

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4045249号

(P4045249)

(45) 発行日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(24) 登録日 平成19年11月22日 (2007. 11. 22)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 18/18 (2006.01)** CO8G 18/18  
**CO8G 101/00 (2006.01)** CO8G 18/18  
 CO8G 101:00

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-64992 (P2004-64992)	(73) 特許権者	591035368
(22) 出願日	平成16年3月9日 (2004. 3. 9)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(65) 公開番号	特開2004-269891 (P2004-269891A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成16年9月30日 (2004. 9. 30)		AIR PRODUCTS AND CH
審査請求日	平成16年10月1日 (2004. 10. 1)		EMICALS INCORPORATE
(31) 優先権主張番号	10/385890		D
(32) 優先日	平成15年3月10日 (2003. 3. 10)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンタウン ハミルトン ブールヴァード
(31) 優先権主張番号	10/724886		7201
(32) 優先日	平成15年12月2日 (2003. 12. 2)		7201 Hamilton Boule
(33) 優先権主張国	米国 (US)		vard, Allentown, Pe
			nnsylvania 18195-15
			01, USA
		(74) 代理人	100091731
			弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長鎖のアルキルおよび脂肪族カルボン酸から誘導される第3級アルカノールアミンポリウレタン触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡剤としての水、セル安定剤、および N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピルアルキルエーテル ) アミン触媒組成物 ( ここでアルキルは C<sub>4</sub> - C<sub>36</sub> 炭素原子を有し、触媒は酸でブロックされている ) の存在で、有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることからなるポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 2】

化合物が、

N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - オクタ  
 デシルエーテル ) アミン、N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒド  
 ロキシプロピル - ヘキサデシルエーテル ) アミン、N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノ  
 プロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - テトラデシルエーテル ) アミン、N, N - ビス -  
 ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - ドデシルエーテル ) アミ  
 ン、N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - デシ  
 ルエーテル ) アミン、N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキ  
 シプロピル - オクチルエーテル ) アミン、N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) -  
 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - 2 - エチルヘキシルエーテル ) アミン、N, N - ビス - ( 3  
 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - ヘキシルエーテル ) アミン  
 および N, N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピルブチ

10

20

ルエーテル)アミン

からなる群より選択される請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

化合物が、

$N,N$ -ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピルブチルエーテル)アミン；

$N,N$ -ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル-2-エチルヘキシルエーテル)アミン；

$N,N$ -ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル-テトラデシルエーテル)アミン；または

$N,N$ -ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル-ドデシルエーテル)アミン

である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

化合物が $N,N$ -ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル-テトラデシルエーテル)アミンおよび $N,N$ -ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル-ドデシルエーテル)アミンの混合物である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】

さらにゲル化触媒を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

さらに発泡触媒を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

発泡剤としての水、セル安定剤、および触媒組成物の存在で有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることからなるポリウレタンフォームの製造方法であって、 $N,N$ -ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピルアルキルエーテル)アミン触媒組成物(ここでアルキルは $C_4-C_{36}$ 炭素原子を有し、触媒はカルボン酸で酸ブロックされている)を使用することからなる、水とイソシアネートとの間の反応を、フォームの物性を維持および制御する一方フォームの発泡を引き起こし得るようにしたことを特徴とする上記の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、末端エポキシ化合物を第 1 級または第 2 級アミンと反応させることにより製造される新規の第 3 級アルカノールアミンの使用に関する。この新規の第 3 級アルカノールアミンは、ポリウレタンフォームを製造するための触媒としておよび水溶液の動的表面張力を低下させるための添加剤として有用である。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンフォームは広く知られておりまた自動車、住宅建設および他の産業で使われる。ポリウレタンフォームは様々な添加剤の存在でポリイソシアネートとポリオールとの反応によって製造される。このような添加剤の 1 つは、反応発熱の結果気化して重合性物質をしてフォームを生成させるクロロフルオロカーボン(CFC)発泡剤である。クロロフルオロカーボンが成層圏内でオゾンを減損させるという発見の結果、クロロフルオロカーボンの使用を低減する法令が生まれた。従って、水とポリイソシアネートとの反応によって発生される $CO_2$ によって発泡作用が行われる、水で発泡させたフォームの使用がますます重要になっている。第 3 級アミン触媒が、しばしば発泡(水とポリイソシアネートとの反応)およびゲル化(ポリオールとイソシアネートとの反応)を加速するために使用される。

【0003】

10

20

30

40

50

発泡またはゲル化のいずれかを選択的に促進する第3級アミン触媒の能力は、特定のポリウレタンフォームを製造するための触媒を選択する際の重要な考慮事項である。触媒が発泡反応をあまりにも速く促進する場合、イソシアネートとポリオールとの反応が十分に起きる前に $\text{CO}_2$ の大部分が発生し、そして $\text{CO}_2$ が処方物から泡となって出ていってしまい、フォームの崩壊および品質の劣るフォームの生成を生じるであろう。他方、触媒がゲル化反応をあまりにも速く促進する場合、十分に $\text{CO}_2$ が発生する前に大部分重合が起きてしまい、発泡作用が不十分となり、かつ品質劣悪なフォームの生成を生じるであろう。

【0004】

第3級アミン触媒には一般に悪臭および不快感があり、その分子量が低いため揮発性が高い。フォームの加工に際しての第3級アミンの放出は、安全および毒性に重大な問題をもたらす、また顧客が取り扱う際の残留アミンの放出は望ましくない。一方、低蒸気圧・高分子量アミン触媒は、それらの低いN/C比率に起因して非常に高い触媒使用を必要とし、製造コストが非常に高くなることが予想される。

【0005】

驚くべきことに、ヒドロキシル基および高級アルキル基( $\text{C}_6$ またはそれより高級)または脂肪酸基を有するアミン触媒は、通常より高い活性を示すことから、それらの使用レベルを比較的低くさせる。それらは高分子量であって揮発度および臭気が高いため、不快なアミン蒸気への操作者の暴露を制限することができる。さらに、ヒドロキシル官能基を含む触媒は、反応の際にウレタンに化学的に結合することができ、最終生成物から放出されない。このタイプの触媒は、典型的には低位から中位の活性であり、そして発泡(水-イソシアネート)およびゲル化(ポリオール-イソシアネート)の双方の反応を様々な程度まで促進する。

【0006】

米国特許第4,148,762号には、グリセロール中でN,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミンを、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ 非末端および非グリシジルエポキシ混合物と反応させることから得られる生成物の使用を開示し、これはアミノアルコールを与え、これをさらにクロロ酢酸ナトリウムにより処理して化粧品用途に有用であるといわれるベタインを与える。

米国特許第4,644,017号には、周囲の物質を変色しないかまたはその構成を変化しないポリイソシアネートの付加生成物を製造する際に有用であると言われている、第3級アミノ基を有する拡散に対して安定なアミノアルキル尿素が開示されている。特に教示されているのは、ジメチルアミノ-プロピルアミンと尿素との反応生成物である触媒Aおよび触媒Dである。

