

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-509738

(P2017-509738A)

(43) 公表日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08G 63/66 (2006.01)	C08G 63/66	4 J 0 2 9
C08G 18/00 (2006.01)	C08G 18/00	F 4 J 0 3 4
C08G 18/66 (2006.01)	C08G 18/66	O O 7
C08G 63/685 (2006.01)	C08G 18/00	L
	C08G 18/00	H

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-549432 (P2016-549432)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(86) (22) 出願日	平成27年1月27日 (2015.1.27)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(85) 翻訳文提出日	平成28年10月3日 (2016.10.3)	(72) 発明者	カルシェケ, トビアス ドイツ、4 9 4 1 3 ディンクラーゲ、フ リーダーシュトラーセ 3
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/051569		
(87) 國際公開番号	W02015/121057		
(87) 國際公開日	平成27年8月20日 (2015.8.20)		
(31) 優先権主張番号	14154645.7		
(32) 優先日	平成26年2月11日 (2014.2.11)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン硬質フォーム及びポリイソシアヌレート硬質フォームの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、全て使用される成分の総量に基づいて、10～70モル%のテレフタル酸(TPA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)、テレフタル酸ポリエチレン(PET)、無水フタル酸(PA)、フタル酸及びイソフタル酸からなる群からの少なくとも1種の化合物と、0.1～30モル%の1種以上の脂肪酸及び/又は脂肪酸誘導体と、10～70モル%の2個～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族又は環脂式ジオール又はそのアルコキシレートと、5～70モル%の2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシル化により製造されるポリエーテルポリオールと、0～70モル%のポリエーテルポリオール以外のトリ-又はポリオールとのエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオールに関し、ここでは、前記成分の使用量の合計が100モル%である。さらに、本発明は、イソシアネート成分を本発明のポリエステルポリオール及び他の成分を含むポリオール成分(PK)と反応させる工程を含む硬質ポリウレタン又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法、そのようなポリオール成分、並びに、本発明の方法により得られうる又は得られる硬質ポリウレタン又は硬質ポリイソシアヌレートフォームに関する。また、本発明は、硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造に、本発明のポリエステルポリオール(P1)を使用する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステルポリオール(P 1)であって、全て成分(i)～(v)の総量に基づいて、

(i) 10～70モル%の、テレフタル酸(TPA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)、テレフタル酸ポリエチレン(PET)、無水フタル酸(PA)、フタル酸及びイソフタル酸からなる群からの少なくとも1種の化合物と、

(ii) 0.1～30モル%の1種以上の脂肪酸及び/又は脂肪酸誘導体と、

(iii) 10～70モル%の、2個～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族又は環脂式ジオール又はそのアルコキシレートと、

(iv) 5～70モル%の、2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシル化により製造されるポリエーテルポリオールと、

(v) 0～70モル%の、成分(iv)以外のトリ-又はポリオールと、のエステル化により得られうる又は得られる、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%であることを特徴とするポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 2】

前記成分(i)～(v)が、全て成分(i)～(v)の総量に基づいて、下記の量、

25～40モル%の成分(i)、

8～14モル%の成分(ii)、

25～55モル%の成分(iii)、

12～18モル%の成分(iv)、

0～18モル%の成分(v)、

で使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である、請求項1に記載のポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 3】

前記成分(i)がテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチル(DMT)からなる群から選択される請求項1又は2に記載のポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 4】

前記成分(ii)が、オレイン酸、大豆油、菜種油及び獸脂からなる群から選択される請求項1から3のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 5】

前記成分(iii)が、ジエチレングリコール(DEG)及びモノエチレングリコール(MEG)からなる群から選択される請求項1から4のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 6】

前記成分(iv)が、2を超える官能価を有する芳香族ポリオールのエトキシ化により得られうる又は得られる請求項1から5のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 7】

前記成分(v)が、トリレンジアミン異性体からなる、且つ、2つのアミノ基が隣接位置にある90質量%以上のトリレンジアミン異性体を含む組成物のエトキシ化により得られうる又は得られる請求項1から6のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 8】

前記ポリエステルポリオール(P 1)が、450g/mol～800g/mol範囲の数平均分子量を有する請求項1から7のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)。

【請求項 9】

硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法であって、

10

20

30

40

50

A) 有機ジイソシアネート、変性の有機ジイソシアネート、有機ポリイソシアネート及び変性の有機ポリイソシアネートからなる群から選択された化合物の少なくとも 1 種を含む成分 (A) と、

B) ポリオール成分 (PK) であって、

(b 1 . 1) 少なくとも 1 種の請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール (P1) 、

(b 2) 少なくとも 1 種の難燃剤、

(b 3) 少なくとも 1 種の発泡剤、及び、

(b 4) 少なくとも 1 種の触媒、

を含むポリオール成分 (PK) と、

の反応を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 10】

前記ポリオール成分 (PK) が、下記の化合物、

(b 1 . 2) 前記ポリエステルポリオール (P1) 以外のポリエステルポリオール (P2) の少なくとも 1 種、

(b 1 . 3) ポリエーテロール (P3) 、2つ以上のイソシアネート反応性基を有する化合物、鎖延長剤及び発泡剤からなる群から選択された化合物の少なくとも 1 種、並びに、

(b 5)さらなる補助剤及び / 又は混合剤、

の 1 種以上を含む請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 11】

ポリエステロール (P1) 及び (P2) の合計とポリエーテロール (P3) の使用量の合計との質量比が 0 . 1 以上である請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ポリオール成分 (PK) が、前記ポリエステロール (P1) に加えてさらなるポリエステロール (P2) を含まない請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

(b 1 . 3) の前記ポリエーテルポリオール成分がポリエチレングリコールのみを含み、さらなるポリエーテルポリオールを使用しない請求項 10 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 14】

前記難燃剤成分 (b2) がトリス (2 - クロロプロピル) ホスフェイト (TCP-P) のみを含み、さらなる難燃剤を使用しない請求項 9 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記発泡剤成分 (b5) が化学発泡剤及び物理的発泡剤を含み、前記化学発泡剤が水、蟻酸 - 水の混合物及び蟻酸からなる群から選択され、前記物理的発泡剤が 1 種以上のペンタン異性体からなる請求項 9 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

ポリオール成分 (PK) であって、全てポリオール成分 (PK) の総質量に基づいて、

(b 1 . 1) 50 ~ 90 質量 % の請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール (P1) 、

(b 1 . 2) 0 ~ 20 質量 % の少なくとも 1 種のポリエステルポリオール (P2) 、

(b 1 . 3) 2 ~ 9 質量 % の少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール (P3) 、

(b 2) 5 ~ 30 質量 % の少なくとも 1 種の難燃剤、

(b 3) 1 ~ 30 質量 % の少なくとも 1 種の発泡剤、

(b 4) 0 . 5 ~ 10 質量 % の少なくとも 1 種の触媒、並びに、

(b 5) 0 . 5 ~ 20 質量 % のさらなる補助剤及び混合剤、

を含み、前記質量パーセンテージの合計が 100 質量 % であり、ポリエステロール (P1) 及び (P2) の合計とポリエーテロール (P3) の使用量の合計との質量比が 2 以上であることを特徴とするポリオール成分 (PK) 。

50

【請求項 17】

請求項 9 から 15 のいずれか一項に記載の方法により得られうる又は得られる硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォーム。

【請求項 18】

硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造に、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール (P1) 又は請求項 16 に記載のポリオール成分 (PK) を使用する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、全ては使用される成分の総量に基づき、10～70モル%のテレフタル酸 (TPA)、テレフタル酸ジメチル (DMT)、テレフタル酸ポリエチレン (PET)、無水フタル酸 (PA)、フタル酸及びイソフタル酸からなる群からの少なくとも1種の化合物と、0.1～30モル%の1種以上の脂肪酸及び/又は脂肪酸誘導体と、10～70モル%の2個～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族又は環脂式ジオール又はそのアルコキシレートと、5～70モル%の2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシリ化により製造されるポリエーテルポリオールと、0～70モル%のポリエーテルポリオール以外のトリ-又はポリオールとのエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオールに関し、前記成分の使用量の合計が100モル%である。さらに、本発明は、イソシアネート成分を本発明のポリエステルポリオール及び他の成分を含むポリオール成分 (PK) と反応させる工程を含む硬質ポリウレタン又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法、そのようなポリオール成分、並びに、本発明の方法により得られうる又は得られる硬質ポリウレタン又は硬質ポリイソシアヌレートフォームに関する。また、本発明は、硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造に、本発明のポリエステルポリオール (P1) を使用する方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】**【0002】**

ポリウレタン触媒、架橋剤及び/又は鎖延長剤、発泡剤及び更なる補助剤及び混合剤の存在下で、有機又は変性の有機ジ-又はポリイソシアネートを、2個以上の反応性水素原子を有する比較的高分子量の化合物と、特にアルキレンオキシドの重合からのポリエーテルポリオールと、又はアルコールヒカルボン酸との重縮合からのポリエステルポリオールと反応させることにより硬質ポリウレタンフォームを製造することは、知られており、多くの特許や出版物に記載されている。

【0003】

この明細書において、「ポリエステルポリオール」、「ポリエステロール」、「ポリエステルアルコール」という用語及び「PESOL」という略語は、交換できるものとして使用される。

【0004】

硬質ポリウレタンフォームを製造するための従来のポリエステルポリオールは、芳香族及び/又は脂肪族ヒカルボン酸とアルカンジオール及び/又は-トリオール又はエーテルジオールとの重縮合物である。しかし、ポリエステルのスクラップ (scrap)、特にテレフタル酸ポリエチレン (PET) 及び/又はテレフタル酸ポリブチレン (PBT) のスクラップの処理が可能である。一連処理の全体が、公知であり、このために記載されている。ある処理は、ポリエステルをテレフタル酸のジエステル (例えばテレフタル酸ジメチル) に変換することに基づいて行われる。例えば、D E - A 1 0 0 3 7 1 4 及び U S 5 , 0 5 1 , 5 2 8 には、メタノールの使用及びエステル交換触媒を含むこのようなエステル交換が記載されている。

【0005】

さらに、例えば WO 2010 / 043624 に記載されるように、燃焼挙動 (burning behavior) に関して、テレフタル酸をベースとするエステルがフタル酸をベースとする

エステルより優れていることが知られる。この特性は、硬質ポリウレタン及びポリイソシアヌレートフォームが使用される土木工学において特に重要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】DE-A 100 37 14

【特許文献2】US 5,051,528

【特許文献3】WO 2010/043624

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

しかしながら、前記材料がこれまでより高い要求を満たすことが期待されるので、燃焼に関して硬質TPUフォームの挙動に関する問題は継続的な最適化を必要とする。

【0008】

比較的大量の難燃剤が、得られた硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの特性に影響を及ぼすので、難燃剤の混合は困難である。したがって、本発明の目的は、硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造に好適であり、それと共に製造された硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの燃焼挙動（換言すれば、燃焼に関しての挙動）を向上すると同時に、該硬質フォームの他の特性に悪影響を及ぼさない反応成分を提供することである。

