

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7416698号

(P7416698)

(45)発行日 令和6年1月17日(2024.1.17)

(24)登録日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G	18/00	(2006.01)	C 0 8 G	18/00	F
C 0 8 G	18/42	(2006.01)	C 0 8 G	18/42	0 8 3
C 0 8 G	18/40	(2006.01)	C 0 8 G	18/40	0 1 8
C 0 8 G	18/18	(2006.01)	C 0 8 G	18/18	
C 0 8 G	63/16	(2006.01)	C 0 8 G	63/16	

請求項の数 14 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-542068(P2020-542068)

(86)(22)出願日 平成31年1月23日(2019.1.23)

(65)公表番号 特表2021-512201(P2021-512201  
A)

(43)公表日 令和3年5月13日(2021.5.13)

(86)国際出願番号 PCT/EP2019/051568

(87)国際公開番号 WO2019/149583

(87)国際公開日 令和1年8月8日(2019.8.8)

審査請求日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(31)優先権主張番号 18154960.1

(32)優先日 平成30年2月2日(2018.2.2)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 508020155

ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ  
ピア

B A S F S E

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ

ィヒスハーフェン・アム・ライン カ

ール・ボッシュ・ストラッセ 3 8

C a r l - B o s c h - S t r a s s e

3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a

f e n a m R h e i n , G e r m a

n y

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ

インハルト

(74)代理人 100098501

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機化合物の放出量が少ないポリウレタン

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- ( a ) ポリイソシアネート、  
 ( b ) イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、  
 ( c ) 触媒および任意に  
 ( d ) 発泡剤、  
 ( e ) 鎖延長剤および / または架橋剤および  
 ( f ) 助剤および / または添加物質

を混合して反応混合物を提供し、前記反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを  
 含むポリウレタンの製造方法であって、前記ポリマー化合物 ( b ) は、酸成分とアル  
 コール成分との重縮合によって得ることができるポリエステルオール ( b 1 ) を含み、前  
 記酸成分は、マロン酸および / またはその誘導体を含み、前記アルコール成分は、ブタン  
ジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオールおよびこれらの混合物  
からなる群から選択される脂肪族アルコールを含む、製造方法。

## 【請求項 2】

前記酸成分が、マロン酸および / またはその誘導体に加えて、6 ~ 1 2 個の炭素原子を  
 有する 1 種以上のさらなるジカルボン酸またはそれらの誘導体を含む、請求項 1 に記載の  
 方法。

## 【請求項 3】

酸成分の総含有量に基づくマロン酸および / またはマロン酸誘導体の含有量が 2 0 ~ 1

00モル%である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記ポリエステルオール(b1)の数平均分子量が750g/モルより大きい、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記ポリエステルオール(b1)の平均官能価が2~8である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記ポリエステルオール(b1)のヒドロキシル価が10~300である、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項7】

前記イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)の総質量に基づく前記ポリエステルオール(b1)の質量割合が0.1質量%~50質量%である、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

前記イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)がポリエーテルオールを含む、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記触媒(c)が組み込み可能なアミン触媒を含み、該組み込み可能なアミン触媒が、イソシアネート反応性基(単数または複数)に加えて1つ以上の第3級脂肪族アミノ基を含む、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項10】

前記ポリウレタンが、前記ポリウレタンが接着結合されているプラスチックを含む複合要素の一部であり、前記複合要素が、請求項1から9のいずれか一項に記載のポリウレタン反応混合物をプラスチックに施与し、それを反応させて前記プラスチック上の前記ポリウレタンを提供することによって得ることができる、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

前記プラスチックが熱可塑性物質である、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

請求項1から11のいずれか一項により得ることができるポリウレタン。

30

【請求項13】

前記ポリウレタンが自動車内部部品である、請求項12に記載のポリウレタン。

【請求項14】

閉鎖空間の内部における、請求項12または13に記載のポリウレタンの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(a)ポリイソシアネート、(b)イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、(c)触媒および任意に(d)発泡剤、(e)鎖延長剤および/または架橋剤および(f)助剤および/または添加剤を混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを含む、ポリウレタンの製造方法に関する。ここでポリマー化合物(b)は、酸成分とアルコール成分との重縮合によって得ることができるポリエステルオール(b1)を含み、酸成分は、マロン酸および/またはその誘導体を含み、アルコール成分は、4~12個の炭素原子を有する脂肪族ジアルコールを含む。本発明はさらに、このような方法により得られるポリウレタンに関し、閉鎖空間、例えば輸送手段の内部における使用方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは数多くの応用を有しており、例えば家具産業において、シートクッション

50

ンとして、またはパーティクルボードの結合剤として、建設産業において断熱材料として、例えばパイプ、貯湯タンクまたは冷蔵庫の絶縁材料として、および例えば自動車製造において、トリム片としての応用を有する。ポリウレタンは、特に自動車製造において、例えば自動車外部トリムにおいて、スポイラ、ルーフ要素、懸架要素として、および自動車内部トリムにおいて、天井材、発泡体カーペット裏地、ドアトリム、ステアリングホイール、ギアノブおよびシートクッションとして、用いられることが多い。

#### 【0003】

ポリウレタンは、不快な臭い、または高濃度の場合には体調不良を引き起こす有機物質を排出する傾向があることが知られている。密閉空間、例えば建物または乗り物、例えば自動車の内部などは、特に影響を受ける。このような放出の一例は、アルデヒドの放出である。アルデヒド放出を低減するための様々なアプローチがすでに存在している。

10

#### 【0004】

よって例えばEP1428847では、第1級および/または第2級アミノ基を有するポリマー物質を後続して添加することにより、アルデヒド放出が低減されることが記載されている。ポリマーのアミン基は、放出の低減に参与する。これはイソシアネート反応性であり、イソシアネートとの反応によってかなり大部分が不活性化されるので、先に製造された発泡体にポリマー活性物質を適用しなければならない。ここで不利な点は、発泡体の後処理の追加の工程を含む面倒なプロセスである。コンパクトな(compact)系または独立気泡発泡体における使用は不可能である。

#### 【0005】

US20130203880では、ポリウレタン発泡体のアルデヒド放出を低減するための物質としてのポリヒドロゾジカルボンアミドの使用方法が記載されている。しかしながら、アルデヒドの顕著な低減は、ポリオール成分中に2質量%~5.5質量%の大量のポリヒドロゾジカルボンアミドを添加したときにしか達成されない。ポリヒドロゾジカルボンアミドも同様に触媒特性を有するので、この物質をこの規模で添加すると、反応プロファイルが変化する。さらに、達成されるアルデヒド低減には、大量のポリヒドロゾジカルボンアミドが用いられる場合でさえ、さらなる改善が必要とされる。

20

#### 【0006】

US2006/0141236では、ポリウレタンにおけるアルデヒド捕捉剤としてのヒドラジン化合物の使用方法が記載されている。活性物質は、ポリオール成分に直接添加される。実施例では、アセトヒドラジド、カルボヒドラジドおよびアジピン酸ジヒドラジドの使用が記載されている。これにより、60~70%のアルデヒド放出の低減が達成される。