【0007】

米国特許第4,007,140号には、ポリウレタンの製造のための低臭気触媒としてのN,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)尿素の使用およびポリウレタンフォームを製造するための触媒としてN-(3-ジメチルアミノプロピル)ホルムアミドの使用が開示されている。

米国特許第4,012,445号には、ポリウレタンフォームの製造のための触媒としてベータ-アミノカルボニル化合物の使用が記載されている。この触媒では、ベータ-アミノ部分は、ジアルキルアミノまたはN-モルホリノもしくはN,N'-ピペラジノ複素環式核として存在し、そしてカルボニル部分はアミドまたはエステルとして存在する。

【0008】

米国特許第4,735,970号には、アミン- $\text{CO}_2$ 付加物を使用するセル状のポリウレタンを製造する方法、これらの付加物の均一な混合物、およびポリウレタンフォームを製造するための触媒としてのN-(3-ジメチルアミノプロピル)-ホルムアミドの使用が開示されている。

米国特許第5,200,434号には、アルキレンオキサイドポリエーテルのアミド誘導体の使用およびポリウレタンフォーム処方物中でのこれの使用が開示されている。

【0009】

10

20

30

40

50

米国特許第5,302,303号、第5,374,486号および第5,124,367号には、イソシアネート反応性組成物の保存安定性がはしばしば、難燃剤、特にリン、亜鉛、アンチモニー、およびアルミニウムの添加によって悪影響を受けること、および脂肪族アミドアミンの使用が難燃剤を含有するイソシアネート組成物を安定化させることが開示されている。

米国特許第4,710,191号は、3-ヒドロキシメチルキヌクリジン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルキヌクリジン、および4-ヒドロキシメチルキヌクリジンのようなヒドロキシ-キヌクリジン誘導体を使用した、ポリウレタンフォームの製造に関する。

【0010】

米国特許第5,233,039号；5,194,609；5,233,039および5,143,944は、3-キヌクリジノールおよびその誘導体を使用したポリウレタンフォームの製造方法を記載する。

米国特許第5,559,161号；5,633,293および5,508,314は、フォーミング触媒としてヒドロキシルを含有する第3級アミンを使用したポリウレタンフォームの製造方法を記載する。使用する触媒組成物は、トリス(2-アミノエチル)アミンの本質的にパーメチル化されたモノ-および/またはジアルキレンオキサイド付加物であった。

【0011】

米国特許第4,650,000号は、 $C_6 - C_{18}$ アルキルグリシジルエーテルとのポリアミンの反応によって製造される付加物を開示する。この付加物は、油井およびガス井を囲んでいる地下の岩の構成を処理するために使用される炭化水素油および水溶液を含むマイクロエマルジョンの生成のための有効な界面活性剤であると言われる。アミン界面活性剤は、陽イオン第四級アンモニウム塩としてマイクロエマルジョンにおいて利用された。

米国特許第4,797,202号は、浮遊選鉱による鉱石から鉱物を回収するための捕集剤として、N-(ヒドロカルビル)- , -アルカンジアミンを開示する。特に、1:1の付加物のジエチレントリアミンおよび2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが、銅スルフィドの浮遊選鉱における銅回収のために有効であることが示された。

【0012】

CH313,159は、正電荷のアミン添加物を含んでいる安定な染料およびストリッパーバスの製造方法を開示する。このバスは、ジアミンおよびポリアミンの1:1付加物、ならびに $C_8$ およびそれ以上のアルキルグリシジルエーテルを含み、そしてその対応するアルキル化されたアミンは、エチレンオキシド、硫酸ジメチル、クロロ酢酸および他の試液を用いた後続反応によって形成される。

米国特許第4,311,618号は、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性の分離剤および有機非プロトン性溶媒を含む水溶性クレンザー濃縮物の使用を開示する。実施例5は、1:2のジエチレントリアミンおよび2-エチルヘキシルグリシジルエーテルの付加物の塩酸塩を開示する。

【0013】

JP52018047は、ポリアミンおよび最高3つの $C_6 - C_{16}$ アルキルグリシジルエーテルの反応によって製造される付加物を開示し、これは殺菌剤として有効であると言われている。

JP450119973は、ポリアミンおよびカルボキシル基も含む3つまでの $C_6 - C_{16}$ アルキルグリシジルエーテルの反応によって製造される付加物を開示し、これは殺菌性の界面活性剤として有効であると言われている。

【0014】

米国特許第3,931,430号は、感圧性記録シートのための減感剤として有用であると言われている、ジアミンおよびポリアミンおよび $C_4 - C_{16}$ グリシジルエステルおよびエーテルの製品の使用を開示する。これらの減感剤は、オフセット印刷のための非水溶性インキを製造するために用いられるオイルビヒクルに可溶でなければならない。

米国特許第6,437,185号は、エポキシアルカンと反応させたアルコキシル化されたpolycat15から製造される第四級アンモニウム化合物を開示する。四級

10

20

30

40

50

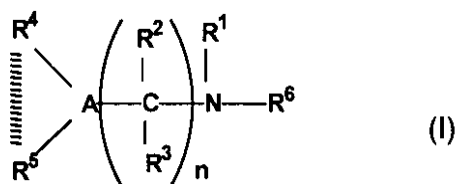
化は、硫酸ジエチルのような製品により生じ、そしてその製品は、髪、繊維および織物のコンディショナーとして有効である。

【発明の開示】

【0015】

本発明は、発泡剤としての水、セル安定剤、および式 I :

【化 1】



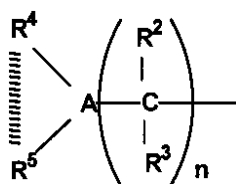
10

(式中、A は C H または N を表し ;

R<sup>1</sup> は水素を表し、そして R<sup>6</sup> は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>8</sup> を表すか ; または

R<sup>1</sup> は

【化 2】



20

を表し、そして R<sup>6</sup> は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>8</sup> を表すか ; または

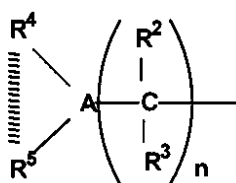
R<sup>1</sup> は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>8</sup> を表し、そして R<sup>6</sup> は C<sub>4</sub> - C<sub>36</sub> 炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基を表すか ; または

R<sup>1</sup> は水素を表し、そして R<sup>6</sup> は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)R<sup>8</sup> を表すか ; または

【0016】

R<sup>1</sup> は

【化 3】



30

を表し、そして R<sup>6</sup> は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)R<sup>8</sup> を表すか ; または

R<sup>1</sup> は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)R<sup>8</sup> を表し、そして R<sup>6</sup> は C<sub>4</sub> - C<sub>36</sub> 炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を表し ;