20

【0009】

したがって、先行技術から続き、本発明の目的は、優れた難燃特性及び土木工学への応用に対して優れた範囲の特性を有する硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームを提供することである。

【0010】

さらに、本発明の目的は、硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造に好適であり、それと共に製造された硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの燃焼挙動（換言すれば、燃焼に関しての挙動）を最適化するポリエステルポリオールを提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明により、前記目的は、成分(i)～(v)、

(i) 10～70モル%の、テレフタル酸(TPA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)、テレフタル酸ポリエチレン(PET)、無水フタル酸(PA)、フタル酸及びイソフタル酸からなる群からの少なくとも1種の化合物と、

(ii) 0.1～30モル%の1種以上の脂肪酸及び/又は脂肪酸誘導体と、

(iii) 10～70モル%の、2個～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族又は環脂式ジオール又はそのアルコキシレートと、

(iv) 5～70モル%の、2以上の官能価を有する芳香族出発分子(starter molecules)のアルコキシリ化により製造されるポリエーテルポリオールと、

40

(v) 0～70モル%の、成分(iv)以外のトリ-又はポリオールと、

のエステル化により得られる又は得られるポリエステルポリオール(P1)により達成され、ここでは、全て成分(i)～(v)の総量に基づき、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0012】

また、さらなる態様により、本発明は、

A) 有機ジイソシアネート、変性の有機ジイソシアネート、有機ポリイソシアネート及び変性の有機ポリイソシアネートからなる群から選択された化合物の少なくとも1種を含む成分(A)と、

B) ポリオール成分(PK)であって、

50

- (b1) 少なくとも1種の上記のポリエステルポリオール(P1)、
- (b2) 少なくとも1種の難燃剤、
- (b3) 少なくとも1種の発泡剤、及び、
- (b4) 少なくとも1種の触媒、

を含むポリオール成分(PK)と、

の反応を含む、硬質ポリウレタンフォーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。好ましい実施態様の組み合わせは、本発明の範囲から離れない。特に、これは、好ましい成分を特徴とする本発明の各成分の実施態様に関して適合する。成分において下記の実施態様は、本発明の方法及びそれに従って得られる硬質フォームだけでなく、本発明のポリエステルポリオール及びポリオール成分にも関する。

【0014】

本発明のポリエステルポリオール(P1)は、成分(i)～(v)のエステル化により得られうる又は得られる。驚いたことに、硬質ポリウレタン及びポリイソシアヌレートフォームの製造にポリエステルポリオール(P1)を用いることで、本発明の前記ポリエステルポリオール(P1)又は前記ポリエステルポリオールの製造において成分(i)～(v)の特定の組成物が特に優れた難燃特性を有する物質を生成することは起こる。

【0015】

その中には、成分(i)は、テレフタル酸(TPA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)、テレフタル酸ポリエチレン(PET)、無水フタル酸(PA)、フタル酸及びイソフタル酸からなる群からの少なくとも1種の化合物を含み、10～70モル%の量で使用される。成分(ii)は、1種以上の脂肪酸及び/又は脂肪酸誘導体を含み、0.1～30モル%の量で使用される。成分(iii)は、2個～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族又は環脂式ジオール又はそのアルコキシレートを含み、10～70モル%の量で使用される。本発明のために、成分(iv)は、2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシル化により製造されるポリエーテルポリオールを含み、5～70モル%の量で使用される。最後に、成分(v)は、成分(iv)以外のトリ-又はポリオールを含み、0～70モル%の量で使用される。前記量が全て成分(i)～(v)の総量に基づき、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0016】

この明細書において、「ポリエステルポリオール」及び「ポリエステロール」という用語、並びに、「ポリエーテルポリオール」及び「ポリエーテロール」という用語は、交換できるように使用される。

【0017】

本発明により、成分(i)～(v)の総量に基づいて、成分(i)が10～70モル%の量で使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。成分(i)の使用量は、成分(i)～(v)の総量に基づいて、好ましくは15～65モル%、より好ましくは18～60モル%、さらに好ましくは20～50モル%、最も好ましくは25～40モル%であり、ここでは、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0018】

本発明により、成分(i)～(v)の総量に基づいて、成分(ii)が0.1～30モル%の量で使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。成分(ii)の使用量は、成分(i)～(v)の総量に基づいて、好ましくは0.5～30モル%、より好ましくは1～25モル%、さらに好ましくは2～20モル%、より好ましくは3～14モル%、最も好ましくは8～14モル%であり、ここでは、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0019】

10

20

30

40

50

本発明により、成分(i)～(v)の総量に基づいて、成分(i i i)が10～70モル%の量で使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。成分(i i i)の使用量は、成分(i)～(v)の総量に基づいて、好ましくは20～60モル%、より好ましくは25～55モル%であり、ここでは、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0020】

本発明により、成分(i)～(v)の総量に基づいて、成分(i v)が5～70モル%の量で使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。成分(i v)の使用量は、成分(i)～(v)の総量に基づいて、好ましくは5～60モル%、より好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは10～35モル%、より好ましくは12～30モル%、最も好ましくは12～18モル%であり、ここでは、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。10

【0021】

本発明により、成分(i)～(v)の総量に基づいて、成分(v)が0～70モル%の量で使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。成分(v)を使用する場合、成分(v)の使用量は、成分(i)～(v)の総量に基づいて、好ましくは5～60モル%、より好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは10～35モル%、より好ましくは12～30モル%、最も好ましくは12～18モル%であり、ここでは、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。また、本発明により、成分(v)が0モル%の量で使用されることも可能である。代替実施形態において、成分(i)～(v)の総量に基づいて、成分(v)が0～18モル%の量で使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。20

【0022】

したがって、他の実施態様において、本発明は、下記の成分(i)～(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P1)も提供し、ここでは、成分(i)～(v)が、成分(i)～(v)の総量に基づいて、下記の量で、

25～40モル%の量の成分(i)、
8～14モル%の量の成分(i i)、
25～55モル%の量の成分(i i i)、
12～18モル%の量の成分(i v)、及び、
0～18モル%の量の成分(v)、30

使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0023】

さらに、他の実施態様において、本発明は、下記の成分(i)～(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P1)も提供し、ここでは、成分(i)～(v)が、成分(i)～(v)の総量に基づいて、下記の量で、

25～40モル%の量の成分(i)、
8～14モル%の量の成分(i i)、
25～55モル%の量の成分(i i i)、
12～18モル%の量の成分(i v)、及び、40

0モル%の量の成分(v)、

使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0024】

代替実施形態において、本発明は、下記の成分(i)～(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P1)も提供し、ここでは、成分(i)～(v)が、成分(i)～(v)の総量に基づいて、下記の量で、

25～40モル%の量の成分(i)、
8～14モル%の量の成分(i i)、
25～55モル%の量の成分(i i i)、
12～18モル%の量の成分(i v)、及び、50

12～18モル%の量の成分(v)、

使用され、成分(i)～(v)の使用量の合計が100モル%である。

【0025】

本発明により、成分(i)は、テレフタル酸(TPA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)、テレフタル酸ポリエチレン(PET)、無水フタル酸(PA)、フタル酸及びイソフタル酸からなる群からの少なくとも1種の化合物である。好ましくは、成分(i)は、テレフタル酸(TPA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)、テレフタル酸ポリエチレン(PET)、無水フタル酸(PA)及びフタル酸からなる、より好ましくは、テレフタル酸(TPA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)及びテレフタル酸ポリエチレン(PET)からなる群からの少なくとも1種の化合物を含む。より好ましくは、成分(i)はテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチル(DMT)からなる群からの少なくとも1種の化合物を含む。最も好ましくは、成分(i)はテレフタル酸からなる。

10

【0026】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の成分(i)～(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P1)も提供し、ここでは、成分(i)がテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチル(DMT)からなる群から選択される。

【0027】

本発明により、成分(ii)は1種以上の脂肪酸及び/又は脂肪酸誘導体である。本発明の一実施態様において、成分(ii)の脂肪酸又は脂肪酸誘導体は、ヒマシ油、ポリヒドロキシ脂肪酸、リシノール酸、ヒドロキシル変性オイル、ブドウ種子油、ブラッククミン油、パンプキンカーネル油、ボラージオイル、大豆油、小麦胚芽油、菜種油、ヒマワリ種子油、ピーナッツ油、杏仁油、ピスタチオ油、アーモンド油、オリーブ油、マカデミアナッツ油、アボカド油、シーバックソーン油、ゴマ油、大麻油、ヘーゼルナッツ油、月見草油、ワイルドローズオイル、シスルオイル(thistle oil)、くるみ油、動物性油脂(例えば、牛脂(beef dripping))、脂肪酸、ヒドロキシル変性脂肪酸、並びに、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、バクセン酸、ペトロセリン酸、ガドレン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、-リノレン酸、-リノレン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、ティムノドン酸、クルバノドン酸及びセルボン酸をベースとする脂肪酸エステルからなる群から選択される。

20

【0028】

本発明の1つの好ましい実施態様において、脂肪酸又は脂肪酸誘導体(ii)は、オレイン酸、大豆油、菜種油又は動物性油脂、より好ましくはオレイン酸、大豆油、菜種油又は牛脂、最も好ましくはオレイン酸からなる群から選択される。

30

【0029】

ポリウレタンフォームの製造において、脂肪酸又は脂肪酸誘導体の混入は、特に、発泡剤の溶解性を向上する。

【0030】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の成分(i)～(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P1)も提供し、ここでは、成分(ii)がオレイン酸、大豆油、菜種油又は動物性油脂からなる群から選択される。

40

【0031】

本発明により、成分(iii)は、2個～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族又は環脂式ジオール又はそのアルコキシレートを含む。好ましくは、脂肪族又は環脂式ジオールは、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、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール及びアルコキシレート、好ましくは同様のエトキシレートからなる群から選択される。より好ましくは、脂肪族ジオールは、ポリエチレングリコール(PEG)、ジエチレングリコール(DEG)及びモノエチレングリコール(MEG)からなる、より好ま

50

しくはジエチレングリコール(D E G)及びモノエチレングリコール(M E G)からなる、特にジエチレングリコール(D E G)からなる群から選択される。

【 0 0 3 2 】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の成分(i)～(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P 1)も提供し、ここでは、成分(i i i)がジエチレングリコール(D E G)及びモノエチレングリコール(M E G)からなる群から選択される。

【 0 0 3 3 】

本発明により、成分(i v)は、2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシリ化により製造されるポリエーテルポリオールである。これらの芳香族出発分子の例は、例えば、芳香族ジ-及びポリカルボン酸(例えは、テレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸)、ビスフェノールA、アニリン及びそれらの誘導体、任意のジフェニルメタンジアミン異性体(M D A)、高分子M D A(p M D A)、並びに、任意のトリレンジアミン異性体(T D A)を含む。好ましくは、芳香族カルボン酸が出発分子として使用されない。より好ましくは、出発分子は、ビスフェノールA、アニリン及びそれらの誘導体、M D A、p M D A、並びに、T D Aからなる、より好ましくはビスフェノールA、M D A、p M D A及びT D Aからなる、さらにより好ましくはM D A及びT D Aからなる、最も好ましくはT D Aからなる群から選択される。

