

(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2014-524493

(P2014-524493A)

(43) 公表日 平成26年9月22日(2014.9.22)

(51) Int.Cl.

C08G 18/63 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

F 1

C08G 18/63
C08F 2/44
C08F 283/06
C08G 101:00

テーマコード(参考)

F 4 J O 1 1
C 4 J O 2 6
4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2014-525436 (P2014-525436)
(86) (22) 出願日 平成24年8月14日 (2012.8.14)
(85) 翻訳文提出日 平成26年4月15日 (2014.4.15)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2012/065915
(87) 國際公開番号 WO2013/024101
(87) 國際公開日 平成25年2月21日 (2013.2.21)
(31) 優先権主張番号 11177819.7
(32) 優先日 平成23年8月17日 (2011.8.17)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 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 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
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者 エムゲ, アンドレアス
中国、200127 シャンハイ、11-
1102、トンシウ ロード 99

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬質ポリウレタン発泡体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】 本発明は、粒子が主に気泡壁に組み込まれている粒子含有ポリウレタン発泡体に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

粒子含有ポリウレタン発泡体であって、該粒子が主に気泡壁に組み込まれ、該粒子がオレフィン性不飽和モノマーのポリマー又は無機粒子であり、前記粒子の表面が表面活性物質によって変性されていることを特徴とする、粒子含有ポリウレタン発泡体。

【請求項 2】

前記表面活性物質が、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも 1 つ有するポリエーテルシロキサンである、請求項 1 に記載の発泡体。

【請求項 3】

- a) ポリイソシアネートを、
10
- b) イソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を有する化合物と、
- c) 発泡剤の存在下で、

反応させることにより硬質ポリウレタン発泡体を製造する方法であって、

成分 a) 又は b) のうち少なくとも 1 つが、表面活性物質により表面が変性された粒子を含む、方法。

【請求項 4】

少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも 1 つ有するポリエーテルシロキサンを表面活性剤として使用することを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記粒子が前記成分 b) 中に存在する、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記成分 b) が、少なくとも 1 つの粒子含有ポリエーテルアルコール b i) を含み、該 b i) がイソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を含み、ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により調製されており、該モノマーの少なくとも 1 つがオレフィン性不飽和結合及び表面活性基を含むことを特徴とする、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記成分 b) が、少なくとも 1 つの粒子含有ポリエーテルアルコール b i) を含み、該 b i) がイソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を含み、ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により調製されており、グラフト粒子がその製造後に表面活性成分との反応により変性されることを特徴とする、請求項 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記成分 b) が少なくとも 1 つの更なるポリオール b i i) を含む、請求項 3 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリオール b i) 又は b i i) が、脂肪族アミンを用いて開始されたポリエーテルアルコール b i i 2) を含むことを特徴とする、請求項 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリオール b i) 又は b i i) が、芳香族アミンを用いて開始されたポリエーテルアルコール b i i 3) を含むことを特徴とする、請求項 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ポリオール b i) 又は b i i) が、糖を用いて開始されたポリエーテルアルコール b i i 4) を含むことを特徴とする、請求項 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記ポリオール b i) 又は b i i) が、3 官能アルコールを用いて開始されたポリエーテルアルコール b i i 5) を含むことを特徴とする、請求項 3 ~ 8 のいずれか一項に記載

10

20

30

40

50

の方法。

【請求項 1 3】

前記ポリオール b_i) 又は b_{i i}) が、 2 官能アルコールを用いて開始されたポリエーテルアルコール b_{i i 6}) を含むことを特徴とする、請求項 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

化合物 b) が少なくとも 1 つのポリオール b_{i i 4}) 及び少なくとも 1 つのポリオール b_{i 1}) 及び / 又は b_{i i 2}) を含むことを特徴とする、請求項 3 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により調製できる粒子含有ポリエーテルアルコールであって、前記オレフィン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つが表面活性性質を有することを特徴とする粒子含有ポリエーテルアルコール。

