を必須成分として含有する。イミダゾール化合物 (C) は2価のカルボン酸 (B) とイソシアネートとの反応を促進するため、ポリオールとイソシアネートとの反応時、速やかに2価カルボン酸 (B) のブロックがはずれ、3級アミン化合物の活性が発現することができる。

【0022】

イミダゾール化合物 (C) としては、例えば1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-イソプロピルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-アリルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチル-5-ニトロイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾール、および1-(2-ヒドロキシプロピル)イミダゾール等が挙げられる。

【0023】

イミダゾール化合物 (C) の内、入手しやすさの観点から、好ましく、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾールである。

【0024】

アミン塩 (S) とイミダゾール化合物 (C) の重量比率 [(S) / (C)] は、反応活性の観点から、通常、85 / 15 ~ 99 / 1 であり、好ましくは、90 / 10 ~ 98 / 2 である。

【0025】

本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物 (Q) は、公知の溶媒を含有してもよい。

溶媒としては、水及びアルコール (エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール及びブタンジオール等) が挙げられる。

溶媒を含有する場合、この含有量は適宜決定でき、たとえば、アミン塩 (S) の重量に基づいて5 ~ 900重量%である。

【0026】

本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物 (Q) は、ポリウレタン樹脂のうち、建築材料、冷蔵庫または冷凍倉庫等の断熱材料用に主に使用される硬質ポリウレタンフォーム、自動車・車両材料、家具、寝具等に主に使用される半硬質・軟質ポリウレタンフォームの製造用として特に適している。

【0027】

ポリウレタン樹脂の製造方法は、本発明のポリウレタン樹脂製造用触媒 (Q)、およびヒドロハイドロオレフィン類を含む発泡剤 (D) の存在下、ポリオールと有機ポリイソシアネート又はイソシアネートプレポリマーとを反応させてポリウレタン樹脂を得る工程を含む。

【0028】

本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物 (Q) の使用量 (重量%) は、ポリオールの重量に基づいて、0.001 ~ 20重量%となる量が好ましく、さらに好ましくは0.01 ~ 10重量%となる量、特に好ましくは0.1 ~ 8重量%となる量である。

【0029】

ヒドロハロオレフィン類を含む発泡剤 (D) としては、1,3,3,3-テトラフルオロ

10

20

30

40

50

プロペン、1,1,3,3-テトラフルオロプロペン、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、1,1,1-トリフルオロプロペン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペン、1,1,1,3,3-ヘキサフルオロブト-2-エン、1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロペン、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロペン、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタ-2-エン、これらの構造異性体、幾何異性体、立体異性体等が挙げられる。

【0030】

ヒドロハロオレフィン類を含む発泡剤(D)の使用量は製造するポリウレタンフォームの密度やフォーム物性に応じて適宜決定される。たとえば、得られるポリウレタンフォームの密度(kg/m<sup>3</sup>)が、5~200(好ましくは10~100)となるように決定する。

10

【0031】

ポリオールとしては特に限定されず、公知のポリオール等が使用でき、ポリオキシアルキレンエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アミンポリオール、重合体ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ひまし油系ポリオール、アクリルポリオール及びこれらの混合物等が含まれる。

本発明の触媒組成物は、これらのポリオールのうち特にポリエステルポリオール、及びアクリルポリオールに対して他の触媒では得られない効果を発揮する。

【0032】

ポリウレタンフォームの製造方法においては、ポリオール中には、あらかじめその他の発泡剤、難燃剤、および整泡剤等を、あらかじめ配合しておいても良い。

20

【0033】

その他の発泡剤としては、公知の泡剤等が使用でき、例えば、水、フロン(水素原子含有ハロゲン化炭化水素){たとえば、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mf)、1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)}、ハイドロフルオロエーテル{たとえば、HFE-254pc}、ハロゲン化炭化水素{たとえば、メチレンクロライド}、低沸点炭化水素{たとえば、プロパン、ブタン及びビペンタン}、炭酸ガス及びこれらの混合物等が挙げられる。