R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> はそれぞれ水素または C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 炭素原子を有するアルキルもしくはアルケニル基を表し ;

40

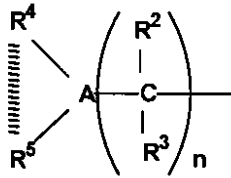
【0017】

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> はそれぞれ A が N を表す場合 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 炭素原子を有するアルキル基を表すか ; または

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は一緒になって A が N を表す場合 C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub> アルキレン基を表すか ; または

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は一緒になって A が C H または N である場合 N R<sup>10</sup> または N R<sup>11</sup> を含む C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub> アルキレン基を表し、ここで R<sup>10</sup> は水素または C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 炭素原子を有するアルキル基であり、そして R<sup>11</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 炭素原子を有するアルキル基または

## 【化 4】



であり；

## 【0018】

$R^7$ は水素または $C_1 - C_5$ 炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を表し；  
 $R^8$ は $C_4 - C_{36}$ 炭素原子を有するアルキルもしくはアルケニル基または $-COR^9$ を表し、  
 ここで $R^9$ は $C_3 - C_{35}$ 炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を表し；そして  
 $n$ は1～3の整数である）

により表される第3級アミンアミド触媒組成物の存在で、有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることからなるポリウレタンフォームの製造方法に関する。

## 【0019】

本発明の第3級アルカノールアミンが触媒としてポリウレタン応用に使われる場合、触媒は一般的にゲル化触媒の存在下で使用されるが、発泡触媒およびゲル化触媒の組み合わせでもまた使用可能である。反応性の触媒組成物は、触媒がポリウレタンマトリックスに反応し、それにより重合の間と後にアミンを固定することを可能にする少なくとも一つの  
 水酸基を含む。これらの反応性触媒は、補完的な第3級アミン発泡助触媒またはゲル化助触媒の助けにより(または助けなしに)ゲル化触媒または発泡触媒として用いることができ、  
 これらはポリウレタンフォーム物質を生成するための反応性官能基を含んでも含まなくてもよい。反応性触媒は、最終製品においてアミン放出がなく、低い蒸気圧および少ない臭気であり、そして低濃度アミンおよび最適の反応速度論的および物理的性質を有する。  
 補完的なゲル化助触媒または発泡アミン助触媒と一緒に用いる(または用いない)これらの  
 反応性触媒の適当な選択は、最適な空気流通(airflow)を伴うフォームを提供することが  
 できる。空気流通の改良は、フォームの改良された寸法安定性の指標である改善された  
 多孔度および開放度を意味する。第3級アルカノールアミンの界面活性剤特性は、フォー  
 ムを微細にし、かつ安定化させるのを助ける。第3級アルカノールアミンは水ベース系に  
 おけるインキ中の消泡界面活性剤として作用する一方、第3級アルカノールアミンはポリ  
 ウレタン系のフォームを安定化させ、かつ促進する。

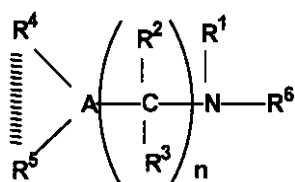
## 【0020】

本発明のもう一つの実施態様は、遅延作用触媒を与えるために、異なった酸でブロックされた本発明の反応性触媒を提供するものである。このような酸でブロックされた触媒は、本発明の組成物の固有の利点に加えて、軟質の鋳込み成型されそして硬質のポリウレタンフォームにおける利点となり得る、遅延された作用をもたらすことが期待される。

## 【0021】

本発明は、ポリウレタンフォームの製造方法に関する。本方法は、発泡剤としての水、セル安定剤、および式(I)：

## 【化 5】



(I)

により表される第3級アミンアミド触媒組成物の存在で有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることからなる。

## 【0022】

10

20

30

40

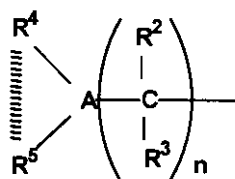
50

式(I)において、AはCHまたはNを表す。

R<sup>1</sup>は水素を表すことができ、そしてR<sup>6</sup>は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>8</sup>を表すか；  
または

R<sup>1</sup>は

【化6】



10

を表し、そしてR<sup>6</sup>は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>8</sup>を表すか；または

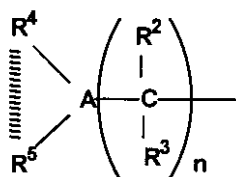
R<sup>1</sup>は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>8</sup>を表し、そしてR<sup>6</sup>はC<sub>4</sub>-C<sub>36</sub>炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基を表すか；または

【0023】

R<sup>1</sup>は水素を表し、そしてR<sup>6</sup>は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)R<sup>8</sup>を表すか；または

R<sup>1</sup>は

【化7】



20

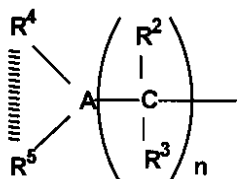
を表し、そしてR<sup>6</sup>は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)R<sup>8</sup>を表すか；または

R<sup>1</sup>は -CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)R<sup>8</sup>を表し、そしてR<sup>6</sup>はC<sub>4</sub>-C<sub>36</sub>炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を表し；

【0024】

好ましくはR<sup>1</sup>は水素または

【化8】



30

であり；

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>炭素原子を有するアルキルもしくはアルケニル基を表し；好ましくはR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素であり；

【0025】

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれAがNを表す場合C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>炭素原子を有するアルキル基を表すか；または

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は一緒になってAがNを表す場合C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>アルキレン基を表すか；または

【0026】

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は一緒になってAがCHまたはNである場合NR<sup>10</sup>またはNR<sup>11</sup>を含むC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>アルキレン基を表し、ここでR<sup>10</sup>は水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭素原子を有するアルキル基であり、そしてR<sup>11</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭素原子を有するアルキル基または

40

$$\begin{array}{c} R^4 \\ \vdots \\ R^5 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ A \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ C \end{array} \begin{array}{c} R^2 \\ | \\ R^3 \end{array} \bigg) _n$$

好ましくは、 $R^4$ および $R^5$ はAがNを表す場合 $C_1 - C_6$ 炭素原子を有するアルキル基であり；そして好ましくは $R^4$ および $R^5$ は一緒になって $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2-$ を表し；

R<sup>7</sup>は水素またはC<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を表し；好ましくはR<sup>7</sup>は水素を表し；

$R^8$ は $C_4 - C_{36}$ 炭素原子を有するアルキルもしくはアルケニル基または $-COR^9$ を表し、ここで $R^9$ は $C_3 - C_{35}$ 炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を表し；好ましくは $R^8$ は $C_4 - C_{22}$ 炭素原子を有するアルキルもしくはアルケニル基または $-COR^9$ を表し；好ましくは $R^9$ は $C_3 - C_{22}$ 炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を表し； $n$ は1～3の整数であり；好ましくは2～3である。