10

【 0 0 3 4 】

特に好ましくは、50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上の、2つの互いに関連するアミノ基の隣接位置(vicinal position)を有する異性体を含むトリレンジアミン(T D A)異性体混合物を使用することである。

20

【 0 0 3 5 】

好ましくは、2を超える官能価を有し、3以上の官能価を有する芳香族ポリオールのアルコキシリ化により製造されるポリエーテルポリオール(i v)を使用する。

【 0 0 3 6 】

一般的には、前記ポリエーテルポリオール(i v)は、2を超える官能価を有する。その官能価は、好ましくは2.7以上、より好ましくは2.9以上、最も好ましくは3.5以上である。一般的には、該官能価は、6以下、好ましくは5以下、より好ましくは4以下である。

30

【 0 0 3 7 】

特に好ましい実施態様において、前記ポリエーテルポリオール(i v)がエチレンオキシドとのアルコキシリ化により得られうる又は得られる。これらの化合物の使用が優れた難燃特性を備える硬質ポリウレタン及び/又はポリイソシアヌレートフォームをもたらすことが発現された。

【 0 0 3 8 】

本発明の一実施態様において、前記ポリエーテルポリオール(i v)は、2を超える官能価を有する芳香族をエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド(好ましくはエチレンオキシド)と反応させることにより得られる。

40

【 0 0 3 9 】

本発明の特に好ましい実施態様において、成分(i v)は、アルコキシリ化触媒、例えは、アルカリ金属水酸化物、例えは水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム(K O H)、又はアルカリ金属アルコキシド、例えはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド若しくはカリウムイソプロポキシド、又はアミン類アルコキシリ化触媒、例えはジエチルエタノールアミン(D M E O A)、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、並びに、それらの混合物の存在下で、少なくとも1種の芳香族出発分子を使用して、プロピレンオキシド又はエチレンオキシド(好ましくはエチレンオキシド)のアニオニ重合により製造される。ここで、好ましいアルコキシリ化触媒はK O H及びアミン類アルコキシリ化触媒である。アルコキシリ化触媒としてのK O Hの使用は、最初に中和され

50

るべきポリエーテル、及び、該ポリエーテルがエステル化中の成分(i v)として使用できる前に分離されるべき合成カリウム塩を必要とするので、好ましくはアミン類アルコキシリ化触媒を使用する。好ましいアミン類アルコキシリ化触媒は、ジエチルエタノールアミン(D M E O A)、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、並びに、それらの混合物からなる群から選択され、より好ましくはイミダゾールである。

【 0 0 4 0 】

2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシリ化により製造されるポリエーテルポリオール(i v)のOH価は、好ましくは100以上、より好ましくは200以上、さらに好ましくは300以上、さらにより好ましくは400以上、最も好ましくは500mg KOH / g以上である。

10

【 0 0 4 1 】

さらに、2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシリ化により製造されるポリエーテルポリオール(i v)のOH価は、好ましくは1800以下、より好ましくは1200以下、さらに好ましくは1000以下、さらにより好ましくは800以下、さらにより好ましくは700以下、最も好ましくは600mg KOH / g以下である。

【 0 0 4 2 】

本発明の特に好ましい実施態様において、ポリエーテルポリオール(i v)はエチレンオキシドとトリレンジアミン(T D A)との反応生成物を含み、前記ポリエーテルポリオールのOH価は400~800mg KOH / gの範囲、好ましくは500~600mg KOH / gの範囲であり、イミダゾールはアルコキシリ化触媒として使用される。

20

【 0 0 4 3 】

したがって、他の実施態様において、本発明は、下記の成分(i)~(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P 1)も提供し、ここでは、成分(i v)が、2を超える官能価を有する芳香族ポリオールのエトキシリ化により得られうる又は得られる。

【 0 0 4 4 】

したがって、他の実施態様において、本発明は、下記の成分(i)~(v)のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール(P 1)も提供し、ここでは、成分(i v)が、トリレンジアミン異性体からなり、90質量%以上の2つのアミノ基のための隣接位置(vicinal position)を有するトリレンジアミン異性体を含む組成物のエトキシリ化により得られうる又は得られる。

30

【 0 0 4 5 】

本発明により、成分(i v)以外のトリ-又はポリオールは成分(v)として使用される。好ましくは、成分(i v)と異なる前記トリ-又はポリオール(v)は、3以上の官能価を有するポリオール及び/又はそれらのアルコキシレート(好ましくはエトキシレート)からなる群から選択される。エチレンオキシドの使用は、燃焼の場合の優れた特性を有する硬質フォームをもたらす。

【 0 0 4 6 】

3以上の官能価を有するポリオールの特に好適な例は、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトール、スクロース、ポリグリセロール及びそれらのアルコキシレートである。

40

【 0 0 4 7 】

本発明において、ポリオール(v)は、好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール及びそれらのアルコキシレート、より好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパン及びそれらのアルコキシレート、さらに好ましくはグリセロール及びそれらのアルコキシレート、さらにより好ましくはグリセロールアルコキシレート、最も好ましくはグリセロールエトキシレートからなる群から選択される。

【 0 0 4 8 】

本発明の特に好ましい実施態様において、成分(v)は、アルコキシリ化触媒、例えば、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム、又はアルカ

50

リ金属アルコキシド、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド若しくはカリウムイソプロポキシド、又はアミン類アルコキシリ化触媒、例えばジエチルエタノールアミン(DMEA)、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、並びに、それらの混合物の存在下で、少なくとも1種の出発分子を使用して、プロピレンオキシド又はエチレンオキシド(好ましくはエチレンオキシド)のアニオン重合により製造される。ここで、好ましいアルコキシリ化触媒はKOH及びアミン類アルコキシリ化触媒である。アルコキシリ化触媒としてのKOHの使用は、最初に中和されるべきポリエーテル、及び、該ポリエーテルがエステル化中の成分(v)として使用できる前に分離されるべき合成カリウム塩を必要とするので、好ましくはアミン類アルコキシリ化触媒を使用する。好ましいアミン類アルコキシリ化触媒は、ジエチルエタノールアミン(DMEA)、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、並びに、それらの混合物からなる群から選択され、より好ましくはイミダゾールである。

10

【0049】

トリ-又はポリオール(v)のOH価は、好ましくは150~1250mg KOH/gの範囲、より好ましくは300~950mg KOH/gの範囲、最も好ましくは500~800mg KOH/gの範囲である。

20

【0050】

本発明のために、成分(i v)の製造に使用された芳香族出発分子の平均官能価が3未満、好ましくは2.8未満、より好ましくは2.6未満、皿により好ましくは2.4未満、最も好ましくは2.2未満である場合、好ましくはポリエーテルを使用する。

20

【0051】

好ましくは、成分(i v)及び(v)は、本発明により得られるポリエステルポリオール(P1)の1kg当たり、3以上の官能価を有する成分(i v)及び(v)の200mmol以上、好ましくは400mmol以上、より好ましくは600mmol以上、さらにより好ましくは800mmol以上、最も好ましくは1000mmol以上を使用するような量で使用される。

【0052】

好ましくは、本発明は、3以上の官能価を有する芳香族ポリオールのアルコキシリ化生成物を、成分(v)でなく成分(i v)として利用する。好ましくは、成分(i v)の製造に使用された芳香族ポリオールはMDA又はTDAであり、好ましくはTDAである。

30

【0053】

本発明により、ポリウレタンを製造するためのより高いレベルの架橋密度、及びポリウレタンフォームの部品に優れた機械的特性をもたらすポリエステルポリオール(P1)の数平均官能価は、好ましくは2以上、より好ましくは2を超え、さらにより好ましくは2.2を超え、最も好ましくは2.3を超える。

【0054】

ポリエステルポリオール(P1)は、触媒がない場合に、又はエステル化触媒の存在下で、有利には窒素などの不活性ガスの雰囲気の中で、150~280、好ましくは180~260の融液温度で、任意に有利的には10以下、好ましくは2以下の所望の酸価で、減圧で、成分(i)~(v)を重縮合させることにより得られる。一実施態様において、エステル化混合物は、上述した温度で、80~20、好ましくは40~20の酸価で、大気圧で、その後に500ミリバール未満、好ましくは40~400ミリバールの圧力下で、重縮合される。有用なエステル化触媒は、例えば、金属、金属酸化物又は金属塩の形態での鉄、カドミウム、コバルト、鉛、亜鉛、アンチモン、マグネシウム、チタン及びスズ触媒を含む。しかしながら、重縮合反応は、例えはベンゼン、トルエン、キシレン又はクロロベンゼンなどの希釈及び/又は添加溶剤物質を存在する液相で行われて、共沸蒸留により縮合の水を除去する。

40

【0055】

有利には、有機ポリカルボン酸及び/又はポリカルボン酸誘導体及び多価アルコールを重縮合させてポリエステルポリオール(P1)を製造するモル比は、1:1~2.2の範

50

囲、好ましくは 1 : 1 . 0 5 ~ 2 . 1 の範囲、より好ましくは 1 . 1 : 1 ~ 2 . 0 の範囲である。

【 0 0 5 6 】

一般的には、本発明のポリエステルポリオール (P 1) の数平均分子量は、 3 0 0 g / mol ~ 3 0 0 0 g / mol の範囲、好ましくは 4 0 0 g / mol ~ 1 0 0 0 g / mol の範囲、より好ましくは 4 5 0 g / mol ~ 8 0 0 g / mol の範囲である。

【 0 0 5 7 】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の成分 (i) ~ (v) のエステル化により得られうる又は得られるポリエステルポリオール (P 1) も提供し、ここでは、前記ポリエステルポリオール (P 1) が 4 5 0 g / mol ~ 8 0 0 g / mol の範囲の数平均分子量を有する。
10

【 0 0 5 8 】

本発明のポリエステルポリオール (P 1) は、ポリウレタン及び / 又はポリイソシアヌレート、特に硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造に非常に有用である。原則として、ポリウレタンの製造は先行技術から公知である。典型的には、それは、触媒及び発泡剤の存在下でイソシアネート成分とポリオール成分との反応を含む。

【 0 0 5 9 】

本発明のポリエステルポリオール (P 1) のポリオール成分への使用は、優れた燃焼挙動のポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームをもたらす。

【 0 0 6 0 】

本発明に従って硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、本発明の上述したポリエステルポリオール (P 1) に加えて、従来の反応成分を利用する。

【 0 0 6 1 】

また、他の態様において、本発明は、

A) 有機ジイソシアネート、変性の有機ジイソシアネート、有機ポリイソシアネート及び変性の有機ポリイソシアネートからなる群から選択された化合物の少なくとも 1 種を含む成分 (A) と、