【請求項 1 6】

ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により粒子含有ポリエーテルアルコールを調製する方法であって、前記オレフィン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つが表面活性性質を有することを特徴とする方法。

【請求項 1 7】

ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合による請求項 1 5 に記載の粒子含有ポリエーテルアルコールの調製方法であって、前記調製がセミバッチプロセスで実施されることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリイソシアネートをイソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を有する化合物と反応させることによる、硬質ポリウレタン発泡体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

硬質ポリウレタン発泡体は、古くから知られており、文献に頻繁に記載されている。硬質ポリウレタン発泡体は、通常、ポリイソシアネートを少なくとも 2 個のイソシアネート基反応性水素原子を有する化合物、特に多官能アルコールと反応させることによって製造される。硬質ポリウレタン発泡体は、冷蔵装置の防振又は建築要素に好んで使用される。

【0 0 0 3】

硬質ポリウレタン発泡体の特性改良は現在続いている課題である。特に、発泡体の熱伝導率を低下する必要、及び機械的特性、特に圧縮強度を改良する必要がある。

【0 0 0 4】

この目的を達成する可能性のある方法は、充填剤含有ポリオールを硬質発泡体の製造に使用することである。充填剤含有ポリオールで頻繁に使用されるグループは、オレフィン性不飽和モノマー、特にスチレン及び / 又はアクリロニトリルのポリオール中、特にポリエーテルアルコール中での現場重合によって製造されるものである。このような生成物は一般的に知られており、ポリマー・ポリオール又はグラフト・ポリオールと呼ばれる。

【0 0 0 5】

グラフト・ポリオールを使用して製造される硬質ポリウレタン発泡体は、例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されている。上記文献に記載されている硬質発泡体は、離型時間が短く、機械的特性に優れ、熱伝導率が低い。

【0 0 0 6】

発泡体マトリックス中に粒子が均一に分布していることは、発泡体の特性にとって重要である。良好な分布は、最初の工程において、複数の粒子で構成される凝集物が形成されず、代わりに充填剤がポリマー材料中に均一に分布されていることを意味する。この場合

10

20

30

40

50

に限り、充填剤を経済的に実現可能な方法で使用できる。このような粒子の分布は、例えば特許文献1及び特許文献2に記載されているように、グラフトポリオールを使用して実現できる。

【0007】

凝集物の排除に加えて、発泡体中の粒子の分布にとって重要な点がもう1つある。それは、通常、ポリウレタン材料の少なくとも80%が硬質発泡体の気泡支柱内に存在することである（非特許文献1参照）。従って、事実上すべての粒子が気泡支柱内に存在し、数個の充填剤粒子のみが気泡壁内に存在する。発泡体が高い機械的圧縮応力又は引張り応力を受けたとき、材料はその弱点、すなわち非常に薄い気泡壁で破壊し始めるが、はるかに強い気泡支柱は最初は無傷のままである。充填剤による発泡体の補強を行う場合、使用される全充填剤のうち気泡壁に存在する部分のみが補強作用を有することから、充填剤のかなりの部分が気泡壁に存在することが必要である。先行技術によると、このような気泡壁の粒子濃度が高い状態での充填剤の分布は知られていない。

10

【0008】

硬質ポリウレタン発泡体の特性を最適化するために充填剤を使用するには、発泡体中の個々の粒子の分布を実質的に制御することが必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開第2005/097863号パンフレット

20

【特許文献2】国際公開第2004/035650号パンフレット

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】D.W. Reitz, M.A. Schutz, L.R. Glicksman "A basic study of aging of foam insulation", Journal of cellular plasticics, 1984, 20(2), 104-113.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、優れた機械的特性、低い熱伝導率及び優れた加工特性（例えば、離型時間の短縮）を示すポリウレタン発泡体、特に硬質ポリウレタン発泡体を提供することである。特に、発泡体の圧縮強度の改善が必要であり、これは発泡体の密度低下を可能にする。更に、ポリウレタンを製造するための出発成分、特にポリオール成分の発泡剤（ここでは特に無極性炭化水素）との高い相溶性も達成する必要がある。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の目的は、驚くべきことに、主として発泡体の気泡壁に組み込まれた粒子によって解決することができ、この粒子はオレフィン性不飽和モノマーのポリマー又は無機粒子であって、粒子表面が表面活性物質によって変性されている。