30

#### 【0007】

WO2015082316では、一般式 $R^1 - CH_2 - R^2$  (式中、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して、電子吸引ラジカルを表す)のCH-酸性化合物を、組み込み可能な触媒と組み合わせてホルムアルデヒド放出を低減するために使用する方法が記載されている。これにより、ホルムアルデヒドを効率的に低減することができるが、発泡体試料は依然として揮発性有機物質の放出量が高いので、VDA277によるTVOC値は高くなる。

#### 【0008】

WO2016188675では、CH-酸性物質、例えばポリエーテルオールをメチルアセトアセテートでエステル化することによって得ることができる化合物の使用方法が記載されている。ここでも、ホルムアルデヒドの放出は効率的に低減することができるが、他の有機化合物の高い放出量(例えばVDA277による高いTVOC値)は、例えば発泡体の製造などで達成されるような比較的高い温度で特に、残ったままである。

40

#### 【0009】

WO2017207687では、有機物質の放出を低減するためにマロン酸ヒドラジドを使用する方法が記載されている。この物質の不利な点は、この物質が難溶性であり、一般的に使用されるポリオール成分に完全に溶解することができないこと、およびこの化合物のコストが高いことである。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

【0010】

【文献】EP 1 4 2 8 8 4 7

【文献】US 2 0 1 3 0 2 0 3 8 8 0

【文献】US 2 0 0 6 / 0 1 4 1 2 3 6

【文献】WO 2 0 1 5 0 8 2 3 1 6

【文献】WO 2 0 1 6 1 8 8 6 7 5

【文献】WO 2 0 1 7 2 0 7 6 8 7

## 【発明の概要】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、有機物質、例えばアルデヒド、特にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドなどの放出が低減されたポリウレタン、特にポリウレタン発泡体を提供することである。特に、低減されたアルデヒド放出に關与する物質は、長期間持続する有効性を有するべきであり、如何なるさらなるポリウレタンの放出ももたらすべきではない。さらに、低放出のポリウレタン発泡体は、アルデヒド放出の低減に關与する物質を、ポリウレタン製造用の反応混合物に直接添加することが可能である簡易な方法によって製造できなければならない。特に、ポリウレタンの製造を損なわない安価で取り扱いが容易な物質を使用すべきである。

20

## 【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の目的は、(a) ポリイソシアネート、(b) イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、(c) 触媒および任意に(d) 発泡剤、(e) 鎖延長剤および/または架橋剤および(f) 助剤および/または添加剤を混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを含む、ポリウレタンの製造方法によって達成される。ここでポリマー化合物(b)は、酸成分とアルコール成分との重縮合によって得ることができるポリエステルオール(b1)を含み、酸成分は、マロン酸および/またはその誘導体を含み、アルコール成分は、4~12個の炭素原子を有する脂肪族ジアルコールを含む。さらに、本発明の目的は、本発明による方法によって得ることができるポリウレタンにより達成される。本発明はさらに、閉鎖空間、例えば輸送手段における本発明によるポリウレタンの使用方法を提供する。

30

## 【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明における「ポリウレタン」とは、あらゆる既知のポリイソシアネート重付加生成物を含む。これらには、イソシアネートとアルコールとの付加生成物、およびイソシアヌレート、アロファネート、ウレア、カルボジイミド、ウレトニイミンおよびビウレット構造を含み得る修飾ポリウレタン、およびさらなるイソシアネート付加生成物が含まれる。本発明によるこれらのポリウレタンは、特に固体ポリイソシアネート重付加生成物、例えばデュロマー、およびポリイソシアネート重付加生成物に基づく発泡体、例えば軟質発泡体、半硬質発泡体、硬質発泡体または一体型発泡体、およびポリウレタンコーティングおよび結合剤も含む。「ポリウレタン」とは、さらに、ポリウレタンおよびさらなるポリマーを含むポリマーブレンド、およびこのポリマーブレンドから作られる発泡体も意味すると理解されるべきである。本発明によるポリウレタンは、好ましくは、以下に説明するポリウレタン単位(a)~(f)に加えてさらなるポリマーを含まないポリウレタン発泡体または固体ポリウレタンである。

40

【0014】

本発明において、「ポリウレタン発泡体」とは、DIN 7726による発泡体を意味すると理解されるべきである。本発明による軟質ポリウレタン発泡体は、DIN 53421 / DIN EN ISO 604による10%圧縮/圧縮強度で、15 kPa以下、好ましく

50

は1～14kPaおよび特に4～14kPaの圧縮応力を有する。本発明による半硬質ポリウレタン発泡体は、DIN 53421/DIN EN ISO 604による10%圧縮で、15kPaを超え80kPa未満の圧縮応力を有する。DIN ISO 4590によれば、本発明による半硬質ポリウレタン発泡体および軟質ポリウレタン発泡体は、好ましくは85%を超える、特に好ましくは90%を超える連続気泡含有量を有する。本発明による軟質ポリウレタン発泡体および半硬質ポリウレタン発泡体についてのさらなる詳細は、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第5章に見出される。

**【0015】**

本発明による硬質ポリウレタン発泡体は、10%圧縮で、80kPa以上、好ましくは120kPa以上、特に好ましくは150kPa以上の圧縮応力を呈する。さらに、硬質ポリウレタン発泡体は、80%を超える、好ましくは90%を超える、DIN ISO 4590による独立気泡含有量を有する。本発明による硬質ポリウレタン発泡体についてのさらなる詳細は、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、1993年第3版、第6章に見出される。

10

**【0016】**

本発明において、「エラストマーポリウレタン発泡体」とは、DIN 53577によりその厚さを50%まで短時間変形させた10分後に、その最初の厚さの2%を超える持続的な変形を示さない、DIN 7726によるポリウレタンフォームを意味すると理解されるべきである。硬質ポリウレタン発泡体、半硬質ポリウレタン発泡体、または軟質ポリウレタン発泡体が関連する場合がある。

20

**【0017】**

「一体型ポリウレタン発泡体」とは、成形プロセスの結果として中心部よりも高い密度を有する縁領域を有する、DIN 7726によるポリウレタン発泡体を意味すると理解されるべきである。中心部および縁領域にわたって平均した全体的な見掛け密度は、好ましくは100g/Lを超える。本発明において、一体型ポリウレタン発泡体は、硬質ポリウレタン発泡体、半硬質ポリウレタン発泡体または軟質ポリウレタン発泡体であってもよい。本発明による一体型ポリウレタン発泡体に関するさらなる詳細は、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第7章に見出される。

30

**【0018】**

本発明によるポリウレタンは、ポリイソシアネート(a)、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)、触媒(c)および任意に発泡剤(d)、鎖延長剤および/または架橋剤(f)および助剤および/または添加剤(f)を混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することによって得られ、ここでポリマー化合物(b)は、酸成分とアルコール成分との重縮合によって得ることができるポリエステルオール(b1)を含み、酸成分は、マロン酸および/またはその誘導体を含み、アルコール成分は、4～12個の炭素原子を有する脂肪族ジアルコールを含む。

**【0019】**

好ましい実施形態では、本発明によるポリウレタンは、10～850g/Lの平均密度を有するポリウレタン発泡体、好ましくは半硬質ポリウレタン発泡体または軟質ポリウレタン発泡体または硬質ポリウレタン発泡体、特に好ましくはエラストマー軟質ポリウレタン発泡体、半硬質ポリウレタン発泡体、またはエラストマー一体型ポリウレタン発泡体である。エラストマー一体型ポリウレタン発泡体は、中心部および縁領域にわたって平均して150g/L～500g/Lの密度を有することが好ましい。軟質ポリウレタン発泡体は、10～100g/Lの平均密度を有することが好ましい。半硬質ポリウレタン発泡体は、70～180g/Lの平均密度を有することが好ましい。