B) ポリオール成分 (P K) であって、

(b 1 . 1) 少なくとも 1 種の上記のポリエステルポリオール (P 1) 、

(b 2) 少なくとも 1 種の難燃剤、

(b 3) 少なくとも 1 種の発泡剤、及び、

(b 4) 少なくとも 1 種の触媒、

を含むポリオール成分 (P K) と、

の反応を含む、硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法を提供する。

【 0 0 6 2 】

本発明により、前記ポリオール成分 (P K) は、少なくとも 1 種のポリエステルポリオール (P 1) を含み、更なるイソシアネート反応性化合物、特に更なるポリエステルポリオール又はポリエーテルポリオールを含んでもよい。

【 0 0 6 3 】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上述したような硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法を提供し、ここでは、前記ポリオール成分 (P K) が、下記化合物、

(b 1 . 2) 前記ポリエステルポリオール (P 1) 以外のポリエステルポリオール (P 2) の少なくとも 1 種、

(b 1 . 3) ポリエーテロール (P 3) 、 2 つ以上のイソシアネート反応性基を有する化合物、鎖延長剤及び発泡剤からなる群から選択された化合物の少なくとも 1 種、並びに、

(b 5) さらなる補助剤及び / 又は混合剤、
の 1 種以上を含む。

10

20

30

40

50

【0064】

本発明により、成分(A)は、有機ジイソシアネート、変性の有機ジイソシアネート、有機ポリイソシアネート及び変性の有機ポリイソシアネートからなる群から選択された化合物の少なくとも1種を含む。

【0065】

本発明の範囲内にあるポリイソシアネートは、1分子当たり2つ以上の反応性イソシアネート基を含む、換言すれば、官能価が2を超える任意の有機化合物である。本発明の範囲内にあるジイソシアネートは、1分子当たり2つの反応性イソシアネート基を含む、換言すれば、2の官能価を有する任意の有機化合物である。

【0066】

成分(A)の有機又は変性の有機ジ-又はポリイソシアネートは、公知の脂肪族、環脂式及び芳香脂肪族イソシアネート、好ましくは芳香族多官能価イソシアネートを含む。この種の多官能価イソシアネートは、公知であり、公知の方法により得られる。特に、多官能価イソシアネートは混合物としても有用であるので、この場合に成分(A)は様々な多官能価イソシアネートを含む。成分(A)に好適である多官能価イソシアネートは、1分子当たり2つ(ジイソシアネート)又は2つ以上(ポリイソシアネート)のイソシアネート基を有する。

【0067】

特に、下記が好適である：アルキレン部分に4個～12個の炭素原子を有するアルキレンジイソシアネート、例えば、1,12-ドデカンジイソシアネート、2-エチルテトラメチレン1,4-ジイソシアネート、2-メチルペントメチレン1,5-ジイソシアネート、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート及び好ましくはヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート；環脂式ジイソシアネート、例えばシクロヘキサン1,3-及び1,4-ジイソシアネート及びこれらの異性体の任意の所望の混合物、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、2,4-及び2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート及び相応の異性体混合物、4,4'--,2,2'-及び2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び相応の異性体混合物、好ましくは、芳香族ポリイソシアネート、例えば2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネート及び相応の異性体混合物、4,4'--,2,4'-及び2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び相応の異性体混合物、4,4'-及び2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、4,4'--,2,4'-及び2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(粗MDI)との混合物、並びに、粗MDIとトリレンジイソシアネートとの混合物。

【0068】

特に、2,2'--,2,4'-及び/又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、3,3'-ジメチル-ビフェニルジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタンジイソシアネート及び/又はp-フェニレンジイソシアネート(PPDI)、トリ-、テトラ-、ヘキサ-、ヘプタ-及び/又はオクタメチレンジイソシアネート、2-メチルペントメチレン1,5-ジイソシアネート、2-エチルブチレン1,4-ジイソシアネート、ペントメチレン1,5-ジイソシアネート、ブチレン1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1,4-及び/又は1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(HXDI)、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-メチル-2,4-及び/又は2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、並びに、4,4'--,2,4'-及び2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが好適である。

【0069】

また、変性のポリイソシアネート、換言すれば、有機ポリイソシアネートと1分子当た

10

20

30

40

50

り 2 つ以上の反応性イソシアネート基を有する化合物との反応生成物がしばしば使用される。エステル、尿素、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、イソシアネート、ウレトジオン、カルバメート及び / 又はウレタン基を含むポリイソシアネートが特に記載されている。

【 0 0 7 0 】

本発明の範囲内にポリイソシアネートとしての使用のために特に好ましくは：

a) トリレンジイソシアネート (T D I) 、特に 2 , 4 - T D I 若しくは 2 , 6 - T D I 又は 2 , 4 - T D I と 2 , 6 - T D I との混合物をベースとする多官能価イソシアネート、

b) ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) 、特に 2 , 2 ' - M D I 、 2 , 4 ' - M D I 、 4 , 4 ' - M D I 、ポリフェニルポリメチレンイソシアネートとして知られるオリゴマー M D I 、 2 種又は 3 種の上記のジフェニルメタンジイソシアネート、 M D I を製造するときに生成する粗 M D I 、又は M D I の少なくとも 1 種のオリゴマーと少なくとも 1 種の上記の低分子量 M D I 誘導体との混合物、並びに、10

c) 実施態様 a) としての芳香族イソシアネートの少なくとも 1 種と実施態様 b) としての芳香族イソシアネートの少なくとも 1 種との混合物、
である。

【 0 0 7 1 】

本発明の範囲内に、高分子ジフェニルメタンジイソシアネートが、ポリイソシアネートとしての使用に対して特に好ましい。高分子ジフェニルメタンジイソシアネート (以下、高分子 M D I と称される) は、二核 M D I と、ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) のオリゴマー縮合及びその誘導体との混合物を含む。好ましくは、ポリイソシアネートは、単量体の芳香族ジイソシアネートと高分子 M D I との混合物から製造されてもよい。20

【 0 0 7 2 】

二核 M D I 以外の高分子 M D I は、 2 以上、特に 3 又は 4 又は 5 の官能価を有する M D I の多核縮合生成物の 1 種以上を含む。高分子 M D I は、公知であり、しばしばポリフェニルポリメチレンイソシアネート又はオリゴマー M D I とも称される。典型的には、高分子 M D I は、異なる官能価を有し M D I をベースとするイソシアネートの混合物から構成される。典型的には、高分子 M D I は、単量体 M D I との混合物で使用される。30

【 0 0 7 3 】

高分子 M D I を含むポリイソシアネートの (平均) 官能価は、約 2 . 2 ~ 約 5 の範囲、特に 2 . 3 ~ 4 の範囲、特に 2 . 4 ~ 3 . 5 の範囲で変化してもよい。特に、異なる官能価を有し M D I をベースとする多官能価イソシアネートの混合物である M D I の製造中で中間体として得られる粗 M D I である。

【 0 0 7 4 】

多官能価イソシアネート又は M D I をベースとする 2 種以上の多官能価イソシアネートは、公知であり、例えば L u p r a n a t (登録商標) の商品名で B A S F ポリウレタン G m b H から入手できる。

【 0 0 7 5 】

成分 (A) の官能価は、好ましくは 2 以上、特に 2 . 2 以上、より好ましくは 2 . 4 以上である。成分 (A) の官能価は、好ましくは 2 . 2 ~ 4 、より好ましくは 2 . 4 ~ 3 である。40

【 0 0 7 6 】

成分 (A) のイソシアネート基の含有量は、好ましくは 5 ~ 1 0 m m o l / g 、特に 6 ~ 9 m m o l / g 、より好ましくは 7 ~ 8 . 5 m m o l / g である。当業者は、 m m o l / g でのイソシアネート基の含有量といわゆる g / 当量での等価質量 (equivalence weight) との相互関係を知っている。 m m o l / g でのイソシアネート基の含有量は、 A S T M D - 5 1 5 5 - 9 6 A に記載されているように、質量 % での含有量に由来する。

【 0 0 7 7 】

50

20

30

40

50

1つの特に好ましい実施態様において、成分(A)は、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-ジイソシアネート及びオリゴマージフェニルメタンジイソシアネートから選択された少なくとも1種の多官能価イソシアネートからなる。この好ましい実施態様において、より好ましくは、成分(A)は、オリゴマージフェニルメタンジイソシアネートを含み、2.4以上の官能価を有する。

【0078】

使用された成分(A)の粘度は広い範囲内で変化できる。成分(A)の粘度は、好ましくは100~3000mPa*s、より好ましくは200~2500mPa*sである。

10

【0079】

本発明のポリエステル(P1)に加えて、ポリオール成分(PK)は、イソシアネート反応性基を有する化合物、例えばポリエステロール又はポリエーテロールなどのOH官能性化合物を含んでもよい。好ましくは、前記ポリオール成分は、成分(b1.2)としてポリエステルポリオール(P1)以外の少なくとも1種のポリエステルポリオール(P2)、及び/又は成分(b1.3)として、ポリエーテロール、2つ以上のイソシアネート反応性基を有する化合物、鎖延長剤及び架橋剤からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含む。

【0080】

さらに、ポリオール成分(PK)は、成分(b5)としての更なる補助剤及び/又は混合剤を含んでもよい。

20

【0081】

好適なポリエステルポリオール(P2)は、ポリエステルポリオール(P1)と異なり、且つ、例えば、2個~12個の炭素原子を有する有機ジカルボン酸、好ましくはその芳香族のもの、又は芳香族及び脂肪族のジカルボン酸及び多価アルコールの混合物、好ましくは2個~12個の炭素原子、好ましくは2個~6個の炭素原子を有するジオールから得られる。

【0082】

有用なジカルボン酸は、特に、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸を含む。同様に、これらのジカルボン酸の誘導体、例えばテレフタル酸ジメチルを使用することが可能である。ジカルボン酸は、単独だけでなく、混合物でも使用することが可能である。また、遊離ジカルボン酸の代わりに、対応するジカルボン酸誘導体、例えば1個~4個の炭素原子を有するアルコールのジカルボン酸エステルの使用も可能である。好ましくは、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を、単独で又は混合物として使用する。好ましくは、使用された脂肪族ジカルボン酸は、例えば20~35:35から50:20~32質量部の比のコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸、特にアジピン酸のジカルボン酸混合物である。ジ-及び多価アルコール、特にジオールの例は、エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリトールである。好ましくは、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-ヘキサンジオール、又はそれらの2種以上の混合物、特に1,4-ブタンジオールと、1,5-ペンタンジオールと、1,6-ヘキサンジオールとの混合物を使用することである。さらに、ラクトン(例えば、-カプロラクトン)又はカルボン酸(例えば、-ヒドロキシカプロン酸)から生成したポリエステルポリオールの使用が可能である。

30

【0083】

さらなるポリエステルポリオール(P2)を製造するため、バイオ出発物質及び/又はその誘導体、例えば、ヒマシ油、ポリヒドロキシ脂肪酸、リシノール酸、ヒドロキシ変性

40

50

油、ブドウ種子油、ブラックカラウェー油、カボチャカーネル油、ルリジサ種子油、大豆油、小麦胚芽油、菜種油、ヒマワリ種子油、ピーナッツ油、杏仁油、ピスタチオ油、アーモンド油、オリーブ油、マカダミアナッツ油、アボカド油、シーバックソーン油、ゴマ油、ヘーゼルナッツ油、月見草油、野バラ油、アザミ油、クルミ油、脂肪酸、ヒドロキシリ変性オイル、並びに、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、バクセン酸、ペトロセリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、-リノレン酸、-リノレン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、ティムノドン酸、イワシ酸及びセルボン酸をベースとする脂肪酸エステルも考慮される。