40

【0013】

従って、本発明は、粒子が主として気泡壁に組み込まれている粒子含有ポリウレタン発泡体であって、その粒子がオレフィン性不飽和モノマーのポリマー又は無機粒子であり、粒子表面が表面活性物質によって変性されているポリウレタン発泡体を提供する。

【0014】

本明細書において、用語「主として」は、その総重量を基準にして少なくとも50重量%の粒子が気泡壁に組み込まれていることを意味する。

【0015】

本発明は更に、

a) ポリイソシアネートを、

50

b) イソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を有する化合物と、

c) 発泡剤の存在下で

反応させることにより硬質ポリウレタン発泡体を製造する方法を提供し、

ここで成分 a) 又は b) の少なくとも 1 つは、その表面が表面活性物質によって変性された粒子を含む。

【0016】

本発明は更に、オレフィン性不飽和モノマーをポリエーテルアルコール中で現場重合することで調製でき、上記オレフィン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つが表面活性性質を有する、粒子含有ポリエーテルアルコールを提供する。 10

【0017】

本発明は更に、オレフィン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つが表面活性性質を有する、オレフィン性不飽和モノマーのポリエーテルアルコール中の現場重合による粒子含有ポリエーテルアルコールの製造方法を提供する。

【0018】

本発明の目的で、表面活性は、その化合物が不混和性材料、特に不混和性液体又は不混和性液体及び気体を相溶化することを意味する。このような化合物は、一方の材料と相溶性の基及び他方の材料と相溶性の基を有する。従って、表面活性化合物は、不混和性材料間の界面に結合するようになる。 20

【0019】

粒子は、好ましくは 50 μm 未満、特に 0.5 ~ 10 μm の範囲のサイズを有する。

【0020】

粒子は、好ましくは有機ポリマーのような有機粒子又は熱可塑性粒子及び無機粒子、特に、カーボンブラック又はグラファイトのような炭素リッチな粒子、又は酸化物、特に無機酸化物からなる群から選択される。 30

【0021】

上記のように、粒子の表面は、表面活性物質によって変性されているために表面活性を有し、これは特に、界面活性剤を粒子の表面に適用することによってもたらされる。界面活性剤の粒子への付着は、非共有結合又は好ましくは共有結合によって起こり得る。

【0022】

本発明の好ましい実施形態において、粒子は無機粒子である。無機粒子は、好ましくは上記の炭素リッチな粒子、例えばカーボンブラック若しくはグラファイト又は無機酸化物、特に金属酸化物である。 30

【0023】

無機粒子の場合、界面活性剤は、好ましくは界面活性剤が粒子の表面に付着するような方法で粒子と接触させられる。

【0024】

本発明の更に好ましい実施形態において、粒子はオレフィン性不飽和モノマーのポリマーである。

【0025】

この場合、粒子は成分 a) 又は好ましくは b) 中に分散された熱可塑性粒子であることができる。このようなプロセスは、溶融乳化プロセスとしても知られ、既知であり、例えば PCT 国際特許公開第 2009 / 138379 号に記載されている。 40

【0026】

この場合も、無機粒子の場合と同様に、界面活性剤は、好ましくは界面活性剤が粒子の表面に付着するような方法で粒子と接触させられる。

【0027】

本発明の特に好ましい実施形態において、粒子はポリオール、特にポリエーテルアルコール中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合によって製造される。この方法で調製されたポリオールは、一般的に知られており、しばしばグラフトポリオールと呼ばれる。 50