40

**【0020】**

さらに好ましい実施形態では、ポリウレタンは、好ましくは850g/Lを超える、好

50

ましくは900 g/L ~ 1400 g/L、および特に好ましくは1000 g/L ~ 1300 g/Lの密度を有する固体ポリウレタンである。固体ポリウレタンは発泡剤を添加せずに得られる。製造の結果としてポリオール中に存在する少量の発泡剤、例えば水は、本発明において発泡剤の添加を構成するものとして理解されるべきではない。コンパクトなポリウレタンを製造するための反応混合物は、好ましくは0.2質量%未満、特に好ましくは0.1質量%未満、特に0.05質量%未満の水を含む。

#### 【0021】

本発明によるポリウレタンは、輸送手段、例えば船舶、飛行機、貨物自動車 (lorries)、乗用車またはバス、特に好ましくは乗用車またはバス、特に乗用車の、内部に用いることが好ましい。以下、乗用車またはバスの内部を自動車内部部品という。例えば、軟質ポリウレタン発泡体はシートクッションとして、半硬質ポリウレタン発泡体はドアトリム要素または計器パネルの裏地発泡体として、一体型ポリウレタン発泡体はステアリングホイール、シフトノブまたはヘッドレストとして、および固体ポリウレタンはケーブル被覆として、使用することができる。

10

#### 【0022】

本発明によるポリウレタンの製造に使用するポリイソシアネート (a) には、ポリウレタンの製造に関して知られているあらゆるポリイソシアネートが含まれる。これには、先行技術から知られている脂肪族、脂環式、および芳香族の二価または多価のイソシアネート、およびそれらの任意の所望の混合物が含まれる。例として、2, 2'-、2, 4'-、および4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、モノマーのジフェニルメタンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートの高級核同族体 (higher-nuclear homologs) との混合物 (ポリマーMDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) またはそのオリゴマー、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート (TDI) またはこれらの混合物、テトラメレンジイソシアネートまたはそのオリゴマー、ヘキサメレンジイソシアネート (HDI) またはそのオリゴマー、ナフチレンジイソシアネート (NDI)、またはこれらの混合物が挙げられる。

20

#### 【0023】

2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート (TDI) またはこれらの混合物、モノマーのジフェニルメタンジイソシアネートおよび/またはジフェニルメタンジイソシアネートの高級核同族体 (ポリマーMDI) およびこれらの混合物が好ましい。さらなる可能なイソシアネートは、例えば、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.2章および3.3.2章に列挙されている。

30

#### 【0024】

ポリイソシアネート (a) は、ポリイソシアネートプレポリマーの形態で用いられてもよい。このポリイソシアネートプレポリマーは、過剰量の上記ポリイソシアネート (構成要素 (a-1)) を、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物 (b) (構成要素 (a-2)) および/または鎖延長剤 (c) (構成要素 (a-3)) と、例えば20 ~ 100、好ましくは約80の温度で反応させて、イソシアネートプレポリマーを得ることによって、得ることができる。

40

#### 【0025】

イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物 (a-2) および鎖延長剤 (a3) は当業者に知られており、例えば「Kunststoffhandbuch (プラスチックハンドブック)」、第7巻、「Polyurethane (ポリウレタン)」、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.1章記載されている。よって例えば、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物 (a-2) として、以下に (b) で記載するイソシアネート反応性基を有するポリマー化合物も用いることができる。好ましい実施形態では、構成要素 (a2) として用いるイソシアネート反応性基を有するポリマー化合物は、ポリエステルオール (b1) を含み、そしてポリエステルオール (b1) の全使用量を使用してプレポリマーを製造することも可能である。イソシアネート (a)

50

としてイソシアネートプレポリマーを用いる場合、これは、好ましくは5質量%を超える、より好ましくは10質量%～50質量%、さらにより好ましくは15質量%～40質量%、特に好ましくは17質量%～35質量%、特に20質量%～30質量%のイソシアネート含有量(NCO含有量)を有する。

【0026】

用いることができるイソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)として、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を有するあらゆる既知の化合物、例えば、1～8の官能価および400～15000g/molの数平均分子量を有するものが挙げられ、ここで、イソシアネート反応性基を有するあらゆるポリマー化合物にわたって平均した平均官能価は、少なくとも2である。よって例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール(ポリエーテルポリオールまたはポリエーテルアルコール、またはポリエステルポリオールまたはポリエステルアルコールともいう)、またはこれらの混合物の群から選択される化合物を用いることが可能である。

10

【0027】

ポリエーテルアルコールは例えば、エポキシド、例えばプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドから、またはテトラヒドロフランから、活性水素開始化合物、例えば脂肪族アルコール、フェノール、アミン、カルボン酸、水、または天然ベースの化合物、例えばスクロース、ソルビトールまたはマンニトールと共に、触媒を使用して製造される。ここで適した触媒として、例えばPCT/EP2005/010124、EP904444またはWO05/090440に記載されているような塩基性触媒または複金属シアン化物触媒が挙げられる。

20

【0028】

ポリエステルオールは例えば、脂肪族または芳香族ジカルボン酸またはこれらの誘導体を含む酸成分、および多価アルコール、ポリチオエーテルポリオール、ポリエステルアミド、ヒドロキシル含有ポリアセタールおよび/またはヒドロキシル含有脂肪族ポリカーボネートを含むアルコール成分から、好ましくはエステル化触媒の存在下で、製造できる。

【0029】

他の可能なポリオールは、例えば、「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」(プラスチックハンドブック、第7巻、ポリウレタン)、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.1章に列挙されている。

30

【0030】

記載したポリエーテルオールおよびポリエステルオールに加えて、ポリマーポリエーテルオールまたはポリマーポリエステルオールとしても知られている充填剤含有ポリエーテルオールおよびポリエステルオールも、用いることができる。このような化合物は、熱可塑性物質(例えば、アクリロニトリル、スチレン、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸および/またはアクリルアミドなどのオレフィン系モノマーから構成される)の分散粒子を含むことが好ましい。このような充填剤含有ポリオールは知られており、市販されている。その製造は、例えば、DE111394、US3304273、US3383351、US3523093、DE1152536、DE1152537、WO2008/055952およびWO2009/128279に記載されている。

40

【0031】

イソシアネート反応性基を有する本発明によるポリマー化合物(b)は、酸成分とアルコール成分との重縮合によって得ることができる少なくとも1種のポリエステルオール(b1)をさらに含み、ここで酸成分はマロン酸および/またはその誘導体を含み、アルコール成分は4～12個の炭素原子を有する脂肪族ジアルコールを含む。

【0032】

酸成分は、マロン酸またはその誘導体を含む。本発明において、「酸誘導体」とは、アルコールと反応してエステルを提供することができる酸のあらゆる誘導体を意味すると理解されるべきである。このような誘導体は、例えば酸塩化物、酸無水物またはエステル、