【0084】

一般的には、ポリエステルポリオール（P1）とポリエステルポリオール（P2）との質量比は、0.1以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上、最も好ましくは2以上である。 10

【0085】

1つの特に好ましい実施態様は、任意の更なるポリエステルポリオール（P2）を使用しない。

【0086】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法も提供し、ここでは、前記ポリオール成分（PK）が、前記ポリエステルポリオール（P1）以外の更なるポリエステルポリオール（P2）を含まない。 20

【0087】

さらに、ポリオール成分（PK）は、ポリエーテロール（P3）、2個以上のイソシアネート反応性基を有する化合物、鎖延長剤及び架橋剤からなる群から選択された成分（b1.3）としての少なくとも1種の化合物を含む。

【0088】

ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造に有用なポリエーテロール、2個以上のイソシアネート反応性基を有する他の化合物、鎖延長剤及び架橋剤は、当業者に公知である。

【0089】

好ましくは、少なくとも1種のポリエーテルポリオール（P3）を成分（b1.3）として使用することである。ポリエーテロール（P3）は、既知の方法により、例えば、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム）、アルカリ金属アルコキシド（例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド又はカリウムイソプロポキシド）、又はアミン類アルコキシル触媒（例えば、ジメチルエタノールアミン（DMEA）、イミダゾール及び/又はイミダゾール誘導体）を用いて、2個～8個、好ましくは2個～6個の反応性水素原子を含む出発分子の少なくとも1つを使用することによって、2個～4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドの1種以上をアニオン重合することにより、又は、ルイス酸（例えば、五塩化アンチモン、三弗化硼素エーテラート又はフラー土）を用いてカチオン重合することにより、得られる。 30

【0090】

好適なアルキレンオキシドは、例えば、テトラヒドロフラン、1,3-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、並びに、好ましくはエチレンオキシド及び1,2-プロピレンオキシドを含む。アルキレンオキシドは、単独で、交互的連続で、又は混合物として使用される。好ましいアルキレンオキシドはプロピレンオキシド及びエチレンオキシドであり、エチレンオキシドは特に好ましい。

【0091】

有用な出発分子は、例えば、水、有機ジカルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸及びテレフタル酸）、アルキル部分に1個～4個の炭素原子を有する、脂肪族及び芳香族の、任意にN-モノ-、N,N-及びN,N'-ジアルキルに置換されたジアミ

10

20

30

40

50

ン（例えば、任意にモノ- 及びジアルキルに置換されたエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、1，3- プロピレンジアミン、1，3- ブチレンジアミン、1，4- ブチレンジアミン、1，2- 、1，3- 、1，4- 、1，5- 及び1，6- ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、2，3- 、2，4- 及び2，6- トリアレンジアミン、並びに、4，4'- 、2，4'- 及び2，2'- ジアミノジフェニルメタン）を含む。上述したジプライマリーアミンは特に好ましい、エチレンジアミンは実施例である。

【0092】

さらに、有用な出発分子は、アルカノールアミン（例えば、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン及びN-エチルエタノールアミン）、ジアルカノールアミン（例えば、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン及びN-エチルジエタノールアミン）、トリアルカノールアミン（例えば、トリエタノールアミン）、及びアンモニアを含む。

10

【0093】

好ましくは、ジ- 又は多価アルコール、例えば、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、ジエチレングリコール（D E G）、ジブロピレングリコール、1，4- ブタンジオール、1，6- ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトール及びスクロースを使用することである。

20

【0094】

ポリエーテルポリオール（P 3）は、好ましくはポリオキシプロピレンポリオール及びポリオキシエチレンポリオール、より好ましくはポリオキシプロピレンポリオールであり、好ましくは2～6、より好ましくは2～4、さらにより好ましくは2～3、特に2の官能価、及び、150 g / mol ~ 3000 g / mol、好ましくは200 g / mol ~ 2000 g / mol、より好ましくは250 g / mol ~ 1000 g / molの数平均分子量を有する。

【0095】

また、本発明のため、2つ以上のポリエーテルポリオール（P 3）も有用である。

【0096】

本発明の1つ好ましい実施態様は、アルコキシリ化ジオール、好ましくはエトキシリ化ジオール（例えば、エトキシリ化エチレングリコール）を、より好ましくはポリエチレングルコールを含むポリエーテルポリオール（P 3）として使用する。

30

【0097】

本発明の1つの特別の実施態様において、成分（b 1 . 3）は、ポリエーテルポリオール（P 3）だけ、好ましくはポリエチレングリコールだけ、好ましくは250 g / mol ~ 1000 g / molの数平均分子量を有するポリエチレングリコールからなる。

【0098】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法も提供し、ここでは、成分（b 1 . 3）の前記ポリエーテルポリオールがポリエチレングリコールだけを含み、更なるポリエーテルポリオールを使用しない。

40

【0099】

一般的には、ポリエーテルポリオール（P 3）の割合は、ポリオール成分（P K）の合計に基づいて、0～11質量%、好ましくは2～9質量%、より好ましくは4～8質量%の範囲である。

【0100】

一般的には、ポリエステロール（P 1）及び（P 2）の合計とポリエーテロール（P 3）の合計との質量比は、0 . 1以上、例えば1を超える、好ましくは2を超える、より好ましくは5を超える、さらにより好ましくは10を超える、最も好ましくは12を超える。

【0101】

50

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法も提供し、ここでは、ポリエステロール（P1）及び（P2）の合計とポリエーテロール（P3）の合計との質量比が0.1以上である。

【0102】

さらに、一般的には、ポリエステロール（P1）及び（P2）の合計とポリエーテロール（P3）の合計使用量との質量比は、80未満、好ましくは40未満、より好ましくは30未満、さらに好ましくは20未満、さらにより好ましくは16未満、最も好ましくは13未満である。

【0103】

本発明により、ポリオール成分（PK）は少なくとも1種の難燃剤（b2）を含む。一般的には、従来の難燃剤が難燃剤（b2）として使用される。好適な難燃剤は、例えば、臭素化エステル、臭素化エーテル（Ix01）、又は臭素化アルコール、例えばジブロモネオペンチルアルコール、トリブロモネオペンチルアルコール及びPHT-4-ジオール、並びに、塩素化リン酸塩、例えばトリス（2-クロロエチル）ホスフェイト、トリス（2-クロロプロピル）ホスフェイト（TCP-P）、トリス（1,3-ジクロロプロピル）ホスフェイト、リン酸トリクレジル、トリス（2,3-ジブロモプロピル）ホスフェイト、テトラキス（2-クロロエチル）エチレンジホスフェイト、ジメチルメタンホスホネート、ジエチルジエタノールアミノメチルホスホネート、並びに、市販のハロゲン化難燃ポリオールを含む。さらなるリン酸塩又はホスホン酸塩として、ジエチルエタンホスホネート（DEEP）、トリエチルホスフェイト（TEP）、ジメチルプロピルホスホネート（DMP-P）又はジフェニルクレジルホスフェイト（DPK）を液体難燃剤として使用してもよい。

10

20

30

【0104】

上述した難燃剤に加えて、本発明は、有機又は無機難燃剤、例えば、赤リン、赤リンを含有する製剤、酸化アルミニウム水和物、三酸化アンチモン、酸化ヒ素、ポリリン酸アンモニウム、硫酸カルシウム、膨張性黒鉛、又はシアヌル酸誘導体、例えばメラミン、又は、例えばポリリン酸アンモニウム、メラミン、任意にトウモロコシでんぶん又はポリリン酸アンモニウム、メラミン、膨張性黒鉛、及び任意に硬質ポリウレタンフォームに難燃性を与えるために使用される芳香族ポリエステスなどの難燃剤の2種以上の混合物も提供する。

【0105】

好ましい難燃剤はイソシアネート反応性基を有しない。好ましくは、難燃剤は室温で液体である。特に好ましくは、TCP-P、DEEP、TEP、DMP-P及びDPKである。

【0106】

一般的には、難燃剤（b2）の割合は、ポリオール成分（PK）に基づいて、2~50質量%の範囲、好ましくは5~30質量%の範囲、より好ましくは8~25質量%の範囲である。

【0107】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上述したような硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法も提供し、ここでは、難燃成分（b2）が、トリス（2-クロロプロピル）ホスフェイト（TCP-P）だけを含み、更なる難燃剤を使用しない。

40

【0108】

本発明により、ポリオール成分（PK）は少なくとも1種の発泡剤（b3）を含む。好ましくは、硬質ポリウレタンフォームの製造に使用される発泡剤（b3）は、水、蟻酸及びそれらの混合物を含む。これらがイソシアネート基と反応して、二酸化炭素、蟻酸の場合には二酸化炭素及び一酸化炭素を生成する。これらの発泡剤がイソシアネート基との化学反応によりガスを放出するので、化学発泡剤と称される。さらに、物理的発泡剤、例えば低沸点の炭化水素を使用し得る。特に好適であるのは、使用されたイソシアネートに対して不活性である液体であり、大気圧下で、100未満、好ましくは50未満の沸点

50

を有するので、これらは発熱重付加反応の影響で蒸発する。好ましく使用し得るこのような液体の例として、アルカン、例えばヘプタン、ヘキサン、n - ペンタン及びイソペンタン、好ましくはn - ペンタンとイソペンタンとの工業混合物、及び、n - ブタンとイソブタンとプロパンとの工業混合物、シクロアルカン、例えばシクロペニタン及び/又はシクロヘキサン、エーテル、例えばフラン、ジメチルエーテル及びジエチルエーテル、ケトン、例えばアセトン及びメチルエチルケトン、アルキルカルボン酸塩、例えば蟻酸メチル、シュウ酸ジメチル及び酢酸エチル、並びに、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、ジクロロモノフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、ジフルオロエタン、テトラフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、1 , 1 - ジクロロ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタン、2 , 2 - ジクロロ - 2 - フルオロエタン及びヘプタフルオロプロパンが挙げられる。これらの低沸点液体の互いの及び/又は更なる置換又は非置換の炭化水素との混合物も使用し得る。ギ酸、酢酸、シュウ酸及びリシノール酸などの有機カルボン酸、並びにカルボキシル基含有の化合物も好適である。

10

【0109】

好ましくは、任意のハロゲン化炭化水素を発泡剤として使用しないことである。好ましくは、水、蟻酸 - 水の混合物又は蟻酸を化学発泡剤として使用することであり、蟻酸 - 水の混合物又は蟻酸は特に好ましい化学発泡剤である。好ましくは、ペンタン異性体又はペンタン異性体の混合物を物理的発泡剤として使用する。