本発明の化合物および方法は、「表面活性アルキル基を含む第3級アルカノールアミン」という名称の、本特許出願と同時に提出され、そして本出願人が譲り受けた同時係属の特許出願により十分に記載され、当該出願が参照により本明細書に加入される。

好ましくは、第3級アルカノールアミン化合物は、以下からなる群より選択される：N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-オクタデシルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-オクタデシルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-ヘキサデシルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-ヘキサデシルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-テトラデシルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-テトラデシルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-ドデシルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-ドデシルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-デシルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-デシルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-オクチルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-オクチルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-2-エチルヘキシルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-2-エチルヘキシルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-ヘキシルエーテル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシプロピル-ヘキシルエーテル)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヘキサノール)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ヘキサノール)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-オクタノール)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-オクタノール)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-デカノール)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-デカノール)アミン、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-(2-ドデカノール)



ル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ドデカノール)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - テトラデカノール)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - テトラデカノール)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヘキサデカノール)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヘキサデカノール)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - オクタデカノール)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - オクタデカノール)アミン；N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピルブチルエーテル)アミン；およびN, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ネオデカン酸エステル)アミン。

# 【0030】

より好ましい化合物は以下からなる群から選択される：N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - オクタデシルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - オクタデシルエーテル)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ヘキサデシルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ヘキサデシルエーテル)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - テトラデシルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - テトラデシルエーテル)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ドデシルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ドデシルエーテル)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - デシルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - デシルエーテル)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - オクチルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - オクチルエーテル)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - 2 - エチルヘキシルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - 2 - エチルヘキシルエーテル)アミン、N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ヘキシルエーテル)アミン、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ヘキシルエーテル)アミン；N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピルブチルエーテル)アミン；およびN, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ネオデカン酸エステル)アミン。

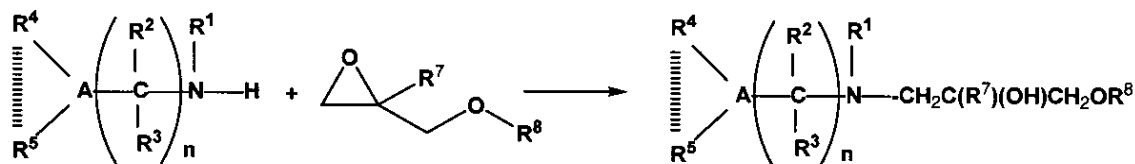
# 【0031】

最も好ましくは、化合物は以下からなる群より選択される：N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピルブチルエーテル)アミン；N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - 2 - エチルヘキシルエーテル)アミン；N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - テトラデシルエーテル)アミン；N, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ドデシルエーテル)アミン；およびN, N - ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - (2 - ヒドロキシプロピル - ネオデカン酸エステル)アミン。

# 【0032】

第3級アルカノールアミン化合物は、末端エポキシ化合物を対応する第3級アルキルアミンと、適当なモル比で、約50 ~ 約250 の温度、好ましくは約80 ~ 約150 で反応させることにより製造することができる。(ここでR<sup>6</sup>は - CH<sub>2</sub>C(R<sup>7</sup>)(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>8</sup>を表す)。

## 【化 10】



## 【0033】

反応は発熱反応であるため、好ましくは第3級アルキルアミンにエポキシ化合物をゆっくりとした速度で(1～2時間にわたる)添加する。生じる熱はエポキシ環が開環することによって由来する。エポキシ化合物への第3級アルキルアミンの添加は、殊にエポキシ環の開環を触媒する第3級アミンの存在下で大きな発熱が生じ、危険な状況を生じ得る。

10

## 【0034】

本発明の第3級アルカノールアミン化合物は、ポリウレタンの製造、すなわちイソシアネート官能基と、活性水素を含む化合物すなわちアルコール、ポリオール、アミンまたは水との間の反応を触媒するために、触媒組成物に使用することができる。触媒組成物はまた、ポリウレタンを生成するためにポリオールのヒドロキシル基とイソシアネートとのウレタン(ゲル化)反応、および発泡したポリウレタンを生成するための二酸化炭素を放出する水とイソシアネートとの発泡反応も触媒する。

20

## 【0035】

軟質ポリウレタンフォーム製品は、例えばヘキサメチレ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)を含む技術上知られた好適な任意の有機ポリイソシアネートを使用して製造される。特に好適なのは、個別の2,4'-および2,6'-TDIまたは市販で入手できる混合物として一緒になったものである。好適な他のイソシアネートはDow ChemicalsによってPAPIとして市販されている『粗MDI』として商業的に知られているジイソシアネートの混合物で、これは約60%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと他の異性体および類似体のより高級なポリイソシアネートを含むものである。また好適であるのは、ポリイソシアネートと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の予め部分的に反応された混合物からなるこれらのポリイソシアネートの『プレポリマー』である。

30

## 【0036】

ポリウレタン組成物の成分として好適なポリオールの例示的な実例はポリアルキレンエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールである。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)ポリマーおよびポリ(プロピレンオキシド)ポリマーのようなポリ(アルキレンオキシド)ポリマーならびにジオールおよびトリオールを含めての多価水酸基化合物、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタングリコール、1,4-ブタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、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パンおよび類似の低分子量のポリオールから誘導される末端ヒドロキシル基を有するコポリマーがある。

40

## 【0037】

本発明を実施する際、単一の高分子量ポリエーテルポリオールが使用され得る。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、2-官能性および3-官能性物質の混合物および/または分子量の異なるまたは化学組成の異なる物質の混合物が使用され得る。

## 【0038】

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なジオールと反応させる、例えばアジピン酸をエチレングリコールまたはブタングリコールと反応させることにより、ま

50

たはラク톤を過剰なジオールと反応させる、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ることにより製造されるものが含まれる。

【 0 0 3 9 】

ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールに加えて、マスターバッチ、またはプレミックス組成物は、ポリマーポリオールをしばしば含有する。ポリマーポリオールは、変形に対するフォームの抵抗力を増大するために、つまりフォームの耐荷重特性を向上するためにポリウレタンフォーム中で使用される。耐荷重性を改善するために、現在、異なる 2 種類のポリマーポリオールが使用される。グラフトポリオールとして示される第 1 の種類はビニルモノマーがグラフト共重合されたトリオールからなる。スチレンおよびアクリロニトリルは通常選択されるモノマーである。第 2 の種類のポリ尿素で変性されたポリオールは、ジアミンと T D I との反応によって生成されるポリ尿素分散体を含むポリオールである。T D I は過剰に使用されるので、T D I のいくらかはポリオールおよびポリ尿素の双方と反応し得る。この第 2 の種類のポリマーポリオールには、P I P A ポリオールと称される変種があり、これはポリオール中での T D I とアルカノールアミンの現場重合によって生成される。必要とされる耐荷重性に応じて、ポリマーポリオールはマスターバッチのポリオール部分の 2 0 ~ 8 0 % を占めることができる。