50

例えばメチルエステルまたはエチルエステルを含む。マロン酸またはその誘導体に加えて、酸成分は、1種以上のさらなるジカルボン酸またはポリカルボン酸またはこれらの誘導体、好ましくは2～12個、好ましくは6～12個の炭素原子を有する二酸を含んでよい。好ましい例は、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、イソフタル酸およびテレフタル酸である。酸成分がマロン酸またはその誘導体に加えてさらなるジカルボン酸またはポリカルボン酸またはこれらの誘導体を含む場合、これらは特に好ましくは脂肪族二酸またはその誘導体、および特にアジピン酸を含む。特に好ましい実施形態では、酸成分としてマロン酸およびアジピン酸のみを用い、各場合とも任意にそれらの誘導体の形態でも用いる。

10

**【0033】**

酸成分は、好ましくは20～100モル%、より好ましくは60～100モル%、および特に80～100モル%のマロン酸またはその誘導体を含む。

**【0034】**

アルコール成分は、4～12個の炭素原子を有する脂肪族ジアルコール、例えばブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオールまたはデカンジオール、好ましくはペンタンジオールおよび/またはヘキサジオール、特にヘキサジオールを含む。これらのアルコールに加えて、さらなるモノ-、ジ-またはポリアルコール、例えば62～400g/モルの分子量を有するものも、アルコール成分中に存在してよい。例としては、モノエチレングリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトールまたはトリメチロールプロパンが挙げられる。

20

**【0035】**

4～12個の炭素原子を有するこれらのジアルコールは、好ましくは末端OH基を有する。アルコール成分が1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールまたは1,10-デカンジオール、特に1,6-ヘキサジオールを含む場合が特に好ましい。4～12個の炭素原子を有するジアルコールのアルコール成分に基づく割合は、好ましくは50～100モル%、特に好ましくは70～100モル%、および特に80～98モル%である。特に好ましい実施形態では、4～12個の炭素原子を有するジアルコールだけでなく、3以上の官能価を有するアルコール、例えばグリセロールまたはトリメチロールプロパンなどのトリアルコール、またはペンタエリスリトールなどのクアトロールも用いて、2を超えるポリエーテル(b1)の官能価を確立する。

30

**【0036】**

ポリエステルアルコール(b1)は、好ましくは10～300、特に好ましくは15～250、より好ましくは20～200、さらにより好ましくは30～150、さらにより好ましくは40～100、特に50～80のヒドロキシル価を有する。ポリエステルアルコール(b1)の数平均分子量は、好ましくは750g/モルを超え、およびより好ましくは850～5000g/モル、特に好ましくは1000～3000g/モル、および特に1000～2500g/モルである。

**【0037】**

ポリエステルオール(b1)の平均官能価は、好ましくは1～8、より好ましくは2～6、特に好ましくは2～4、より好ましくは2～3、さらにより好ましくは2.1～2.8、および特に2.3～2.7である。官能価の調整は知られている。よって官能価は、酸成分中で2を超える官能価を有する酸の割合、およびアルコール成分中で2を超える官能価を有するアルコールの割合を介して、調整してよい。

40

**【0038】**

イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)の総質量に基づくポリエステルオール(b1)の質量割合は、好ましくは0.1質量%～50質量%、特に好ましくは1質量%～30質量%、より好ましくは2質量%～25質量%、さらにより好ましくは3～20質量%、さらにより好ましくは4～15質量%、および特に5～10質量%である。

50

本発明の特に好ましい実施形態では、成分 (b) はポリエーテルオールを含み、さらに好ましい実施形態では、ポリエステルオール (b1) に加えてさらなるポリエステルオールを含まない。

【0039】

特に好ましい実施形態では、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物 (b) の総質量に基づく式  $-OC(O)-CH_2-C(O)-O-$  のマロン酸ラジカルの含有量は、0.01質量% ~ 30質量%、より好ましくは0.1質量% ~ 20質量%、特に好ましくは0.5質量% ~ 15質量%、および特に1質量% ~ 10質量%である。

【0040】

触媒 (c) は、ポリオール (b)、および任意に鎖延長剤および架橋剤 (e) および化学的発泡剤 (d) と、有機の、任意に修飾されたポリイソシアネート (a) との反応を大幅に加速する。触媒 (c) には、好ましくは組み込み可能なアミン触媒が含まれる。

10

【0041】

ポリウレタンの製造に用いることができる典型的な触媒として、例えばアミジン、例えば2,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、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、N-メチル-、N-エチル-および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レンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルジアミノエチルエーテル、ビス(ジメチルアミノプロピル)ウレア、ジメチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-アザビシクロ[3.3.0]オクタン、および好ましくは1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、およびアルカノールアミン化合物、例えばトリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、N-メチル-およびN-エチルジエタノールアミンおよびジメチルエタノールアミンが挙げられる。同様に考えられるのは、有機金属化合物、好ましくは有機スズ化合物、例えば有機カルボン酸のスズ(II)塩、例えばスズ(II)アセテート、スズ(II)オクトエート、スズ(II)エチルヘキサノエートおよびスズ(II)ラウレート、および有機カルボン酸のジアルキルスズ(IV)塩、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエートおよびジオクチルスズジアセテート、およびビスマスカルボキシレート、例えばビスマス(III)ネオデカノエート、ビスマス2-エチルヘキサノエートおよびビスマスオクタノエート、またはこれらの混合物が挙げられる。有機金属化合物は、単独で、または好ましくは強塩基性アミンと組み合わせて使用してよい。成分 (b) がエステルである場合、アミン触媒のみを用いることが好ましい。

20

30

【0042】

組み込み可能なアミン触媒は、少なくとも1個の、好ましくは1~8個のおよび特に好ましくは1~2個のイソシアネートに対して反応性の基、例えば第1級アミン基、第2級アミン基、ヒドロキシル基、アミド基またはウレア基、好ましくは第1級アミン基、第2級アミン基、ヒドロキシル基を有する。組み込み可能なアミン触媒は、特に自動車の内部に用いられる低放出のポリウレタンの製造に主に使用される。このような触媒は知られており、例えばEP1888664に記載されている。これらの触媒は、イソシアネート反応性基(単数または複数)に加えて好ましくは1個以上の第3級アミノ基を含む、化合物を含む。組み込み可能な触媒中の第3級アミノ基のうち少なくとも1個は、好ましくはラジカル当たり1~10個の炭素原子、特に好ましくはラジカル当たり1~6個の炭素原子を有する、少なくとも2個の脂肪族炭化水素ラジカルを有することが好ましい。第3級アミノ基が、メチルおよびエチルラジカル、加えてさらなる有機ラジカルから独立して選択される2個のラジカルを有する場合が特に好ましい。使用してよい組み込み可能な触媒の例として、ビス(ジメチルアミノプロピル)ウレア、ビス(N,N-ジメチルアミノエトキシエチル)カルバメート、ジメチルアミノプロピルウレア、N,N,N-トリメチル-N-ヒドロキシエチルビス(アミノプロピルエーテル)、N,N,N-トリメチル-N-ヒドロキシエチルビス(アミノエチルエーテル)、ジエチルエタノールアミン、ビス(N