20

【0110】

化学発泡剤は、単独に、換言すれば、物理的発泡剤を添加しないで、又は物理的発泡剤と共に使用し得る。蟻酸 - 水の混合物、ペンタン異性体と純蟻酸との混合物、又はペンタン異性体の混合物が好ましく使用される場合、好ましくは、化学発泡剤は物理的発泡剤と共に使用する。

【0111】

発泡剤は、完全に又は部分的にポリオール成分 (PK) に溶解し、或いは、ポリオール成分を発泡する前にスタティックミキサーにより導入される。通常、水、蟻酸 - 水の混合物又は蟻酸を完全に又は部分的にポリオール成分 (PK) に溶解し、且つ、物理的発泡剤(例えば、ペンタン)及び化学発泡剤の全ての残留物を「オンライン」で導入する。

【0112】

ポリオール成分は、そこで、ペンタンと、可能であればある化学発泡剤と、及び全ての又はある触媒と混合される。通常、補助剤及び混合剤も難燃剤もポリオール混合物に既に含まれる。

30

【0113】

一般的には、発泡剤又は発泡剤混合物の使用量は、ポリオール成分の合計に基づいて、1 ~ 45 質量% の範囲、好ましくは 1 ~ 30 質量% の範囲、より好ましくは 1 . 5 ~ 20 質量% の範囲である。

【0114】

水、蟻酸と水との混合物又は蟻酸を発泡剤として使用する場合、好ましくは、それらをポリオール成分 (PK) に混合する量は、成分 (b1 . 1) に基づいて 0 . 2 ~ 20 質量% である。水、蟻酸又は蟻酸 - 水の混合物との混合物は、上述した他の発泡剤の使用と組み合わせられてもよい。好ましくは、ペンタンと組み合わせて蟻酸又は蟻酸 - 水の混合物を使用することである。

40

【0115】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上述したような硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法も提供し、ここでは、発泡剤成分 (b5) が化学発泡剤及び物理的発泡剤を含み、前記化学発泡剤が水、蟻酸 - 水の混合物及び蟻酸からなる群から選択され、前記物理的発泡剤が 1 種以上のペンタン異性体からなる。

【0116】

本発明により、ポリオール成分 (PK) は少なくとも 1 種の触媒 (b4) を含む。本発明により、硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームが得られる

50

。原則的には、各フォームを製造するための好適な触媒は先行技術から公知である。

【0117】

硬質ポリウレタンフォームの製造に使用される触媒（b4）は、特に、反応性水素原子、特にヒドロキシル基を含むポリオール成分（PK）化合物と成分（A）との相当的高速な反応を確保する化合物である。

【0118】

有利には、基本的なブリウレタン触媒、例えば、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノジエチルエーテル、ビス（ジメチルアミノプロピル）尿素、N-メチルモルホリン又はN-エチルモルホリン、N-シクロヘキシルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、ペントメチルジ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、ジメチルピペラジン、N-ジメチルアミノエチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-アザビシクロ[2.2.0]オクタン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（Dabco）、並びに、アルカノールアミン、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2-(N,N-ジメチルエトキシ)エタノール、N,N',N''-トリス（ジアルキルアミノアルキル）ヘキサヒドロトリアジン、例えばN,N',N'''-トリス（ジメチルアミノプロピル）-s-ヘキサヒドロトリアジン、及びトリエチレンジアミンを使用することである。しかしながら、金属塩、例えば塩化鉄（II）、塩化亜鉛、オクタン酸鉛、並びに、スズ塩、例えばスズオクトアート、ジエチルヘキサン酸スズ及びジブチルスズジラウレート、並びに、特に、第3級アミンと有機スズ塩との混合物も好適である。

10

20

30

40

【0119】

さらなる可能な触媒は、アミジン、例えば2,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、テトラアルキル水酸化アンモニウム、例えばテトラメチル水酸化アンモニウム、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、アルカリ金属アルコキシド、例えばナトリウムメトキシド及びカリウムイソプロポキシド、カルボン酸アルカリ金属塩、並びに、10個～20個の炭素原子及び任意に側OH基を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩である。好ましくは、100質量部の成分B）に基づいて（即ち、計算する）、0.001～10質量部の触媒又は触媒の組み合わせを使用することである。また、触媒作用がないで、反応を進行させることも可能である。この場合、アミン類出発ポリオールの触媒活性を利用する。

【0120】

発泡の間に比較的過量のポリイソシアヌレートを使用する場合、過量のOH基の互いの三量化反応にさらなる好適な触媒は、イソシアヌレート基を生成する触媒、例えば、単独で又は第3級アミンとの組み合わせで、アンモニウムイオン塩又はアルカリ金属塩、特にカルボン酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩である。イソシアヌレートの生成が難燃性PIRフォームをもたらし、該フォームは、好ましくは、産業硬質フォームに、例えば断熱板又はサンドイッチ要素として建築及び建設に使用される。

【0121】

上記及び他の出発物質に関する他の情報は、技術文献、例えばKunststoffhandbuch, 第VII巻, ポリウレタン, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 第1, 第2及び第3版1966, 1983及び1993に見出される。

【0122】

硬質ポリウレタンフォームを製造するための反応混合物は、任意に、成分（b5）としてのさらなる補助剤及び/又は混合剤と混合されてもよい。例としては、界面活性物質、泡安定剤、セル調節剤（cell regulators）、充填剤、染料、顔料、加水分解制御剤、

50

静真菌性物質及び静菌性物質が挙げられる。

【0123】

可能な界面活性物質は、例えば、出発物質の均質化を促進することに役立ち、且つ、ポリマーのセル構造の調節に好適であることが可能である化合物である。上記は、例えば、乳化剤及び、例えばヒマシ油硫酸のナトリウム塩又は脂肪酸のナトリウム塩、アミンを有する脂肪酸塩、例えばオレイン酸ジエチルアミン、ステアリン酸ジエタノールアミン及びリシノール酸ジエタノールアミン、スルホン酸塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸又はジナフチルメタンジスルホン酸及びリシノール酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩；泡安定剤、例えばシロキサン-オキシアルキレンのコポリマー及び他の有機ポリシロキサン、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪アルコール、パラフィンオイル、ヒマシ油エステル又はリシノール酸エステル、ロート油及び落花生油、並びに、セル調節剤、例えばパラフィン、脂肪アルコール及びジメチルポリシロキサンからなってもよい。また、側基としてのポリオキシアルキレン及びフルオロアルカンを有する上記のオリゴマー-アクリレートは、乳化作用、セル構造を向上させるため及び/又は発泡安定化のため好適である。通常、界面活性物質が100質量部のポリオール成分(PK)に基づいて(即ち、計算する)、0.1~10質量部の量で使用される。

10

【0124】

本発明のため、充填剤、特に強化充填剤は、従来の有機及び無機充填剤、強化材料、增量剤、ペンキ、コーティング組成物などにおける摩耗挙動を向上させる公知の用剤である。特定の例は、ケイ質鉱物などの無機充填剤、例えば、層状ケイ酸塩、例えばアンチゴライト、蛇紋石、角閃石、クリソタイル及びタルク、金属酸化物、例えばカオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化鉄、金属塩、例えばチョーク及びバライト、無機顔料、例えば硫化カドミウム及び硫化亜鉛、並びに、ガラス等が挙げられる。好ましくは、カオリン(陶土)、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウムとケイ酸アルミニウムとの共沈物、天然及び合成の纖維状鉱物、例えば珪灰石、金属纖維、並びに、特に、様々な長さのガラス纖維の使用である。該ガラス纖維が、任意にあるサイズで被覆されてもよい。可能な有機充填剤は、例えば、炭素、メラミン、樹脂、シクロペンタジエニル樹脂及びグラフトポリマー、並びに、セルロース纖維、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、芳香族及び/又は脂肪族ジカルボン酸エステルをベースとするポリエステル纖維、特に炭素纖維である。

20

【0125】

無機及び有機充填剤は、単独で又は混合物として使用され、且つ、成分(A)及び(PK)の総質量に基づいて、有利に0.5~50質量%、好ましくは1~40質量%の量で反応混合物に添加されるが、天然及び合成の纖維のマット、不織布及び織物の含有量は、成分(A)及び(PK)の総質量に基づいて、80質量%までの値に至り得る。

30

【0126】

上述した他の従来の補助剤及び混合剤に関する他の情報は、技術文献、例えば、J.H.Saunders及びK.C.Frischのモノグラフ「高重合体」第XVI巻、ポリウレタン、部分1及び2、インターナイエンス出版社 1962及び1964、又は、Kunststoff-handbuch、ポリウレタン、第VII巻、Hanser-Verlag Munich, Vienna、第1及び第2版1966及び1983に見出される。

40

【0127】

また、本発明は、上述した成分を含むポリオール成分(PK)を提供し、ここでは、ポリエステロール(P1)及び任意に(P2)の合計と使用されたポリエーテロール(P3)との質量比は、0.1以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上、さらにより好ましくは2以上、最も好ましくは5以上である。

【0128】

他の態様において、本発明は、ポリオール成分(PK)の総質量に基づいて、

(b1.1) 50~90質量%の実施態様1から8のいずれか一項に記載のポリエステ

50

ルポリオール(P 1)、

- (b 1 . 2) 0 ~ 2 0 質量 % の少なくとも 1 種のポリエステルポリオール(P 2)、
- (b 1 . 3) 2 ~ 9 質量 % の少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール(P 3)、
- (b 2) 5 ~ 3 0 質量 % の少なくとも 1 種の難燃剤、
- (b 3) 1 ~ 3 0 質量 % の少なくとも 1 種の発泡剤、
- (b 4) 0 . 5 ~ 1 0 質量 % の少なくとも 1 種の触媒、並びに、
- (b 5) 0 . 5 ~ 2 0 質量 % のさらなる補助剤及び混合剤、

を含むポリオール成分(P K)を提供し、前記質量パーセンテージの合計が 1 0 0 質量 % であり、ポリエステロール(P 1)及び(P 2)の合計と使用されたポリエーテロール(P 3)の合計との質量比が 2 以上である。 10

【 0 1 2 9 】

変形態様において、本発明は、また、上記で定義されたようにポリオール成分(P K *)の総質量に基づいて、

- (b 1 . 1) 1 0 ~ 9 0 質量 % の実施態様 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)、
- (b 1 . 2) 0 ~ 6 0 質量 % の少なくとも 1 種のポリエステルポリオール(P 2)、
- (b 1 . 3) 0 . 1 ~ 1 1 質量 % の少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール(P 3)

、(b 2) 2 ~ 5 0 質量 % の少なくとも 1 種の難燃剤、

- (b 3) 1 ~ 4 5 質量 % の少なくとも 1 種の発泡剤、
- (b 4) 0 . 5 ~ 1 0 質量 % の少なくとも 1 種の触媒、並びに、
- (b 5) 0 . 5 ~ 2 0 質量 % のさらなる補助剤及び混合剤、

を含むポリオール成分(P K *)を提供し、前記質量パーセンテージの合計が 1 0 0 質量 % であり、ポリエステロール(P 1)及び(P 2)の合計と使用されたポリエーテロール(P 3)の合計との質量比が 1 以上である。 20