10

【 0 0 4 0 】

ポリウレタンフォーム処方物中に見られる典型的な他の試薬には、エチレングリコールおよびブタンジオールのような鎖延長剤；ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミンおよびトリプロパノールアミンのような架橋剤；水、C F C 類、H C F C 類、H F C 類、ペンタンなどのような発泡剤；ならびにシリコーン界面活性剤のようなセル安定剤がある。

20

【 0 0 4 1 】

本発明によるポリウレタンの軟質フォームの一般的処方物は、重量部 ( p b w ) による以下の成分を含有する。

ポリオール	2 0 ~ 1 0 0
ポリマーポリオール	8 0 ~ 0
シリコーン界面活性剤	1 ~ 2 . 5
発泡剤	2 ~ 4 . 5
架橋剤	0 . 5 ~ 2
触媒	0 . 2 5 ~ 2
イソシアネート指数	7 0 ~ 1 1 5

30

【 0 0 4 2 】

第 3 級アルカノールアミン化合物は、ゲル化触媒と一緒に使用することができ、例えば第 3 級アミンまたは適当な遷移金属触媒、および / または発泡触媒であって、所望の加工上の利点に依存する。

【 0 0 4 3 】

好適な第 3 級アミンゲル化触媒の例には、A i r P r o d u c t s & C h e m i c a l s I n c . によって D A B C O 3 3 L V (登録商標) 触媒として市販で供給されるジアザビスクロオクタン (トリエチレンジアミン)、キヌクリジンおよび置換されたキヌクリジン、置換されたピロリジンおよびピロリジジンからなる群より選択されるモノ - および / またはビス - (第 3 級アミノアルキル) 尿素を含むが、これらに限定されない。好適な第 3 級アミン発泡触媒の例には、A i r P r o d u c t s a n d C h e m i c a l s I n c . によって D A B C O (登録商標) B L 1 1 触媒として市販で供給されるビス - ジメチルアミノエチルエーテル、ペンタメチルジエチレントリアミンおよび関連する組成物、より高級過メチル化ポリアミン、2 - [ N - (ジメチルアミノエトキシエチル) - N - メチルアミノ ] エタノールおよび関連構造のもの、アルコキシシル化ポリアミン、イミダゾール - ホウ素組成物およびアミノプロピル - ビス (アミノエチル) エーテル組成物があるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 4 4 】

50

本発明のもう一つの実施態様において、本発明は、反応性触媒が異なった酸でブロックされて遅延作用触媒を生成し得る。このような酸でブロックされた触媒は、本発明組成物の固有の利点に加えて、軟質の鋳込み成型されたポリウレタンフォームおよび硬質のポリウレタンフォームにおいて利点となり得る、遅延作用をもたらすことが期待される。この酸でブロックされた触媒は、この触媒組成物を、ギ酸、酢酸、2-エチルヘキサン酸、グルコン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-イミノ二酢酸およびこの技術分野でよく知られた類似物のようなカルボン酸と反応させることによって簡単に得ることができる。得られた塩は触媒的に活性ではなく、従ってそれらは、温度が十分に高くなって塩の分解が起こり始めるまでポリウレタン/発泡反応を活性化しない。本発明の酸-ブロック触媒は、遅延された反応の開始が望まれる鋳込み成型された軟質のフォームおよび硬質のフォームにその主たる用途が見出され得る。この遅延は粘度の増加をゆるやかにするので、鋳型への適切な充填がなされ、全体の鋳込み成型の時間をできる限り短かくしながら最大の生産性を維持することを可能とする。

10

#### 【0045】

第3級アルカノールアミン化合物および第3級アミンのゲル化または発泡触媒を含む触媒組成物の、触媒として効果的な量が、ポリウレタン処方物中で使用されうる。より特定のには、触媒組成物の好適な量は、ポリウレタン処方物中でポリオール100重量部あたり約0.01~10部(pphp)、好ましくは0.05~2pphpの範囲であることができる。

#### 【0046】

20

触媒組成物は、ウレタン技術において周知の他の第3級アミン、有機錫またはカルボキシレートのウレタン触媒と組み合わせて使用してもよいし、または含有してもよい。

#### 【0047】

本発明は、末端エポキシ化合物を第1級または第2級アミンと反応させることにより製造される式(I)により表される新規の第3級アルカノールアミンを提供する。本発明はまた、発泡剤としての水、セル安定剤、および式(I)により表される第3級アミンアミド触媒組成物の存在で有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることからなるポリウレタンフォームの製造方法を提供する。本発明はさらに、式(I)により表される第3級アミノアルキルアミド触媒組成物を使用することからなる、水とイソシアネートとの間の反応がフォームの物性を維持および制御する一方フォームの発泡を引き起こし得ることの改良を提供する。

30

#### 【0048】

本発明が軟質ポリウレタンフォームを製造するために有用であることを述べてきたが、本発明は半軟質および硬質のポリウレタンフォームを製造するためにも使用することができる。硬質のポリウレタンフォームは、硬質のフォーム中にイソシアヌレートがより高い水準で存在することで、軟質ポリウレタンフォームとは区別することができる。軟質のフォームでは、フォーム組成物中の全ポリオール含有物の一部分として、ポリマーポリオールが重量平均分子量(Mw)が4000~5000でありまたヒドロキシル数(OH#)が28~35である慣用のトリオールとともに使用される。対照的に、硬質のポリウレタンフォーム組成物では、ヒドロキシル官能基が3~8個で、OH#が160~700であるMwが500~1000のポリオールを使用する。硬質フォームはまた、フォーム組成物のイソシアネート(NCO)指数によって軟質フォームとは区別されうる。硬質フォーム組成物では、典型的に100~300のNCO指数が採用されるが、一方、軟質フォーム組成物では典型的には70~115のNCO指数が必要である。

40

#### 【0049】

本発明の触媒組成物を含有するポリウレタンの一般の硬質絶縁フォーム処方物は、重量部(pbw)単位で以下の成分を含有するであろう。

ポリオール	100
シリコーン界面活性剤	1~3
発泡剤	0~50

50

水	0 ~ 8
触媒	0.5 ~ 1.5
イソシアネート指数	80 ~ 300

## 【0050】

積層物(絶縁ボード)用および器具用のフォームを製造するために、NCO指数は典型的に100~300であり、開放セルのフォームを製造するために、NCO指数は典型的に100~120であり、また通常フォームはすべて水で発泡される。

## 【0051】

半軟質の成型されたフォームは、自動車の領域での多くの応用のために利用されている。主要な応用は、計器パネルおよび内装である。本発明の触媒組成物を含有する典型的な半軟質のフォーム処方物は、重量部(pbw)単位で以下の成分を含有する。

SPEC FLEX NC 630	ポリオール	80.0
SPEC FLEX NC 710	コポリマー	20.0
架橋剤		1.5
水		2.2
触媒		0.5 ~ 1.0
黒色着色剤		0.3
接着促進剤		2.0
セル開放剤		1.0
ポリマーMDI, 指数		105