40

50

、N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) アミン、ジメチルアミノプロピルアミン、3 - ジメチルアミノプロピル - N, N - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジアミン、ジメチル - 2 - (2 - アミノエトキシエタノール)、(1, 3 - ビス(ジメチルアミノ)プロパン - 2 - オール)、N, N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル) - N - イソプロパノールアミン、ビス(ジメチルアミノプロピル) - 2 - ヒドロキシエチルアミン、N, N, N - トリメチル - N - (3 - アミノプロピル) - ビス(アミノエチルエーテル)、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン - 2 - メタノールおよび3 - ジメチルアミノイソプロピルジイソプロパノールアミンまたはこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0043】

触媒(c)は、成分(b)の質量に基づく触媒/触媒の組み合わせとして、例えば、0.001 ~ 5 質量%、特に0.05 ~ 2 質量%の濃度で用いてよい。特に好ましい実施形態では、組み込み可能な触媒のみを触媒(c)として用いる。

10

#### 【0044】

本発明によるポリウレタンがポリウレタン発泡体の形態となる場合、本発明による反応混合物は発泡剤(d)をさらに含む。ポリウレタンの製造で知られている任意の発泡剤を用いてよい。これは、化学的および/または物理的発泡剤を含んでよい。このような発泡剤は、例えば、「Kunststoffhandbuch(プラスチックハンドブック)、第7巻、Polyurethane(ポリウレタン)」、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.4.5章に記載されている。「化学的発泡剤」とは、イソシアネートとの反応によりガス状生成物を形成する化合物を意味すると理解される。このような発泡剤の例として、水またはカルボン酸が挙げられる。「物理的発泡剤」とは、ポリウレタン製造の投入材料中に溶解または乳化され、ポリウレタン形成の条件下で蒸発する化合物を意味すると理解される。その例として、炭化水素、ハロゲン化炭化水素および他の化合物、例えばペルフルオロ化アルカン、例えばペルフルオロヘキサン、クロロフルオロヒドロカーボン、およびエーテル、エステル、ケトン、アセタールおよび/または液体二酸化炭素が挙げられる。発泡剤は、任意の所望の量で用いてよい。発泡剤は、得られるポリウレタン発泡体が10 ~ 850 g/L、特に好ましくは20 ~ 800 g/L、および特に25 ~ 500 g/Lの密度を有するような量で用いることが好ましい。水を含む発泡剤を用いることが特に好ましい。

20

#### 【0045】

用いることができる鎖延長剤および架橋剤(e)は、少なくとも2個のイソシアネート反応性基および400 g/モル未満の分子量を有する化合物を含み、2個のイソシアネート反応性水素原子を有する分子は鎖延長剤といい、2個を超えるイソシアネート反応性水素を有する分子は架橋剤という。しかしながら、鎖延長剤または架橋剤を省略することも可能である。しかしながら、鎖延長剤、架橋剤、または任意にこれらの混合物の添加は、機械的特性、例えば硬度を変更するために有利な場合がある。

30

#### 【0046】

鎖延長剤および/または架橋剤が用いられることとなる場合、これらは典型的には、各場合とも成分(b) ~ (e)の総質量に基づいて、0.5 質量% ~ 60 質量%、好ましくは1 質量% ~ 40 質量%、および特に好ましくは1.5 質量% ~ 20 質量%の量で用いる。

40

#### 【0047】

鎖延長剤および/または架橋剤(e)を用いる場合、ポリウレタンの製造においてよく知られている鎖延長剤および/または架橋剤を使用してよい。これらは、好ましくは、イソシアネート反応性官能基を有する低分子量化合物、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、グリコールおよびジアミンである。さらなる可能な低分子量の鎖延長剤および/または架橋剤は、例えば、「Kunststoffhandbuch、第7巻、Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.2および3.3.2章に記載されている。

#### 【0048】

助剤および/または添加剤(f)も用いてよい。ポリウレタンの製造で知られている任

50

意の助剤および添加物質を使用してよい。例として、界面活性物質、泡安定剤、気泡調整剤、離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、静真菌および静菌物質、および抗酸化剤が挙げられる。このような物質は知られており、例えば「Kunststoffhandbuch、第7巻、Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.4.4章および3.4.6~3.4.11章に記載されている。

【0049】

特にポリエステルオール (b1) と抗酸化剤との組み合わせは、アルデヒドなどの有機物質の放出をさらに低減する。抗酸化剤の例として、フェノール物質、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ベンゼンプロパノール酸、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-C7~C9分岐アルキルエステル、アミン系抗酸化剤、例えばN,N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、チオシナジスト、例えばジラウリル5-チオジプロピオネート、ホスファイトおよびホスホナイト、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、ベンゾフラノンおよびインドリノン、他の抗酸化剤、例えばO-、N-、およびS-ベンジル化合物、トリアジン化合物、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、置換および非置換安息香酸のエステル、ニッケル化合物および10-チオジプロピオン酸のエステルまたはこれら抗酸化剤の2種以上の混合物が挙げられる。このような抗酸化剤は、例えば、WO2017125291に記載されており、例えば、Irganox1076、Irganox245、Irganox2000、Irganox E201(ビタミンE)、Irganox5057またはIrgafos38の商品名で市販されている。

【0050】

本発明によるポリウレタンの製造は、一般に、(a)ポリイソシアネート、(b)イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、(c)触媒および任意に(d)発泡剤、(e)鎖延長剤および/または架橋剤、および(f)助剤および/または添加剤を混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを含む。成分(a)~(c)および任意に(d)~(f)は、ポリイソシアネート(a)のNCO基の、成分(b)、(c)、(d)および任意に(e)および(f)の反応性水素原子の合計に対する当量比が、0.75~1.5:1、好ましくは0.8~1.25:1であるような量で反応させる。発泡プラスチック(cellular plastics)が少なくとも部分的にイソシアヌレート基を含む場合、ポリイソシアネート(a)のNCO基の、成分(b)、(c)、(d)、および任意に(e)および(f)の反応性水素原子の合計に対する比は、1.5~20:1、好ましくは1.5~8:1で典型的に使用される。1:1の比は、100のイソシアネート指数に対応する。

【0051】

ポリオール成分(A)およびイソシアネート成分(B)を混合して反応させる、2成分プロセスがしばしば使用される。イソシアネート成分(B)及びポリオール成分(A)をそれぞれ予備混合する。イソシアネート成分(B)はポリイソシアネート(a)を含み、ポリオール成分(A)は典型的には、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)、触媒(c)、および任意に発泡剤(d)、鎖延長剤および/または架橋剤(e)、および助剤および/または添加剤(f)を含む。プレポリマーをイソシアネート成分(B)として用いる場合、例えば、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)および/または鎖延長剤および/または架橋剤(e)から選択される、イソシアネート反応性成分の一部を、化合物(a-1)と混合してポリイソシアネートポリマーを提供してもよい。このようなポリイソシアネートプレポリマーは、ポリイソシアネート(a)に記載している。本発明の一実施形態では、ポリエステルオール(b1)をイソシアネート成分(B)の製造に使用して、ポリオール成分(A)がポリエステルオール(b1)を含まないようにする。本発明のさらなる実施形態では、ポリエステルアルコール(b1)は、部分的にまたは好ましくは完全にポリオール成分(A)に含まれる。