【 0 1 3 0 】

他の態様において、本発明は、また、ポリオール成分(P K **)の総質量に基づいて

- 、(b 1 . 1) 5 0 ~ 9 0 質量 % の実施態様 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)、

- (b 1 . 2) 0 ~ 2 0 質量 % の少なくとも 1 種のポリエステルポリオール(P 2)、
- (b 1 . 3) 2 ~ 9 質量 % の少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール(P 3)、
- (b 2) 5 ~ 3 0 質量 % の少なくとも 1 種の難燃剤、
- (b 3) 1 ~ 3 0 質量 % の少なくとも 1 種の発泡剤、
- (b 4) 0 . 5 ~ 1 0 質量 % の少なくとも 1 種の触媒、並びに、
- (b 5) 0 . 5 ~ 2 0 質量 % のさらなる補助剤及び混合剤、

からなるポリオール成分(P K **)を提供し、前記質量パーセンテージの合計が 1 0 0 質量 % であり、ポリエステロール(P 1)及び(P 2)の合計と使用されたポリエーテロール(P 3)の合計との質量比が 2 以上である。 30

【 0 1 3 1 】

さらに、本発明は、また、上記で定義されたようにポリオール成分(P K ***)の総質量に基づいて、

- (b 1 . 1) 1 0 ~ 9 0 質量 % の実施態様 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P 1)、

- (b 1 . 2) 0 ~ 6 0 質量 % の少なくとも 1 種のポリエステルポリオール(P 2)、
- (b 1 . 3) 0 . 1 ~ 1 1 質量 % の少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール(P 3)

、(b 2) 2 ~ 5 0 質量 % の少なくとも 1 種の難燃剤、

- (b 3) 1 ~ 4 5 質量 % の少なくとも 1 種の発泡剤、
- (b 4) 0 . 5 ~ 1 0 質量 % の少なくとも 1 種の触媒、並びに、

40

50

(b5) 0.5~20質量%のさらなる補助剤及び混合剤、
からなるポリオール成分(PK****)を提供し、前記質量パーセンテージの合計が10
0質量%であり、ポリエステロール(P1)及び(P2)の合計と使用されたポリエーテ
ロール(P3)の合計との質量比が1以上である。

【0132】

さらに、本発明は、本発明のポリオール成分においてポリエステロール(P1)及び
(P2)の合計と使用されたポリエーテロール(P3)の合計との質量比が好ましくは80
未満、より好ましくは40未満、さらに好ましくは30未満、さらにより好ましくは20
未満、さらにより好ましくは16未満、最も好ましくは13未満であるものを提供する。
10

【0133】

本発明の硬質ポリウレタンフォームを製造するため、成分(A)及びポリオール成分
(PK)は、ジ-又はポリイソシアネートNCO基と成分(PK)中の反応性水素原子の合
計との当量比が1を超える、好ましくは1.2を超え、より好ましくは1.5を超え、さ
らに好ましくは1.8を超え、さらにより好ましくは2を超え、さらにより好ましくは2.
2を超え、さらにより好ましくは2.5を超え、最も好ましくは3を超えるような量で混
合される。さらに好ましくは、NCO基と反応性水素原子の合計との当量比が10未満、
好ましくは8未満、より好ましくは7未満、さらに好ましくは6未満、さらにより好ま
しくは5未満、さらにより好ましくは4.5未満、さらにより好ましくは4未満、最も好ま
しくは3.5未満である。
20

【0134】

さらに、本発明は、本発明の方法により得られる又は得られる硬質ポリウレタンフォ
ーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォーム、並びに、硬質又は可撓性の外層を有するサ
ンドイッチ要素の製造にこれらを使用する方法も提供する。

【0135】

他の態様において、本発明は、本発明の方法により得られる又は得られる硬質ポリウ
レタンフォーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォームを提供する。したがって、本発明
は、

A) 有機ジイソシアネート、変性の有機ジイソシアネート、有機ポリイソシアネート及
び変性の有機ポリイソシアネートからなる群から選択された化合物の少なくとも1種を含
む成分(A)と、
30

B) ポリオール成分(PK)であって、

(b1.1) 少なくとも1種の上記のポリエステルポリオール(P1)、

(b2) 少なくとも1種の難燃剤、

(b3) 少なくとも1種の発泡剤、及び、

(b4) 少なくとも1種の触媒、

を含むポリオール成分(PK)と、

の反応を含む硬質ポリウレタンフォーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方
法により得られる又は得られる硬質ポリウレタン及びポリイソシアヌレートフォームを
提供する。

【0136】

より好ましくは、本発明は、

A) 有機ジイソシアネート、変性の有機ジイソシアネート、有機ポリイソシアネート及
び変性の有機ポリイソシアネートからなる群から選択された化合物の少なくとも1種を含
む成分(A)と、
40

B) ポリオール成分(PK)であって、

(b1.1) 少なくとも1種の上記のポリエステルポリオール(P1)、

(b2) 少なくとも1種の難燃剤、

(b3) 少なくとも1種の発泡剤、及び、

(b4) 少なくとも1種の触媒、

を含むポリオール成分(PK)と、

の反応を含む硬質ポリウレタンフォーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法により得られうる又は得られる硬質ポリウレタン及びポリイソシアヌレートフォームを提供し、前記ポリオール成分（PK）が、下記化合物、

(b1.2) 前記ポリエステルポリオール（P1）以外のポリエステルポリオール（P2）の少なくとも1種、

(b1.3) ポリエーテロール（P3）、2つ以上のイソシアネート反応性基を有する化合物、鎖延長剤及び発泡剤からなる群から選択された化合物の少なくとも1種、並びに、

(b5) さらなる補助剤及び／又は混合剤、
の1種以上を含む。

10

【0137】

さらに、本発明は、硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造に、上記のポリエステルポリオール（P1）又は上記のポリオール成分（PK）を使用する方法も提供する。

【0138】

本発明の他の実施態様は、請求の範囲及び実施例に由来する。本発明による品物／方法／使用方法の上述した及び以下に説明する特徴が、本発明の範囲から離れず、記載の特定の組み合わせだけでなく、他の組み合わせも使用されると理解される。例えば、特に好ましい特徴、又は特に好ましい特徴などに限定されていない特徴と好ましい特徴との組み合わせは、その組み合わせが明確に記述されていなくても、默示的に含まれる。

20

【0139】

本発明を限定しない本発明の典型的な実施態様は、以下に記載される。より特に、本発明は、また、以下に記載する従属参照及び組み合わせに由来する実施態様も含む。

【0140】

1. ポリエステルポリオール（P1）であって、全て成分（i）～（v）の総量に基づいて、

(i) 10～70モル%の、テレフタル酸（TPA）、テレフタル酸ジメチル（DMT）、テレフタル酸ポリエチレン（PET）、無水フタル酸（PA）、フタル酸及びイソフタル酸からなる群からの少なくとも1種の化合物と、

(ii) 0.1～30モル%の1種以上の脂肪酸及び／又は脂肪酸誘導体と、

(iii) 10～70モル%の、2個～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族又は環脂式ジオール又はそのアルコキシレートと、

(iv) 5～70モル%の、2以上の官能価を有する芳香族出発分子のアルコキシル化により製造されるポリエーテルポリオールと、

(v) 0～70モル%の、成分（iv）以外のトリ-又はポリオールと、
のエステル化により得られうる又は得られる、成分（i）～（v）の使用量の合計が100モル%であることを特徴とするポリエステルポリオール（P1）。

30

【0141】

2. 前記成分（i）～（v）が、全て成分（i）～（v）の総量に基づいて、下記の量、

40

25～40モル%の成分（i）、

8～14モル%の成分（ii）、

25～55モル%の成分（iii）、

12～18モル%の成分（iv）、

0～18モル%の成分（v）、

で使用され、成分（i）～（v）の使用量の合計が100モル%である、実施態様1に記載のポリエステルポリオール（P1）。

【0142】

3. 前記成分（i）がテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチル（DMT）からなる群から選択される実施態様1又は2に記載のポリエステルポリオール（P1）。

50

【0143】

4. 前記成分(iii)が、オレイン酸、大豆油、菜種油及び獸脂からなる群から選択される実施態様1から3のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)。

【0144】

5. 前記成分(iii)が、ジエチレングリコール(DEG)及びモノエチレングリコール(MEG)からなる群から選択される実施態様1から4のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)。

【0145】

6. 前記成分(iv)が、2を超える官能価を有する芳香族ポリオールのエトキシ化により得られる又は得られる実施態様1から5のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)。

10

【0146】

7. 前記成分(iv)が、トリレンジアミン異性体からなる、且つ、2つのアミノ基が隣接位置にある90質量%以上のトリレンジアミン異性体を含む組成物のエトキシ化により得られる又は得られる実施態様1から6のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)。

【0147】

8. 前記ポリエステルポリオール(P1)が、450g/mol~800のg/mol範囲の数平均分子量を有する実施態様1から7のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)。

20

【0148】

9. 硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法であって、

A) 有機ジイソシアネート、変性の有機ジイソシアネート、有機ポリイソシアネート及び変性の有機ポリイソシアネートからなる群から選択された化合物の少なくとも1種を含む成分(A)と、

B) ポリオール成分(PK)であって、

(b1.1) 少なくとも1種の実施態様1から8のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)、

30

(b2) 少なくとも1種の難燃剤、

(b3) 少なくとも1種の発泡剤、及び、

(b4) 少なくとも1種の触媒、

を含むポリオール成分(PK)と、

の反応を含むことを特徴とする方法。

【0149】

10. 前記ポリオール成分(PK)が、下記の化合物、

(b1.2) 前記ポリエステルポリオール(P1)以外のポリエステルポリオール(P2)の少なくとも1種、

(b1.3) ポリエーテロール(P3)、2つ以上のイソシアネート反応性基を有する化合物、鎖延長剤及び発泡剤からなる群から選択された化合物の少なくとも1種、並びに、

40

(b5) さらなる補助剤及び/又は混合剤、

の1種以上を含む実施態様9に記載の方法。

【0150】

11. ポリエステロール(P1)及び(P2)の合計とポリエーテロール(P3)の使用量の合計との質量比が0.1以上である実施態様10に記載の方法。

【0151】

12. 前記ポリオール成分(PK)が、前記ポリエステロール(P1)に加えてさらなるポリエステロール(P2)を含まない実施態様10又は11に記載の方法。

【0152】

50

13. (b1.3) の前記ポリエーテルポリオール成分がポリエチレングリコールのみを含み、さらなるポリエーテルポリオールを使用しない実施態様10から12のいずれか一項に記載の方法。

【0153】

14. 前記難燃剤成分(b2)がトリス(2-クロロプロピル)ホスフェイト(TCP)のみを含み、さらなる難燃剤を使用しない実施態様9から13のいずれか一項に記載の方法。

【0154】

15. 前記発泡剤成分(b5)が化学発泡剤及び物理的発泡剤を含み、前記化学発泡剤が水、蟻酸-水の混合物及び蟻酸からなる群から選択され、前記物理的発泡剤が1種以上のペンタン異性体からなる実施態様9から14のいずれか一項に記載の方法。