## 【0052】

主要な2つの成分は、ベースポリオールおよびコポリマーポリオール(CPP)である。ベースポリオールは70~100%の割合で利用される。ベースポリオールの分子量はトリオールの場合4500~6000でありまたジオールの場合2000~4000の範囲にある。ベースポリオールとしてエチレン・オキサイドでキャップされたポリエーテルポリオールが、ほとんどのポリエステルポリオールを置き替えている。主たるヒドロキシル含有率は通常75%を越えまたキャッピングの範囲は典型的に10~20%である。他の主要な成分はCPPであり、これは0~20%の割合で使用される。硬度を増大した鋳型外しをより迅速にするために、ベースポリオールおよびCPPは、低分子量の架橋剤と配合される。架橋剤の割合は仕上げられる部分の硬度要求に応じて変化する。3~6ポンドの自由膨張密度を付与するように水の割合が選定される。半軟質フォームでは、硬化サイクルに際してフォームの内部圧力を低下し、従って圧力開放空孔および『分割線』を減少させるために、セル開放剤もまた利用される。ポリウレタンフォームとビニル皮膜との間の接着を改善するために、ビニル皮膜の性質に応じて接着促進剤が添加されてよい。ヒドロキシル基が、イソシアネートと反応してポリウレタンポリマーと共有結合を形成できるので、本発明の触媒組成物を使用すると、慣用のアミン触媒について典型的に認められるビニル皮膜の変色が低減する。

## 【0053】

この開示を通じて、本出願人は、本出願人が本方法の機能を確認する種々の理論または機構を示唆するだろう。本出願人は本発明を説明するために種々の機構を提供し得るが、本出願人は理論に拘束されることを望まない。これらの理論は、本発明をより良く理解するために示されるが、有効な特許請求の範囲を制限することを意図しない。

## 【0054】

本出願の全体にわたって、種々の刊行物が引用されている。これらの刊行物における開示は、技術水準をより十分に記載するために本明細書中に参照により加入される。

本発明は以下の実施例によってさらに例示されるが、これらの実施例は本発明の化合物および組成物の製造を例証するために示されるが、これに限定されない。

## 【実施例】

## 【0055】

## 〔実施例1〕

10

20

30

40

50

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピルブチルエーテル ) アミンを与える N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( P o l y c a t (登録商標) - 15 ) とブチルグリシジルエーテル ( E P O D I L (登録商標) 741 ) 間の反応

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( 54.3 g、0.29 モル ) を、T e f l o n (登録商標) コートされている磁気攪拌棒および均圧滴下漏斗を備えている 500 m l の 3 つ首丸底フラスコに入れた。アミンを窒素下で 80 まで加熱し、そしてブチルグリシジルエーテル ( 45 g、0.29 モル ) を 30 分間にわたってゆっくり加えた。穏やかな発熱が添加の際に観察され、約 84 までの温度上昇が生じた。添加の終了後、液を 120 まで加熱し、約 30 分間その温度を維持して 99.29 g の生成物を得た。

10

【 0056 】

〔実施例 2〕

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - 2 - エチルヘキシルエーテル ) アミンを与える N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( P o l y c a t (登録商標) - 15 ) と 2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル ( E P O D I L (登録商標) 746 ) 間の反応

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( 52.8 g、0.28 モル ) を、T e f l o n (登録商標) コートされている磁気攪拌棒および均圧滴下漏斗を備えている 500 m l の 3 つ首丸底フラスコに入れた。このアミンを、窒素下で 80 まで加熱し、そして 2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル ( 50 g、0.29 モル ) を 30 分間にわたりゆっくり加えた。穏やかな発熱が添加の際に観察され、約 88 までの温度上昇が生じた。添加終了後、液を 120 まで加熱し、約 30 分間その温度を維持して 102.8 g の生成物を得た。

20

【 0057 】

〔実施例 3〕

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - テトラデシルエーテル ) アミンおよび N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - ドデシルエーテル ) アミンを与える N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( P o l y c a t (登録商標) - 15 ) とアルキル ( C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub> ) グリシジルエーテル ( E P O D I L (登録商標) 748 ) 間の反応

30

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( 51.9 g、0.28 モル ) を、T e f l o n (登録商標) コートされている磁気攪拌棒および均圧滴下漏斗を備えている 500 m l の 3 つ首丸底フラスコに入れた。アミンを、窒素下で 80 まで加熱し、そしてアルキル ( C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub> ) グリシジルエーテル ( 75 g、0.28 モル ) を 30 分間にわたりゆっくり加えた。穏やかな発熱が添加の際に観察され、約 84 までの温度上昇が生じた。添加終了後、液を 120 まで加熱し、約 30 分間その温度を維持して 126.9 g の生成物を得た。

【 0058 】

〔実施例 4〕

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N - ( 2 - ヒドロキシプロピル - ネオデカン酸エステル ) アミンを与える N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( P o l y c a t (登録商標) - 15 ) と C a r d u r a (登録商標) E - 10 間の反応

40

N,N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - アミン ( 52.36 g、0.28 モル ) を、T e f l o n (登録商標) でコートされている磁気攪拌棒および均圧滴下漏斗を備えている 500 m l の 3 つ首丸底フラスコに入れた。アミンを窒素下で 80 まで加熱し、そして C a r d u r a (登録商標) E - 10 ( 70 g、0.28 モル ) を 30 分間にわたってゆっくり加えた。穏やかな発熱が添加の際に観察され、約 84 までの温度上昇が生じた。添加終了後、液を 120 まで加熱し、約 30 分間その温度を維持して 126.9 g の生成物を得た。C a r d u r a (登録商標) E - 10 は、市販のパーサチック酸のグリシジルエステルである。これは、非常に分岐した C<sub>10</sub> 異性体の合成飽和モノカルボン酸混合物であ

50

る。アルキル基の少なくとも１つがメチルの構造である。

【 0 0 5 9 】

〔実施例５〕

異なる P o l y c a t (登録商標) - 1 5 / E P O D I L (登録商標) 付加物を用いて作られるフォームの上昇速度(rate of rise)

本実施例では、慣用の方法でポリウレタンフォームを製造した。重量部単位のポリウレタン処方物は、以下の通りであった。

【 0 0 6 0 】

【表１】

成 分	割合
ARCOL E848 <sup>1</sup>	50.00
ARCOL E851 <sup>2</sup>	50.00
水	2.34
DABCO® DC 5043 <sup>3</sup>	0.75
DEOA-LF <sup>4</sup>	1.76
DABCO 33LV® <sup>5</sup>	0.25
DABCO® BL-11 <sup>6</sup>	0.10
TDI	30.25
指数	100