## 【 0 0 5 2 】

本発明によるポリウレタンを製造するための特定の出發物質 ( a ) ~ ( f ) は、各場合とも、製造する本発明のポリウレタンが熱可塑性ポリウレタン、軟質発泡体、半硬質発泡体、硬質発泡体または一体型発泡体である場合、量的および質的にわずかに異なるのみである。よって例えば、固体ポリウレタンの製造には発泡剤を用いず、熱可塑性ポリウレタンの製造には主に厳密に二官能の出發物質を用いる。さらに、本発明によるポリウレタンの弾性および硬度は、例えば、少なくとも2個の反応性水素原子を有する高分子量化合物の官能価および鎖長によって変えてよい。そのような変更は当業者に知られている。

## 【 0 0 5 3 】

固体ポリウレタンを製造するための反応物は、例えばEP0989146またはEP1460094に記載されており、軟質発泡体を製造するための反応物は、例えばPCT/EP2005/010124およびEP1529792に、半硬質発泡体を製造するための反応物は、例えば、「Kunststoffhandbuch、第7巻、Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第5.4章に、硬質発泡体を生成するための反応物は、例えばPCT/EP2005/010955に、および熱可塑的に発泡可能な硬質発泡体は、例えばEP2247636に、および一体型発泡体を製造するための反応物は、例えばEP364854、US5506275またはEP897402に記載されている。これらの文献に記載されているポリオールの一部は、ポリエステルオール ( b 1 ) で置き換える。

## 【 0 0 5 4 】

本発明による方法に加えて、本発明はさらに、本発明による方法によって得ることができるポリウレタンを提供する。

## 【 0 0 5 5 】

ポリウレタンからの有機物質の放出は、反応したまたは反応しているポリウレタンと、ポリエステルオール ( b 1 ) との接触によって起こしてもよい。ポリウレタンは、任意の所望の方法で製造してよく、ポリエステルオール ( b 1 ) を使用して製造を行う必要はない。この製造は当業者に知られており、引用した文献に記載されている。このようにして製造したポリウレタンを、次いで例えば、ポリエステルオール自体またはポリエステルオール ( b 1 ) を含む溶液、例えば水溶液の噴霧施与によって、ポリエステルオール ( b 1 ) で濡らす。ポリエステルオール ( b 1 ) は、離型剤の一部として用いてもよく、得られるポリウレタンに型のコーティング後に直接施与してもよい。施与するポリエステルオール ( b 1 ) の量は、各場合ともポリエステルオール ( b 1 ) を含まないポリウレタンの総質量に基いて、典型的には0.1質量% ~ 20質量%、特に好ましくは1質量% ~ 15質量%、より好ましくは1.5質量% ~ 10質量%、さらにより好ましくは2質量% ~ 6質量%である。本発明はさらに、このようなポリウレタンを提供する。

## 【 0 0 5 6 】

本発明によるポリウレタンは、好ましくは、閉鎖空間において、例えば居住用建物の断熱材料として、例えばパイプおよび冷蔵庫用の絶縁体として、家具構築において、例えば装飾的要素としてまたはシートクッションとして、マットレスとしておよび車両の内部において、例えば自動車の室内において、例えばステアリングホイール、ダッシュボード、ドアトリム、カーペット発泡体裏地、音響発泡体 ( acoustic foam ) として、例えばヘッドライナーとして、およびヘッドレストまたはギアノブとして、使用することが好ましい。本発明によるポリウレタンについて、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの両方の放出が、添加剤を含まない対照製品との比較だけでなく、アルデヒド低減のための従来技術の添加剤との比較においても、著しく低減される。本発明によるポリウレタンはさらに、VDA278による揮発性有機化合物 ( VOC ) およびVDA277によるTVOCを非常に少量しか排出しない。化合物 ( b 1 ) は熱的に安定である。その結果この化合物は、或る特定のポリウレタン発泡体の製造で発生する場合がある最高で200 までの反応温度でさえも活性を失うことはない。ポリエステルアルコール ( b 1 ) は、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物 ( b ) だけでなく、触媒 ( c )、および存在する場

10

20

30

40

50

合は発泡剤、特に水を含む発泡剤（d）、鎖延長剤および/または架橋剤（e）および助剤および/または添加剤（f）も典型的には含む、慣例のポリオール成分において特に、貯蔵安定性がある。本発明において、貯蔵安定性とは、室温で密封容器に貯蔵した後、室温でのピーカー試験におけるクリーム時間および立ち上がり時間が、ポリオール成分を提供するための混合時間と比較して、50%以下、好ましくは30%および特に20%変化することを意味すると理解される。貯蔵安定性は、好ましくは1週間より長く、特に好ましくは4週間より長く、および特に3ヶ月より長い。

【0057】

ポリエステルオール（b1）は、本発明によるポリウレタンのプラスチックへの接着性を改善するための接着促進剤として、さらに使用してよい。よって本発明は、本発明によるポリウレタンが接着結合されているプラスチックを含む複合要素にも関し、複合要素は、本発明によるポリウレタン反応混合物をプラスチックに施与し、それを反応させてプラスチック上のポリウレタンを提供することによって、得ることができる。

10

【0058】

本発明によるポリウレタンとプラスチックとを含む本発明による複合要素は、例えば、プラスチックとして熱硬化性物質または熱可塑性物質を含んでよい。熱可塑性物質を用いることが好ましい。慣例の熱可塑性物質には、例えばポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、アクリロニトリルスチレンアクリルエステル（ASA）、ポリカーボネート（PC）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）が含まれる。複合要素は、好ましくは、プラスチック（i）として、熱可塑性ポリオレフィン（TPO）、例えばポリエチレンおよび/またはポリプロピレン、ポリ塩化ビニル（PVC）、スチレン無水マレイン酸（SMA）および/またはポリカーボネート/スチレン-アクリロニトリル/アクリロニトリル-ブタジエンブレンド（PC/ABS）を、好ましくはフィルム、シートの形態で、またはケーブル材料として含む。

20

【0059】

プラスチック（i）は、複合要素の製造のための慣例の材料の形態で、例えば、一般に0.2~2mmの厚さを有するシートまたはフィルムとして、用いてよい。

【0060】

このようなフィルムは市販されており、その製造はよく知られている。フィルムは好ましくは0.2~2mmの厚さを有する。少なくとも2つの層を含むフィルムも（i）として用いることができ、ここで例えば1つの層はASAおよび/またはポリカーボネート材料を含む。

30

【0061】

プラスチックは、導電体の絶縁に典型的に使用されるあらゆる慣例のプラスチックベースの材料をさらに含む。これらには、ポリ塩化ビニル（PVC）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、ポリプロピレン（PP）およびエチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）が含まれる。

【0062】

スチレン無水マレイン酸（SMA）および/またはポリカーボネート/スチレン-アクリロニトリル/アクリロニトリル-ブタジエンブレンド（PC/ABS）で構成されるプラスチックは、慣例の材料の形態で、例えば計測パネルまたはドアトリム部品用の硬化部分として使用して、複合要素を製造してよい。前記応用の表皮材料は、熱可塑性ポリオレフィン（TPO）およびポリ塩化ビニル（PVC）で作られることが多い。

40

【0063】

接着促進剤として使用する場合、ポリエステル（b1）は、30~100、好ましくは40~90、および特に好ましくは50~75mg KOH/gのヒドロキシル価を有することが好ましい。接着促進剤の割合は、イソシアネート反応性基を有する化合物（b）の総質量に基づいて、好ましくは0.1質量%~15質量%、特に好ましくは0.5質量%