【0028】

2種類のプロセスによるグラフトポリオールの合成が知られており、多数の例に記載されている。セミバッチプロセスによるグラフトポリオールの製造は、以下の特許に記載されている：欧州特許第439755号及び米国特許第4522976号。特殊な形態のセミバッチプロセスがセミバッチシードプロセスであり、例えば欧州特許第510533号及び欧州特許第698628号に記載されているように、グラフトポリオールを反応の初期仕込みでシードとして追加的に使用する。連続プロセスによるグラフトポリオールの合成も既知であり、特にPCT国際特許公開第00/59971号及びPCT国際特許公開第99/31160号に記載されている。

【0029】

重合によって調製された有機粒子、特にポリエーテルアルコール中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合によって調製された有機粒子の場合、好ましくは界面活性剤及び少なくとも1つのオレフィン性基を有するモノマーの少なくとも1つによって、界面活性剤が粒子に導入されることが好ましい。

【0030】

このようなモノマーは、少なくとも1つの反応性基を有する界面活性剤を、この基に対して反応性の基及びオレフィン性不飽和基を有する化合物と反応させることによって調製できる。

【0031】

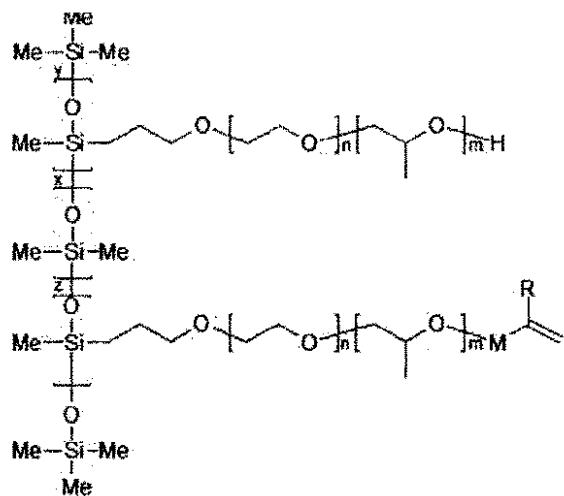
非共有結合的相互作用によって液体及び気体を相溶化できる界面活性剤を使用することが好ましい。このような化合物は、ポリウレタンの製造において泡安定剤として頻繁に使用される。

【0032】

このような界面活性剤の好ましい例は、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する側鎖を少なくとも1つ有するポリエーテルシロキサンであり、例えば次式のポリエーテルシロキサンである。

【0033】

【化1】



【0034】

式中、 x 、 y 、 z 、 n 及び m は数字であり、 R は1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり、 M は2～10個の炭素原子を有し、エーテル、エステル、ウレタン、アセタール基を介してポリエーテル鎖に結合する2価の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族基である。 x 、 y 、 z の合計は、好ましくはこれらの化合物中のシロキサン鎖の分子量が、例えば、2000～6000 g/mol、好ましくは4000～5500 g/molであるように選択される。 z は好ましくは1又は0であり、平均で0.9であり、 y は好ましくは3～20の範囲である。 x はそれに従って定義される。 n 及び m は、本発明によると、好ま

10

20

30

40

50

しくは側鎖が400～2500g/molの分子量を有するように選択される。比n/(n+m)は、好ましくは10～90%の範囲であり、m/(n+m)の値は好ましくは類似している。

【0035】

従って、本発明は好ましくは、少なくとも1つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも1つ有するポリエーテルシロキサンを界面活性剤として使用する本発明のプロセスを提供する。

【0036】

更に、本発明は好ましくは、表面活性物質が少なくとも1つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも1つ有するポリエーテルシロキサンである、本発明の発泡体を提供する。

【0037】

更に、本発明は好ましくは、ポリエーテルアルコール中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合によって調製できる本発明の粒子含有ポリエーテルアルコールを提供し、ここでオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも1つは、少なくとも1つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも1つ有するポリエーテルシロキサンを使用した結果として表面活性を有する。