30

【0034】

整泡剤としては、公知のシリコーン系界面活性剤が挙げられ、例えば、東レ・ダウコニング製のL-5340、L-5420、L-5421、L-5740、L-580、SZ-1142、SZ-1642、SZ-1605、SZ-1649、SZ-1675、SH-190、SH-192、SH-193、SF-2945F、SF-2940F、SF-2936F、SF-2938F、SRX-294A、信越化学工業製のF-305、F-341、F-343、F-374、F-345、F-348、ゴールドシュミット製のB-8404、B-8407、B-8465、B-8444、B-8467、B-8433、B-8466、B-8870、B-8450等が挙げられる。

40

【0035】

難燃剤としては、ハロゲン含有化合物、有機リン酸エステル類、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム等の金属化合物が挙げられる。これらの中でも有機リン酸エステル類が好ましく、リン酸のハロゲン化アルキルエステル、アルキルリン酸エステルやアリールリン酸エステル、ホスホン酸エステル等が使用可能であり、具体的にはトリス( - クロロエチル)ホスフェート(CLP)、トリス( - クロロプロピル)ホスフェート(TMCP)、トリブトキシエチルホスフェート(TBX)等が挙げられる。

【0036】

イソシアネートとしては、公知のイソシアネート等が使用でき、炭素数(イソシアネート基中の炭素原子を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数

50

8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらの変性体（ウレタン変性、カルボジイミド変性、アロファネート変性、ウレア変性、ビューレット変性、ウレトジオン変性、ウレトイミン変性、イソシアヌレート変性及びオキサゾリドン変性等）及びこれらの混合物等が含まれる。

【0037】

イソシアネートインデックスは特に限定するものではないが、50～800が好ましく、さらに好ましくは70～400である。この範囲であると、樹脂強度が良好であり、未反応のイソシアナト基が残存するおそれも減少する。

【実施例】

【0038】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

<実施例1>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール（東京化成工業株式会社製）(A-1)40g(0.27mol)、1-メチルイミダゾール（C-1）（東京化成工業株式会社製）10g、イタコン酸（東京化成工業株式会社製）(B-1)36g(0.27mol)、及びエチレングリコール14gを入れ、45℃に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-1)100gを得た。

10

20

【0040】

<実施例2>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール（東京化成工業株式会社製）(A-1)40g(0.27mol)、1-メチルイミダゾール（C-1）（東京化成工業株式会社製）10g、マロン酸（東京化成工業株式会社製）(B-2)28g(0.27mol)、及びエチレングリコール22gを入れ、45℃に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-2)100gを得た。

30

【0041】

<実施例3>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN,N-ジメチルアミノエトキシエタノール（東京化成工業株式会社製）(A-2)40g(0.30mol)、1-メチルイミダゾール（C-1）（東京化成工業株式会社製）10g、コハク酸（東京化成工業株式会社製）(B-3)35g(0.30mol)、及び水15gを入れ、45℃に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-3)100gを得た。

30

【0042】

<実施例4>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール（東京化成工業株式会社製）(A-1)30g(0.27mol)、1-メチルイミダゾール（C-1）（東京化成工業株式会社製）10g、リンゴ酸（東京化成工業株式会社製）(B-4)28g(0.27mol)、及びエチレングリコール32gを入れ、45℃に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-4)100gを得た。

40

【0043】

<実施例5>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN,N-ジメチルアミノエトキシエタノール（東京化成工業株式会社製）(A-2)40g(0.30mol)、1-メチルイミダゾール（C-1）（東京化成工業株式会社製）10g、イタコン酸（東京化成工業株式会社製）(B-1)39g(0.30mol)、及びエチレングリコール11gを入れ

50

、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-5)100gを得た。

【0044】

<実施例6>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール(東京化成工業株式会社製)(A-1)30g(0.21mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、イタコン酸(東京化成工業株式会社製)(B-1)40g(0.31mol)、及びエチレングリコール20gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-6)100gを得た。