50

～ 10 質量%、および特に 1 質量%～ 5 質量%である。

【0064】

本発明による複合要素の製造は、本発明によるポリウレタンを製造するための反応混合物をプラスチックと接触させることによって、典型的には接着剤などのさらなる接着性生成材料を使用せずに行う。本発明によるポリウレタンを製造するためのプラスチックおよび反応混合物は、例えば型内で、互いに接触させることが好ましい。そうでない場合、ポリウレタンの製造、例えば軟質発泡体、半硬質発泡体または一体型発泡体、特に好ましくは半硬質発泡体および一体型発泡体の製造は、周知の方法、例えばワンショットプロセスにより、周知の道具、型、混合装置および投入手段で行う。

【0065】

本発明による複合要素は、ポリエステルポリオール (b1) の使用に起因して、特にプラスチックとポリウレタンとの間に著しく改善された接着性を呈する。この接着性は、様々な方法で、例えばプラスチックの剥離に必要な力を測定することによって、測定してよい。シート状に結合された複合材の場合、DIN 53289 または 53530 によるプラスチックとポリウレタンとの間の 2.5 N/cm 以上の剥離力は、新しい状態と高温および高温/多湿の貯蔵後の両方とで達成されることが好ましい。接着性はまた、主観的な評価基準に従って測定してもよい。ケーブルの被覆およびグロメットでは、縦方向の水密性は、プラスチックとポリウレタンとの間に接着性がある場合にしか保証されない。これは、例えば、DELPHI の内部仕様 (REI-WDP1)、Ford の内部仕様 (WSS-M15P45-A:FLTM-BI104-01)、または PSA-Peugeot-Citroen の標準 (B217050) により試験する。水カラムをグロメットの片側に配置する。グロメットの反対側で水分が測定可能である場合、試験片は失格である (F)。さらに、ケーブル被覆の透過性を、上昇した空気圧で試験を行い、圧力降下を測定することによって、評価することがある。

【0066】

本発明による複合要素は、車両または航空機製造または建物構築における要素として、例えばダッシュボード、ドアトリム、荷物棚、コンソール、アームレストまたはドアミラーとして、使用することが好ましい。本発明による複合要素は、導電体の被覆にさらに用いられる。これには、寸法的に安定した発泡ケーブルセットの製造だけでなく、グロメット、コネクタ、中継ポット (relay potting) の製造も含まれる。ポリウレタンは、車両または航空機の製造および建物構築における製品において、および電気導体の絶縁体において、好ましくは発泡した形態である。コネクタおよび中継ポットの場合、ポリウレタンは好ましくはコンパクトな形態である。

【0067】

以下、実施例を参照して、本発明を説明する。

【実施例】

【0068】

出発材料：

ポリオール A：平均 OH 価 28 mg KOH/g、官能価 2.7、およびポリエーテルの総質量に基づくプロピレンオキシド含有量 84 質量%を有する、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドをベースとするグリセロール開始ポリエーテルポリオール。

ポリオール B：OH 価 250 mg KOH/g 及び官能価 2.0 を有する、ポリオール A (35 質量%)、プロピレンオキシド (45 質量%) およびジメチルアミノプロピルアミン (20 質量%) をベースとするポリエーテルポリオール。

ポリオール C：OH 価 490 mg KOH/g 及び官能価 4.3、スクロース含有量 20 質量%、グリセロール含有量 13% およびプロピレンオキシド含有量 67% 質量を有する、スクロース、グリセロールおよびプロピレンオキシドをベースとするポリエーテルオール。

イソシアネート A：カルボジイミド修飾 4,4'-MDI 85 質量%と、29.8 質量%の NCO 含有量を有するポリマー-ジフェニルメタンジイソシアネート (PMDI) 15 質量%との混合物。

10

20

30

40

50

## 【0069】

TEOA：トリエタノールアミン

Isopur SU-12021：ISL-Chemie社の黒色ペースト

Jeffcat DPA：Huntsman社の触媒

Jeffcat ZF10：Huntsman社の触媒

添加剤：

V1：トリメチロールプロパントリアセトアセテート

V2：マロン酸とジエチレングリコールとの反応生成物（2：3、Mw458g/mol）

V3：1モルのポリオールCと4モルのメチルアセトアセテートとのエステル化生成物

V4：平均OH価55mg KOH/gを有する、アジピン酸、1,4-ブタンジオール、  
イソフタル酸、モノエチレングリコールで構成されたポリエステルポリオール

10

A1：平均OH価70mg KOH/gを有する、ジエチルマロネート、アジピン酸（モル比4：1）、1,6-ヘキサジオールおよびグリセロールから構成されたポリエステルポリオール

A2：平均OH価71mg KOH/gを有する、ジエチルマロネート、1,6-ヘキサジオールおよびグリセロールで構成されたポリエステルポリオール

A3：平均OH価58mg KOH/gを有する、ジエチルマロネート、アジピン酸（モル比4：1）および1,6-ヘキサジオールで構成されたポリエステルポリオール

A4：平均OH価56mg KOH/gを有する、ジエチルマロネートおよび1,6-ヘキサジオールから構成されたポリエステルポリオール。

20

## 【0070】

添加剤A1～A4の合成

A1の合成：

最初に、142.29gのアジピン酸、0.01gのTTB（チタン（IV）ブトキシド、CAS：5593-70-4）、23.02gのグリセロールおよび604.87gの1,6-ヘキサジオールを、温度計、窒素注入口、加熱マントル、蒸留カラムおよび攪拌機を備えた4lの丸首フラスコに入れ、120℃に加熱した。酸が完全に溶解したら、温度を段階的に240℃に上げ、数時間かけて水を240℃で留去した。4時間後、酸価は0.1mg KOH/gであり、反応混合物を150℃に冷却した。623.79gのジエチルマロネートを加え、反応温度を段階的に180℃に上げた。8時間後、さらに19gのジエチルマロネートを加え、バッチを180℃でさらに6時間攪拌した。さらに6.9gのジエチルマロネートを加え、エタノールを180℃でさらに2時間留去した。バッチを冷却し、1.5gのIrganox 1076で安定化した。70.3mg KOH/gのヒドロキシル価、<0.1mg KOH/gの酸価、および25℃で5118mPasの粘度を有する無色のポリエステルポリオールが得られた。

30

## 【0071】

A2の合成：

最初に、855.74gのジエチルマロネート、630.87gの1,6-ヘキサジオール、23.02gのグリセロール、および0.01gのTTB（チタン（IV）ブトキシド、CAS：5593-70-4）を、温度計、窒素注入口、加熱マントル、蒸留カラムおよび攪拌機を備えた4lの丸首フラスコに入れた。温度を段階的に160℃に上げた。エタノールを160℃で7時間留去した。続いてさらに50gのジエチルマロネートを加え、反応混合物を160℃で7時間沸騰させた。生成物を、1.5gのIrganox 1076で安定化した。71mg KOH/gのヒドロキシル価、<0.1mg KOH/gの酸価、および25℃で3114mPasの粘度を有する無色のポリエステルポリオールが得られた。