【0038】

本発明は好ましくは、ポリエーテルアルコール中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合によって粒子含有ポリエーテルアルコールを調製するための本発明のプロセスも提供し、ここでオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも1つは、少なくとも1つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも1つ有するポリエーテルシロキサンを使用した結果として表面活性を有する。

【0039】

これらの化合物中のシロキサン鎖の分子量は、例えば、2000～6000g/mol、好ましくは4000～5500g/molである。これらの化合物の分子量は、例えば、10000～25000g/mol、好ましくは11000～22000g/mol、特に好ましくは11000～20000g/molである。

【0040】

ヒドロキシル基は、イソシアネート基に対して反応性である基を少なくとも1つ有する不飽和化合物と反応できる。これらの基は、酸性基又は酸無水物基であることができる。このような不飽和酸及び酸誘導体の例は、無水マレイン酸(MAn)、フマル酸、アクリレート誘導体及びメタクリレート誘導体である。好ましいのはMAnである。この基は好ましくは、得られるウレタン基がエステル基よりも加水分解に対して安定であることから、イソシアネート基である。不飽和イソシアネートの例は3-イソプロペニル-1,1-ジメチルベンジルイソシアネート(TMI)及びイソシアナトエチルメタクリレートであり、TMIが好ましい。オレフィン性不飽和基を有するこれらの化合物は、しばしばマクロマ又は安定剤と呼ばれる。

【0041】

上記の化合物の代わりに又は好ましくは上記の化合物と組み合わせて使用できる更なるマクロマは、通常、分子量Mwが1000g/molであり、少なくとも1つの(通常は末端の)反応性オレフィン性不飽和基を含む、直鎖又は分枝鎖ポリエーテルオールである。エチレン性不飽和基は、エチレン性不飽和カルボン酸及び/又はカルボン酸無水物、例えば無水マレイン酸、フマル酸、アクリレート誘導体及びメタクリレート誘導体、並びに不飽和イソシアネート誘導体、例えば3-イソプロペニル-1,1-ジメチルベンジルイソシアネート、イソシアナトエチルメタクリレートとの反応により、既存のポリオールに挿入することができる。別の経路は、ヒドロキシ基及びエチレン性不飽和を有する出発分子を用いたプロピレンオキシド及びエチレンオキシドのアルコキシ化によるポリオールの調製である。

【0042】

このようなマクロマの例は、米国特許第4390645号、米国特許第5364906号及び米国特許第6013731号に記載されている。

【0043】

界面活性剤をマクロマに組み込むことができる。

【0044】

本発明の更なる実施形態において、グラフトポリオールはポリエーテルアルコール中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合によって調製され、その際グラフト粒子は製造後に表面活性成分との反応によって変性されている。

【0045】

本発明の一実施形態において、界面活性剤はいかなるハロゲン原子も含まず、特にいかなるフッ素原子も含まない。 10

【0046】

これらのモノマーは、グラフトポリオールの調製時に粒子の表面に付着する。

【0047】

結果として、粒子は表面活性物質のようにふるまう。

【0048】

本発明に従って使用される表面活性粒子は、追加的に官能基を有することができ、好ましくは粒子がその基を介してPUマトリックスに化学的に結合できる。ただし、本発明の粒子は、表面に反応性官能基を有さないことも可能である。 20

【0049】

上記のように、本発明の発泡体は、a) ポリイソシアネートを、b) イソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を有する化合物と反応させることによって製造され、ここで成分a) 及びb) の少なくとも1つ、好ましくは成分b) は、粒子を含む。

【0050】

ポリイソシアネートの高い反応性が、機能不良及び望ましくない二次反応を招く可能性があることから、成分a) に粒子を組み込む方が好ましさで劣る。

【0051】

従って、成分b) は好ましくは、表面活性物質によってその表面が変性された粒子を含む。 30

【0052】

粒子含有ポリオール、特にポリエーテルアルコールは、記載の通り、好ましい実施形態において、ポリエーテルアルコール（しばしばキャリアポリオールと呼ばれる）中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合によって製造できる。これらのポリオールは、しばしばグラフトポリオールと呼ばれる。