10

【0155】

16. ポリオール成分(PK)であって、全てポリオール成分(PK)の総質量に基づいて、

(b1.1) 50~90質量%の実施態様1から8のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)、

(b1.2) 0~20質量%の少なくとも1種のポリエステルポリオール(P2)、

(b1.3) 2~9質量%の少なくとも1種のポリエーテルポリオール(P3)、

(b2) 5~30質量%の少なくとも1種の難燃剤、

(b3) 1~30質量%の少なくとも1種の発泡剤、

20

(b4) 0.5~10質量%の少なくとも1種の触媒、並びに、

(b5) 0.5~20質量%のさらなる補助剤及び混合剤、

を含み、前記質量パーセンテージの合計が100質量%であり、ポリエステロール(P1)及び(P2)の合計とポリエーテロール(P3)の使用量の合計との質量比が2以上であることを特徴とするポリオール成分(PK)。

20

【0156】

17. 実施態様9から15のいずれか一項に記載の方法により得られうる又は得られる硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォーム。

【0157】

18. 硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造に、実施態様1から8のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール(P1)又は実施態様16に記載のポリオール成分(PK)を使用する方法。

30

【0158】

以下の実施例は、本発明を説明することに役立つが、本発明の主題に関して少しも限定するものではない。

【実施例】

【0159】

1. 下記のポリオール及び触媒混合物を使用した。

【0160】

1.1 ポリエステロール1(比較例試料) :

40

テレフタル酸(32.5モル%)と、オレイン酸(9.0モル%)と、ジエチレングリコール(26.0モル%)と、グリセロール及びエチレンオキシドをベースとし、3のOH官能価及び705mg KOH/gのヒドロキシル価を有するポリエーテル(32.5モル%)とのエステル化生成物である。該ポリエステロールは、2.9のヒドロキシル官能価及び250mg KOH/gのヒドロキシル価を有する。

【0161】

1.2 ポリエステロール2(本発明に従って) :

テレフタル酸(30.3モル%)と、オレイン酸(10.6モル%)と、ジエチレングリコール(40.9モル%)と、2つのアミノ基が互いに隣接位置にある98質量%の異性体を含むトリレンジアミン(TDA)及びエチレンオキシドをベースとし、4のOH官能価及び250mg KOH/gのヒドロキシル価を有する。

50

能価及び 452 mg KOH/g のヒドロキシル価を有するポリエーテル(18.2モル%)とのエステル化生成物である。該ポリエステロールは、2.9のヒドロキシル官能価及び 241 mg KOH/g のヒドロキシル価を有する。

【0162】

1.3 ポリエーテルポリオール1：

エトキシ化エチレングリコールから生成する、且つ、2のヒドロキシル官能価及び 190 mg KOH/g のヒドロキシル価を有するポリエーテロールである。

【0163】

1.4 触媒混合物1：

47質量%の酢酸カリウム、50.15質量%のモノエチレングリコール、及び2.85質量%の水。10

【0164】

1.5 触媒混合物2：

70質量%のビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、及び30質量%のジブロピレングリコール。10

【0165】

2. 比較例1

80.0質量部の「ポリエステロール1」、8.0質量部の「ポリエーテルポリオール1」、10.0質量部のトリス-2-クロロイソプロピルホスフェイト(TCPP)及び2.0質量部のシリコーン含有の泡安定剤(GoldschmidtからのTegostab(登録商標)B 8443)から、混合により、ポリオール成分を製造した。20

【0166】

このポリオール成分は20で相安定であった。それを、8質量部のn-ペンタン(8.0質量部)及び2質量部の「触媒混合物1」の存在下で、纖維化時間(fiber time)が 42 ± 1 秒であり、且つ、生成のビーカーフォームが $39.0 \pm 1\text{ kg/m}^3$ の密度を有するように「触媒混合物2」及び水を変化させることにより、31.5質量%のNCO含有量を有するポリマー-MDI(BASF SEからのLupranat(登録商標)M50)の200質量部と反応させた。

【0167】

3. 実施例1

80.0質量部の「ポリエステロール1」、8.0質量部の「ポリエーテルポリオール2」、10.0質量部のトリス-2-クロロイソプロピルホスフェイト(TCPP)及び2.0質量部のシリコーン含有の泡安定剤(GoldschmidtからのTegostab(登録商標)B 8443)から、混合により、ポリオール成分を製造した。30

【0168】

このポリオール成分は20で相安定であった。それを、8質量部のn-ペンタン(8.0質量部)及び2質量部の「触媒混合物1」の存在下で、纖維化時間(fiber time)が 42 ± 1 秒であり、且つ、生成のビーカーフォームが $39.0 \pm 1\text{ kg/m}^3$ の密度を有するように「触媒混合物2」及び水を変化させることにより、31.5質量%のNCO含有量を有するポリマー-MDI(BASF SEからのLupranat(登録商標)M50)の200質量部と反応させた。40

【0169】

4. コーン熱量測定による放熱の平均及びピーク速度の測定

コーン熱量測定に使用した試験試料は、同一の位置で、スラブフォームから切り取った。ビーカーフォームにおいて、スラブフォームの製造に使用した反応混合物は、上述した 42 ± 1 秒の纖維化時間及び $39.0 \pm 1\text{ kg/m}^3$ の密度をもたらし、長さ25cm、幅15cm及び高さ21cmのスラブ鋳型中で同一の量[$\pm 5\text{ g}$]で反応させた。

【0170】

コーン熱量測定を用いて、ISO 5660-1 Part 1のように放熱及び質量損失を測定した。このため、 50 kW/m^2 の放射強度を用いて、試験試料を水平に配列して50

テストした。その結果を表1にまとめた。

【0171】

【表1】

表1：

			比較例1	実施例1
ポリエステルポリオール1	質量部	80		
ポリエステルポリオール2		80		
トリスー2-クロロイソプロピルフオスフェイト		10	10	10
ポリエーテルポリオール1		8	8	
Tegostab (登録商標) B 8443		2	2	
Lupranat (登録商標) M50		200	200	20
触媒混合物1		2	2	
触媒混合物2		2	1.8	
水		2	1.8	
n-ペンタン		8	8	
ビーカー密度		k g / m ³	38.9	38.8
纖維化時間		秒	42	41
点火		秒	3	3
平均放熱	点火後60秒	k W / m ²	75.2	67.9
	点火後180秒	k W / m ²	59.5	46.8
	点火後300秒	k W / m ²	47.7	39.1
	点火後360秒	k W / m ²	44.2	35.6
PRHR	点火後	M J / m ²	74.6	71.7

【0172】

試験開始後3秒で、両方のフォームとも点火する。驚いたことに、毎1、3、5及び6分後、実施例1のフォームは、比較例1のフォームより、明らかに低い放熱平均速度を一貫して有する。

【0173】

同様に、実施例1の放熱ピーク速度[PRHR]は比較例1より低い。

【0174】

10

20

30

40

50

放熱平均速度がより低いだけでなく、PRHR値がより低いことにより、燃焼の際には、実施例1のフォームが比較例1のフォームより優れていることが実証される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/EP2015/051569
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/76 C08J9/14 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48 C08K5/00				
ADD. <small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>				
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> C08G C08J C08K				
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>				
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	WO 2010/043624 A2 (BASF SE [DE]; GEHRINGER LIONEL [FR]; KAMPF GUNNAR [DE]; TISCHER GERLIN) 22 April 2010 (2010-04-22) page 2, line 4 - line 8; claim 1 ----- Y WO 2012/126916 A2 (BASF SE [DE]; TOMASI GIANPAOLO [DE]; GRIESER-SCHMITZ CHRISTOF [DE]; WI) 27 September 2012 (2012-09-27) page 14, line 34 - page 15, line 20; claim 1 page 2, line 20 - line 32 -----	1-18		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
<small>* Special categories of cited documents :</small> <small>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</small> <small>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</small> <small>"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</small> <small>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</small> <small>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</small>				
<small>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small> <small>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small> <small>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small> <small>"&" document member of the same patent family</small>				
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
26 March 2015		08/04/2015		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Scheuer, Sylvie		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/051569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010043624 A2	22-04-2010	CA 2739845 A1 CN 102245668 A EP 2340269 A2 ES 2391811 T3 HR P20120999 T1 JP 2012505941 A KR 20110090930 A PT 2340269 E SI 2340269 T1 US 2011201716 A1 WO 2010043624 A2	22-04-2010 16-11-2011 06-07-2011 30-11-2012 31-12-2012 08-03-2012 10-08-2011 05-12-2012 31-01-2013 18-08-2011 22-04-2010
WO 2012126916 A2	27-09-2012	AU 2012230372 A1 CN 103459450 A EP 2688933 A2 KR 20140018936 A WO 2012126916 A2	10-10-2013 18-12-2013 29-01-2014 13-02-2014 27-09-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/051569

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/76 C08J9/14 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48 C08K5/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
C08G C08J C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2010/043624 A2 (BASF SE [DE]; GEHRINGER LIONEL [FR]; KAMPF GUNNAR [DE]; TISCHER GERLIN) 22. April 2010 (2010-04-22) Seite 2, Zeile 4 - Zeile 8; Anspruch 1 -----	1-18
Y	WO 2012/126916 A2 (BASF SE [DE]; TOMASI GIANPAOLO [DE]; GRIESER-SCHMITZ CHRISTOF [DE]; WI) 27. September 2012 (2012-09-27) Seite 14, Zeile 34 - Seite 15, Zeile 20; Anspruch 1 Seite 2, Zeile 20 - Zeile 32 -----	1-18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeendeatum des internationalen Recherchenberichts
26. März 2015	08/04/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Scheuer, Sylvie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTAngaben zu Veröffentlichungen, die zur **selben Patentfamilie** gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/051569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010043624 A2	22-04-2010	CA 2739845 A1 CN 102245668 A EP 2340269 A2 ES 2391811 T3 HR P20120999 T1 JP 2012505941 A KR 20110090930 A PT 2340269 E SI 2340269 T1 US 2011201716 A1 WO 2010043624 A2	22-04-2010 16-11-2011 06-07-2011 30-11-2012 31-12-2012 08-03-2012 10-08-2011 05-12-2012 31-01-2013 18-08-2011 22-04-2010
WO 2012126916 A2	27-09-2012	AU 2012230372 A1 CN 103459450 A EP 2688933 A2 KR 20140018936 A WO 2012126916 A2	10-10-2013 18-12-2013 29-01-2014 13-02-2014 27-09-2012

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

C 0 8 G 63/685

テーマコード(参考)

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72) 発明者 カムプフ, グンナー

ドイツ、3 2 3 5 1 シュテムヴェーデ - ハルデム、ツム アーベントベルク 4 ベー

F ターム(参考) 4J029 AD01 BA03 BH01 CB04 CB05 CB06 DA08 FA03 GA31

4J034 BA08 CA01 CA04 DA01 DB03 DF01 HA01 HA07 HC12 HC61

HC64 HC67 HC71 NA06 NA08 QA05 QB16