40

## 【0072】

A3の合成：

最初に、141.31gのアジピン酸、0.01gのTTB（チタン（IV）ブトキシド、CAS：5593-70-4）および630.45gの1,6-ヘキサジオールを

50

、温度計、窒素注入口、加熱マントル、蒸留カラムおよび攪拌機を備えた4 lの丸首フラスコに入れ、120 に加熱した。酸が完全に溶解したら、温度を段階的に240 に上げ、数時間かけて水を240 で留去した。5時間後、酸価は0.1 mg KOH / gであり、反応混合物を150 に冷却した。619.50 gのジエチルマロネートを加え、反応温度を段階的に180 に上げた。11時間後、さらに16.5 gのジエチルマロネートを加え、バッチを180 でさらに3時間攪拌した。バッチを冷却し、1.50 gのIrganox 1076で安定化した。57.7 mg KOH / gのヒドロキシル価、< 0.1 mg KOH / gの酸価、および25 で4698 mPasの粘度を有する無色のポリエステルポリオールが得られた。

#### 【0073】

A4の合成：

最初に、809.37 gのジエチルマロネート、656.28 gの1,6-ヘキサジオールおよび0.01 gのTTB(チタン(IV)ブトキシド、CAS:5593-70-4)を、温度計、窒素注入口、加熱マントル、蒸留カラムおよび攪拌機を備えた4 lの丸首フラスコに入れた。温度を段階的に160 に上げた。エタノールを160 で4時間留去した。続いてさらに50 gのジエチルマロネートを加え、反応混合物を160 で5時間沸騰させた。生成物を、1.5 gのIrganox 1076で安定化した。56.1 mg KOH / gのヒドロキシル価、< 0.1 mg KOH / gの酸価、および25 で3338 mPasの粘度を有する無色のポリエステルポリオールが得られた。

#### 【0074】

方法：

粘度の測定：特に明記しない限り、ポリオールの粘度は、25 でDIN EN ISO 3219(1994)に従って、Rheotec RC20回転粘度計でCC25 DINスピンドル(スピンドル直径：12.5 mm、測定シリンダーの内径：13.56 mm)を使用して、50 1/sのせん断速度で測定した。

#### 【0075】

ヒドロキシル価の測定：ヒドロキシル価は、無水フタル酸法DIN 53240(1971-12)により測定し、mg KOH / gで報告した。

#### 【0076】

酸価の測定：酸価はDIN EN 1241(1998-05)により測定し、mg KOH / gで報告した。

#### 【0077】

ホルムアルデヒドは、ASTM D-5116-06と同様の手順で測定した。チャンバーの寸法は4.7リットルであった。使用したポリウレタン試料は、発泡体の内側からの寸法が110 mm x 100 mm x 25 mmの切片であった。測定中の測定チャンバー内の温度は65、相対湿度は50%であった。空気交換率は毎時3.0リットルであった。ポリウレタンからの揮発性アルデヒドを含む排気空気流を、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンでコーティングされたシリカを含むカートリッジに120分にわたって通した。次いで、DNPHカートリッジをアセトニトリルと水との混合物で溶出した。溶出液中のホルムアルデヒドの濃度は、HPLCで測定した。この設定では、ホルムアルデヒド放出量の検出限界は11 μg / m<sup>3</sup>であった。

#### 【0078】

TVOCは、VDA 277に従った手順で測定した。

#### 【0079】

接着性を調査するために、上記のように試験片を作り、PVCフィルム(試験フィルム、0.42 mm、Benecke-Kaliko社、ドイツ)を型内に置いた。接着性は、製造から1時間後に主観的な試験法を使用して評価した。これは、ポリウレタンシートからPVCフィルムを剥がし、1~5の評価スケールを使用して接着性を評価することによって行った。スケールの定義は以下のとおりである：

5 接着破壊、接着なし

10

20

30

40

50

- 4 凝集破壊、PVCフィルムはポリウレタンシートから容易に除去される
  - 3 凝集破壊、PVCフィルムはポリウレタンシートから除去できる
  - 2 凝集破壊、PVCフィルムはポリウレタンシートからの除去が困難
  - 1 凝集破壊、PVCフィルムはポリウレタンシートからの除去が非常に困難
- 1～2の評価は一般に、例えば自動車用途に十分な接着性に相当する。

【0080】

一般的な製造例

混合物Aは、以下の成分を混合することによって製造した：

- 87.1質量部のポリオールA
- 3.0質量部のポリオールB
- 1.5質量部のTEOA
- 0.5質量部のIsopur SU-12021
- 2.3質量部の水
- 0.4質量部のJeffcat DPA
- 0.2質量部のJeffcat ZF10
- 0.5～5質量部の表1による化合物V1～V4およびA1～A4。

10

【0081】

表1による混合物AおよびイソシアネートAおよび添加剤を、100のイソシアネート指数で互いに混合して密閉型に加え、160g/Lの平均密度を有する成形物を得た。

【0082】

特性

表1は、ホルムアルデヒド放出量に関するVDA277によるTVOCの値、および貯蔵後の反応時間および接着性に対するポリエステルオール(b1)の影響も示す。

20

【0083】

【表1】

表1

	Aにおける質量部	VDA 277 TVOC (ppm)	ホルムアルデヒド (µg/m³)	50℃で1週間貯蔵後のクリーム時間/完全な立ち上がり時間		接着性
対照	-	10	676	11	60	5
V1	0.5	123	64	11	60	5
V1	5	1754	n.m.	12	64	4
V2	0.5	15	198	13	70	5
V2	5	83	14	32	150	5
V3	0.5	104	105	12	60	4
V3	5	1603	n.m.	12	60	4
V4	5	8	660	10	60	1
A1	5	10	58	10	62	1
A2	5	n.m.	36	11	62	1
A3	5	9	62	11	60	1
A4	5	8	43	11	61	2

30

40

【0084】

表1は、比較試験の添加剤V1～V3がホルムアルデヒド放出量を著しく低減する一方で、VDA277によるTVOC放出量は対照例と比較して著しく上昇していることを示す(n.m.は「測定されず」を表す)。化合物V4は、良好な接着性をもたらし、VDA277による放出量は少ないが、ホルムアルデヒド放出量は対照例の範囲内であることを示している。対照的に、本発明の化合物A1～A4は、ホルムアルデヒド放出量だけでなく、VDA277による放出量においても著しい減少を示している。これらの20pp

50

m未満の値は、自動車製造部門で要求される最大値を下回る。同様に、化合物 A 1 ~ A 4 も、混合物 A を 5 0 で 1 週間貯蔵した後のクリーム時間および立ち上がり時間に本質的に影響を及ぼさないが、比較例化合物 V 2 は、特に著しく高い値をもたらしている。さらに、本発明のポリエステルオール ( b 1 ) を使用する実施例は、P V C フィルムへの非常に良好な接着性を示す。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

**B 2 9 C 44/12 (2006.01)**  
**B 2 9 C 44/38 (2006.01)**  
**C 0 8 G 101/00 (2006.01)**

## F I

B 2 9 C 44/12  
 B 2 9 C 44/38  
 C 0 8 G 101:00

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100100354

弁理士 江藤 聡明

(72)発明者 トモヴィッチ, ジェリコ

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラッセ 6 0

(72)発明者 ツアルバクシュ, ジルス

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 オテロ マルチネス, イラン

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラッセ 6 0

審査官 引 智子

(56)参考文献 特表 2 0 1 7 - 5 0 2 1 1 1 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 G , B 2 9 C