【0053】

キャリアポリオールは、好ましくは、アルキレンオキシド、特にエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの、H官能性化合物、好ましくはヒドロキシ基又はアミノ基を有する化合物への付加によって調製される。H官能性化合物は、分子に2~4個のヒドロキシ基を有するアルコールであることができる。好ましい例は、グリセロール、トリメチロールプロパン及びグリコール、例えばエチレングリコール、ジチレングリコール、プロピレングリコール及びジプロピレングリコールである。本発明の更なる実施形態において、H官能性化合物は、2~4個の反応性水素原子を有する一級又は二級アミンである。脂肪族アミンの例は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン及びエタノールアミンである。好ましくは、芳香族アミン、好ましくはトルエンジアミン、ここでは特にそのオルト異性体を使用する。 40

【0054】

キャリアポリオールは、好ましくは40~250mg KOH/gの範囲のヒドロキシ値を有する。

【0055】

10

20

30

40

50

グラフトポリオールの固形分は、好ましくはグラフトポリオールの総重量を基準にして30～55重量%の範囲である。

【0056】

オレフィン性不飽和モノマーとして、好ましくはスチレン及び／又はアクリロニトリル、特に好ましくはスチレンとアクリロニトリルの混合物を使用する。この混合物のアクリロニトリル含有量は、特に好ましくは、混合物を基準にして30～80重量%の範囲である。

【0057】

グラフトポリオールb1)は好ましくは、ポリマーの粒径が0.1μm～8μm、好ましくは0.2μm～4μmであり、粒径の最大値が0.2～3μm、好ましくは0.2～2.0μmである。

【0058】

グラフトポリオールb1)の更に好ましい実施形態において、粒径分布は二峰性であり、すなわち、粒径の分布曲線が2つの極大を有する。このようなグラフトポリオールは、例えば、単峰性の粒径分布及び異なる粒径を有するグラフトポリオールを適切な比で混合することによって、又は反応の初期仕込みの際にオレフィン性不飽和モノマーのポリマーをキャリアポリオールとしてすでに含むポリオールを使用することによって、製造できる。この実施形態でも粒径は上記の範囲である。

【0059】

本発明の一実施形態において、グラフトポリオールは連続的に調製できる。

【0060】

更なる、好ましい実施形態において、グラフトポリオールは、セミバッチプロセスによって調製される。

【0061】

ポリウレタン発泡体、特に硬質発泡体の製造に関して、以下の詳細が提供される。

【0062】

使用可能な有機ポリイソシアネートa)は、好ましくは芳香族多官能イソシアネートである。

【0063】

具体例は、トリレン-2,4-及び2,6-ジイソシアネート(TDI)並びにその異性体混合物、ジフェニルメタン4,4'-、2,4'-及び2,2'-ジイソシアネート(MDI)並びにその異性体混合物、ジフェニルメタン4,4'-及び2,4'-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、ジフェニルメタン4,4'-、2,4'-及び2,2'-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の混合物(粗製MDI)並びに粗製MDIとトリレンジイソシアネートの混合物である。有機ジイソシアネート及びポリイソシアネートは、個別でも混合物の形でも使用できる。

【0064】

変性多官能イソシアネート、すなわち、有機ジイソシアネート及び／又はポリイソシアネートの化学反応によって得られる生成物も、頻繁に使用される。例として、イソシアヌレート及び／又はウレタン基を有するジイソシアネート及び／又はポリイソシアネートが挙げられてもよい。変性ポリイソシアネートは、互いに又は未変性有機ポリイソシアネート(例えば、ジフェニルメタン2,4'-、4,4'-ジイソシアネート、粗製MDI、トリレン2,4-及び／又は2,6-ジイソシアネート)と任意選択的に混合できる。