10

【0045】

<実施例7>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール(東京化成工業株式会社製)(A-1)30g(0.21mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、イタコン酸(東京化成工業株式会社製)(B-1)53g(0.41mol)、及びエチレングリコール7gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-7)100gを得た。

20

【0046】

<実施例8>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(東京化成工業株式会社製)(A-3)30g(0.27mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、イタコン酸(東京化成工業株式会社製)35g(0.27mol)、水12gおよびエチレングリコール13gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-8)100gを得た。

【0047】

<実施例9>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN,N-ジメチル-ドデシルアミン(東京化成工業株式会社製)(A-4)30g(0.14mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、イタコン酸(東京化成工業株式会社製)18g(0.14mol)、水20gおよびエチレングリコール21gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-9)100gを得た。

30

【0048】

<実施例10>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN,N-ジメチル-シクロヘキシリアミン(東京化成工業株式会社製)(A-5)30g(0.24mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、コハク酸(東京化成工業株式会社製)28g(0.24mol)、水16gおよびエチレングリコール16gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-10)100gを得た。

40

【0049】

<比較例1>

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール(東京化成工業株式会社製)(A-1)40g(0.27mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、オクチル酸(東京化成工業株式会社製)(B'-1)43g(0.27mol)、及びエチレングリコール7gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q'-1)100gを得た。

50

## 【0050】

## &lt;比較例2&gt;

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール(東京化成工業株式会社製)(A-1)40g(0.27mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、乳酸(東京化成工業株式会社製)(B'-2)25g(0.27mol)、及びエチレングリコール25gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q'-2)100gを得た。

## 【0051】

## &lt;比較例3&gt;

還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール(東京化成工業株式会社製)(A-1)40g(0.27mol)、イタコン酸(東京化成工業株式会社製)(B-1)36g(0.27mol)、及びエチレングリコール24gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q'-3)100gを得た。

10

## 【0052】

## &lt;比較例4&gt;

還流環を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール(東京化成工業株式会社製)(A-1)40g(0.27mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、イタコン酸(東京化成工業株式会社製)(B-1)29g(0.22mol)、及びエチレングリコール21gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q'-4)100gを得た。

20

## 【0053】

## &lt;比較例5&gt;

還流環を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにN-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール(東京化成工業株式会社製)(A-1)25g(0.17mol)、1-メチルイミダゾール(C-1)(東京化成工業株式会社製)10g、イタコン酸(東京化成工業株式会社製)(B-1)52g(0.39mol)、及びエチレングリコール14gを入れ、45に加温しながら攪拌均一化することでポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q'-5)100gを得た。

30

## 【0054】

## &lt;性能評価&gt;

実施例1～7で得られたポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q-1)～(Q-7)、及び比較例1～5で得られた比較のためのポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q'-1)～(Q'-5)の反応性、および貯蔵安定性について以下の方法で評価した。

## 【0055】

## &lt;反応性&gt;

滴下ロート、および還流管を備え付けたガラス製丸底3つ口フラスコにポリエステルポリオール(日立化成(株)製PHNANTOL PL-306、水酸基価320)70部、ポリエーテルポリオール(三洋化成(株)製、サンニックスSP-750、水酸基価490)30部、SH-193(整泡剤、東レダウコーニング社製)2部、TMCP(難燃剤、大八化学工業社製)30部、水2部、および本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)8部を攪拌均一化した。

40

0 冷却化しながら、trans-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(発泡剤、ハネウェル社製)30部投入し、攪拌均一化した後、15に温調しプレミックス(PM)を得た。

500mlのディスポカップに、プレミックス(PM)23g、および25に温調した粗製MDI(日本ポリウレタン工業株式会社製「MR-200」、NCO% = 31.0)18gを加えて、攪拌機[ホモディスパー:プライミクス株式会社製]にて8000rpm

50

$m \times 5$  秒間急速混合し、クリームタイム ( C T ) 、ゲルタイム ( G T ) を測定した。クリームタイム ( C T ) は、反応原液を攪拌開始してから、反応混合液がクリーム状に白濁して、立ち上がってくるまでの時間とする。