<sup>1-2</sup> : 市販のポリオール。

<sup>3</sup> : Air Products & Chemicals により提供される市販のシリコン界面活性剤。

<sup>4</sup> : 架橋剤。

<sup>5</sup> : DABCO 33LV(登録商標)は、Air Products & Chemicals により提供される市販の触媒である(ジプロピレングリコール中の 33% トリエチレンジアミン溶液)。

<sup>6</sup> : DABCO(登録商標)BL-11 は、Air Products & Chemicals により提供される市販の触媒である(ジプロピレングリコール中の 70% ビスージメチルアミノエチルエーテル溶液)。

【 0 0 6 1 】

それぞれのフォームに対して、32オンス(951ml)の紙コップ内の上記プレミックス158gに触媒を添加し、そして直径2インチ(5.1cm)の攪拌用攪拌物を具備したオーバーヘッド攪拌機を使用して処方物を6,000RPMで10秒間混合した。指数100のフォーム[指数=(モルNCO/モル活性水素)×100]を作るために十分なTDI 80を添加し、そして処方物を同じ攪拌機を使用して6,000RPMで6秒間十分に混合した。台の上にある128オンス(3804ml)の紙コップの底の孔を通じて、32オンスのコップを落とした。この孔には32オンスのコップの縁を捕捉する寸法が与えられている。フォームの容器の全体積は160オンス(4755ml)であった。フォームはその成形過程の終わりにこの体積に近づいた。最大のフォーム高さを記録した。

【 0 0 6 2 】

【表 2】

操作 番号	DABCO 33LV®	DABCO® BL-11	DABCO® NE1060 <sup>1</sup>	TEXACAT® ZF-10 <sup>2</sup>	POLYCAT® PC-15 及び Epodil®748 <sup>3</sup>	POLYCAT® PC-15 及び Epodil®746 <sup>4</sup>	POLYCAT® PC-15 及び Epodil®741 <sup>5</sup>
1	0.25	0.1					
2			0.56	0.16			
3			0.70		0.50		
4			0.70			0.50	
5			0.79				0.50

操作番号	クリーム	カップ 1	ストリングゲル	フルライズ
1	8.40	16.70	65.30	100.1
2	8.10	14.90	69.90	96.40
3	8.70	15.70	66.20	87.40
4	8.30	15.70	----	94.80
5	8.20	15.50	64.60	83.90

<sup>1</sup>: DABCO(登録商標)NE1060は、Air Products & Chemicalsにより提供される市販の触媒である。この触媒は、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-尿素(87%)およびN,N'-ビス-(3-ジメチルアミノ)-尿素(13%)の75%ジプロピレングリコール溶液である。

<sup>2</sup>: TEXACAT(登録商標)ZF-10は、2-[N-(ジメチルアミノエトキシエチル)-N-メチルアミノ]エタノールベースの市販される触媒である。

<sup>3</sup>: Epodil(登録商標)748は、Air Products & Chemicalsにより提供される市販のエポキシ製品である。この製品は主にアルキル(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)グリシジルエーテルからなる。

<sup>4</sup>: Epodil(登録商標)746は、Air Products & Chemicalsにより提供される市販のエポキシ製品である。この製品は主に2-エチルーヘキシルグリシジルエーテルからなる。

<sup>5</sup>: Epodil(登録商標)741は、Air Products & Chemicalsにより提供される市販のエポキシ製品である。この製品は主にブチルグリシジルエーテルからなる。



【表 3】

パラメーター	DABCO 33LV®/ DABCO®BL- 11	POLYCAT®15 および Epodil® 748	POLYCAT®15 および Epodil® 746	POLYCAT®15 および Epodil® 741
PPHP	0.12	0.20	0.20	0.20
モル数* x 10 <sup>3</sup>	0.80	0.90	1.08	1.26
分子量	----	429-457	373	317
混合時間 [s]	12	12	12	12
試験時間 [s]	300	300	300	300
上昇高さ [mm]	258.4	259.4	263.4	258.9
上昇時間 [s]	130.4	139.2	160.3	137.1
最大高さ [mm]	263.7	264.7	268.8	264.1
最終高さ [mm]	263.0	263.6	267.2	262.6
減少率 [%]	0.3	0.4	0.6	0.7

\*触媒的に活性な窒素のモル数

## 【0064】

このデータは、業界標準(DABCO 33LV(登録商標)/DABCO(登録商標)BL-11)と、異なるPolycat(登録商標)-15/Epodil付加物との間の優れた速度マッチ(rate match)を示す。最も驚くべきことにこのデータは、たとえ大きさおよび分子量に実質的相違があっても、同じ触媒使用が全てのPolycat(登録商標)-15/EPODIL(登録商標)付加物に対して必要とされることを示す。従って、Me<sub>2</sub>N-基は、他の付加物よりPolycat(登録商標)-15/EPODIL(登録商標)748においておそらくより活性である。

## 【0065】

これらの状況下、最も分子量の大きい触媒は、最終製品におけるアミン放出が大きく低減される利点を有する。従って、低い蒸気圧、少ない臭気、重合の間/後のアミノの固定を可能にする第2のヒドロキシル基の存在、およびPolycat(登録商標)-15/EPODIL(登録商標)748付加物中の低濃度アミンは、この新しい生成物により提供されるいくつかの利点である。

## 【0066】

## 【実施例6】

Polycat(登録商標)15-Epodil(登録商標)748付加物を用いて作られるフォームの上昇速度

以下のデータは、実施例4および5の手順に従って製造されるDABCO(登録商標)BLV(業界標準)とPolycat(登録商標)15-EPODIL(登録商標)748付加物との間の対比を提供する。

## 【0067】

【表 4】

パラメーター	DABCO®BLV	Polycat®15- EPODIL®748 (実施例 3 による)	Polycat®15- EPODIL®748 (実施例 3 による)	Polycat®15- EPODIL®748 (実施例 3 による)
PPHP	0.12	0.80	1.40	1.60
モル数* $\times 10^3$	0.80	2.0	2.0	2.0
混合時間 [s]	12	12	12	12
試験時間 [s]	300	300	300	300
上昇高さ [mm]	294.8	307.2	308.3	302.8
上昇時間 [s]	104.5	128.6	124.9	103.3
最大高さ [mm]	300.6	313.2	314.3	308.6
最終高さ [mm]	299.3	311.0	312.6	306.6

\* 触媒的に活性な窒素のモル数

## 【 0 0 6 8 】

実施例 3 で製造された Polycat (登録商標) 15 / アルキル ( $C_{12} - C_{14}$ ) グリシジルエーテルモノ付加物を用いた場合、優れた反応速度論的マッチが、比較的控えめな触媒のロードを要求する両方の Polycat (登録商標) 15 誘導体によって得られた。この例は、同じモル数が速度マッチを得るのに必要とされたことから、 $M_2N$ -基の触媒活性がモノ-からビス-付加物になるのにおいて増加しなかったことを示す。