ゲルタイム ( G T ) は、反応原液を攪拌開始してから、発泡中のフォームが泡状から樹脂状になるまでの時間とする。

【 0 0 5 6 】

<貯蔵安定性>

上記プレミックス ( P M ) を密閉できるガラス瓶に入れ、恒温乾燥機に投入し 40<sup>°</sup> で 1 ヶ月間保管した後に、15<sup>°</sup> に温調後ゲルタイムを測定し、保管前後のゲルタイムの差 ( G T ) を計算した。ゲルタイムの差が小さいほど、貯蔵安定性が良好である。

10

【 0 0 5 7 】

実施例および比較例で得たポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物 ( Q ) の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

【表1】

アミン塩(S)	3級アミン化合物	実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	40	40	40	40
酸	A-1	40	40	40	30	40	30	30	30	30	30	40	40	40	40
	A-2														
	A-3														
	A-4														
	A-5														
酸	B-1	36	28	35	28	39	40	53							
	B-2														
	B-3														
	B-4														
	B'-1														
	B'-2														
イミダゾール化合物	C-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
BN/AN		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.47	1.95	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.81
反応性	CT	12	20	12	23	13	14	16	19	21	18	22	29	12	10
	GT	39	59	43	60	44	45	55	39	48	41	55	86	105	13
貯蔵安定性	GT	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1	12	2	2	1

【0 0 5 9】

40

表1中のA-1～A-5、B-1～B-4、B'-1、およびC-1は、下記の化合物を表す。

A-1 : N-メチル-N-(ジメチルアミノエチル)-アミノエタノール

A-2 : N,N-ジメチルアミノエトキシエタノール

A-3 : N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン

A-4 : N,N-ジメチル-ドデシルアミン

A-5 : N,N-ジメチル-シクロヘキシルアミン

B-1 : イタコン酸

B-2 : マロン酸

50

B - 3 : コハク酸  
B - 4 : リンゴ酸  
B' - 1 : オクチル酸  
B' - 2 : 乳酸

C - 1 : 1 - メチルイミダゾール

#### 【0060】

表1から明らかなように、本発明の実施例1～10のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物(Q)は、ゲルタイムが60秒以下で反応性が高く実使用可能であり、また保管前後のゲルタイムの差が小さく貯蔵安定性に優れていることがわかる。10

一方、2価カルボン酸(B)ではない酸強度の低いオクチル酸を使用している比較例1では、アミンを十分にブロックできていないため貯蔵安定性に劣っており、酸強度の高い乳酸を使用している比較例2では、ブロックが外れにくいため反応性に劣っていることがわかる。

また、イミダゾール(C)を使用していない比較例3では、イソシアネートとカルボン酸の反応を促進できないため、反応性が低いことがわかる。

アミン化合物(A)に対する2価のカルボン酸(B)モル比率が小さい比較例4では、求核性の高いアミン化合物(A)を完全にブロックできていないため貯蔵安定性に劣っており、モル比率の大きい比較例5ではアミン化合物の純分が少なくなり、反応性が低いことが分かる。20

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0061】

本発明のポリウレタン樹脂製造用の触媒組成物は、エステル結合、電子吸引基を持つビニル結合を有する化合物を配合したプレミックス中の貯蔵安定性が優れているおり、かつ十分な反応性も有するため、硬質・軟質フォーム、塗料、接着剤、エラストマー、シリコーン等として生活資材から建材、自動車、電子・電気関連、工業資材等の幅広い産業分野に好適である。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DB04 DB07 DF01 DG00 DG02 DG23 DP18 DP19  
DQ00 EA12 HA01 HA07 HB05 HB06 HB07 HB08 HB09 HC12  
HC17 HC22 HC35 HC61 HC71 JA01 KA01 KB02 KD02 KD03  
KD07 KD11 KD12 KE02 MA03 MA16 NA01 NA02 NA03 NA08  
QA03 QB01 QB15 QB19 QC01 RA07 RA08 RA11 RA12 RA14