## 【 0 0 6 9 】

〔実施例 7〕

Dabco (登録商標) BLV (業界標準) と Polycat (登録商標) 15 - Epodil (登録商標) 748 の付加物により作られたフォームの物性間の対比

この実施例は、BLV (業界標準) と DMA PA - EPODIL (登録商標) 748 によって作られるフォームの物性間の対比を提供する。より大きいフォーム (目盛係数 = 3.2) が、以下の処方を使用して製造された：

## 【 0 0 7 0 】

【表 5】

成 分	割合
VORANOL 3512A <sup>1</sup>	100.00
水	4.60
DABCO® DC 5982 <sup>2</sup>	0.90
アミン触媒 <sup>3</sup>	変数
DABCO ® T-10 <sup>4</sup>	変数 : 0.52-0.32
TDI	56.20
指数	108

10

<sup>1</sup> : ポリオール。

<sup>2</sup> : Air Products & Chemicalsにより提供される市販のシリコン界面活性剤。

<sup>3</sup> : 標準は、Air Products & Chemicalsにより提供される市販の触媒、DABCO(登録商標) BLVであり、これは75重量%のDABCO 33LV(登録商標)(ジプロピレングリコール中の33%トリエチレンジアミン溶液)および25重量%のDABCO(登録商標)BL-11(ジプロピレングリコール中の70%ビスージメチルアミノエチルエーテル)からなる。

20

<sup>4</sup> : Air Products & Chemicalsにより提供される市販の錫触媒。

## 【 0 0 7 1 】

それぞれのフォームに対して、32オンス(951ml)の紙コップ内の上記プレミックス339.2gに触媒を添加し、そして直径2インチ(5.1cm)の攪拌用櫛状物を具備したオーバーヘッド攪拌機を使用して処方物を6,000RPMで10秒間混合した。指数108のフォーム[指数=(モルNCO/モル活性水素)×100]を作るために十分なTDI80を添加し、そして処方物を同じ攪拌機を使用して6,000RPMで6秒間十分に混合した。内容物は、3.5ガロンコンテナに注入された。フォームは、フォーム形成工程終了後、この体積に近づいた。最大のフォーム高さが記録され、そして物性を評価した。空気流通(air flow)および密度の場合、フォームが等しい長さの上部、中央および下部の3つのセクションに切り分けられ、そしてこれらの特性が、フォームの長さ全体にわたる空気流通および密度分布を対比するために各々のセクションで測定された。

30

## 【 0 0 7 2 】

【表 6】

## DABCO® T-10 レベル : 0.52 PPHP

触 媒	空気流通 (SCFM)	密 度 (lb/scft)	平均引裂 き強さ (lbf)	平均引張り 強さ (psi)	平均破壊 伸び %
DABCO® BLV	上部 : $2.96 \pm 0.16$ 中央 : $2.43 \pm 0.01$ 下部 : $1.36 \pm 0.16$	上部 : $1.278 \pm 0.032$ 中央 : $1.346 \pm 0.01$ 下部 : $1.521 \pm 0.053$	$2.19 \pm 0.26$	$11.56 \pm 0.37$	$137.25 \pm 4.15$
Polycat®15/ EPODIL®748	上部 : $3.26 \pm 0.08$ 中央 : $2.50 \pm 0.20$ 下部 : $1.19 \pm 0.03$	上部 : $1.295 \pm 0.024$ 中央 : $1.366 \pm 0.019$ 下部 : $1.525 \pm 0.005$	$2.17 \pm 0.20$	$11.23 \pm 0.69$	$129.98 \pm 22.99$

10

【 0 0 7 3 】

【表 7】

20

## DABCO® T-10 レベル : 0.42 PPHP

触 媒	空気流通 (SCFM)	密 度 (lb/scft)	平均引裂 き強さ (lbf)	平均引張り 強さ (psi)	平均破壊 伸び %
DABCO® BLV	上部 : $4.20 \pm 0.01$ 中央 : $3.57 \pm 0.48$ 下部 : $2.66 \pm 0.47$	上部 : $1.308 \pm 0.015$ 中央 : $1.358 \pm 0.025$ 下部 : $1.554 \pm 0.008$	$2.07 \pm 0.10$	$10.22 \pm 0.30$	$117.56 \pm 9.49$
Polycat15®/ EPODIL®748	上部 : $4.62 \pm 0.12$ 中央 : $4.02 \pm 0.23$ 下部 : $2.84 \pm 0.06$	上部 : $1.297 \pm 0.02$ 中央 : $1.371 \pm 0.019$ 下部 : $1.503 \pm 0.001$	$1.97 \pm 0.23$	$10.05 \pm 0.38$	$119.42 \pm 7.64$

30

【 0 0 7 4 】

【表 8】

## DABCO® T-10 レベル : 0.32 PPHP

触 媒	空気流通 (SCFM)	密 度 (lb/scft)	平均引裂 き強さ (lbf)	平均引張り 強さ (psi)	平均破壊 伸び %
DABCO® BLV	上部 : 5.46 ± 0.19 中央 : 5.05 ± 0.01 下部 : 3.73 ± 0.07	上部 : 1.324 ± 0.004 中央 : 1.377 ± 0.017 下部 : 1.545 ± 0.014	2.00 ± 0.19	9.75 ± 0.33	116.94±8.43
Polycat15®/ EPODIL®748	上部 : 6.0 ± 0.05 中央 : 5.64 ± 0.25 下部 : 4.84 ± 0.12	上部 : 1.297 ± 0.002 中央 : 1.296 ± 0.003 下部 : 1.422 ± 0.012	1.95 ± 0.12	10.87 ± 1.02	135.70±23.06

10

## 【 0 0 7 5 】

このように、DABCO(登録商標)BLVおよびPolycat(登録商標)15/EPODIL(登録商標)748によって作られるフォームの物性は、非常に類似している。低い錫レベルで、Polycat(登録商標)15/EPODIL(登録商標)748は、引裂きおよび引張り強さを犠牲にすることなく標準より良い空気流通を伴うフォームを提供するようである。

20

## 【 0 0 7 6 】

本発明の多くの実施態様がここに示されたけれども基本的な構成を変更して、本発明の精神および範囲から逸脱することなく本発明を利用する他の実施態様を提供し得ることは明らかである。全てのかかる修正および変更も、例証として示された特定の実施態様の他に添付の請求の範囲に記載の本発明の範囲内に含まれるものである。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100127926

弁理士 結田 純次

(74)代理人 100105290

弁理士 三輪 昭次

(72)発明者 フワーン・ヘスース・ブルデニウク

アメリカ合衆国ペンシルベニア州18062・マキュンジー・パーリードライブ2664

審査官 守安 智

(56)参考文献 特開平09-176266(JP,A)

特開2001-026628(JP,A)

特開昭60-065014(JP,A)

特開2001-181363(JP,A)

特開昭53-050110(JP,A)

特開2002-371120(JP,A)

特開昭60-055018(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00

C08G 71/00

C08L 75/00