【0065】

さらに、多官能イソシアネートと多価ポリオールの反応混合物並びにその他のジイソシアネート及びポリイソシアネートとの混合物も使用できる。

【0066】

NCO含有量が29～33重量%であり25における粘度が150～1000mPa・sの範囲である粗製MDIは、有機ポリイソシアネートとして特に有用であることが見

10

20

30

40

50

出されている。

【0067】

粒子含有ポリオール b_i1)は、原則的に、イソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を有する単独化合物 b)として使用できる。ただし、この化合物 b 1)は好ましくは、イソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を有する他の化合物と混和して使用される。

【0068】

この目的で、イソシアネート基に対して反応性である少なくとも 2 個の水素原子を有する慣習的及び既知の化合物を使用することができる。好ましくは、ポリエーテルアルコール及び / 又はポリエステルアルコールをポリオール b 1)と組み合わせて使用する。

10

【0069】

ポリオール b 1)と共に使用されるポリエステルアルコールは、通常、 2 ~ 12 個の炭素原子、好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有する多官能アルコール (好ましくはジオール) と、 2 ~ 12 個の炭素原子を有する多官能カルボン酸 (例えば、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、好ましくはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及び異性ナフタレンジカルボン酸) の縮合によって調製される。

【0070】

ポリオール b 1)と共に使用されるポリエーテルアルコールは、通常は 2 ~ 8 、特に 3 ~ 8 の範囲の官能数を有する。

20

【0071】

特に、既知の方法、例えば触媒、好ましくはアルカリ金属水酸化物の存在下でのアルキレンオキシドのアニオン重合によって調製されたポリエーテルアルコールが使用される。

【0072】

アルキレンオキシドとして、通常はエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシド、好ましくは純 1 , 2 - プロピレンオキシドが使用される。

【0073】

出発分子として、少なくとも 3 個、好ましくは 4 ~ 8 個のヒドロキシ基又は少なくとも 2 個の一級アミノ基を分子内に有する化合物が特に使用される。

30

【0074】

少なくとも 3 個、好ましくは 4 ~ 8 個のヒドロキシ基を分子内に有する出発分子として、好ましくは、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、糖化合物 (例えばグルコース、ソルビトール、マンニトール及びスクロース) 、多価フェノール、レゾール (例えば、フェノールとホルムアルデヒドのオリゴマー状縮合生成物並びにフェノール、ホルムアルデヒド及びジアルカノールアミンのマンニッヒ縮合生成物) 、並びにメラミンを使用する。

【0075】

分子内に少なくとも 2 個の一級アミノ基を有する出発分子として、好ましくは、芳香族ジアミン及び / 又はポリアミン、例えばフェニレンジアミン、2 , 3 - 、 2 , 4 - 、 3 , 4 - 及び 2 , 6 - トルエンジアミン (TDA) 、特に 2 , 3 - 及び 3 , 4 - TDA 、並びに 4 , 4 ' - 、 2 , 4 ' - 及び 2 , 2 ' - ジアミノジフェニルメタン、更には脂肪族ジアミン及びポリアミン、例えばエチレンジアミンを使用する。 TDA の 2 , 3 - 及び 3 , 4 - 異性体はビシナル TDA とも呼ばれる。

40

【0076】

ポリエーテルアルコールは、好ましくは 3 ~ 8 の官能数及び好ましくは 100 mg KOH / g ~ 1200 mg KOH / g 、特に 240 mg KOH / g ~ 570 mg KOH / g のヒドロキシ値を有する。

【0077】

本発明のプロセスの好ましい実施形態において、グラフトポリオール b_i1) と脂肪族アミンを用いて開始された少なくとも 1 つのポリエーテルアルコール b_ii 2) の混合物

50

が、イソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を有する化合物として使用される。このポリエーテルアルコールb_{i i 2})は、好ましくは375~525mg KOH/gの範囲のヒドロキシ価を有する。

【0078】

本発明のプロセスの更に好ましい実施形態において、グラフトポリオールb_{i 1})と芳香族アミンを用いて開始された少なくとも1つのポリエーテルアルコールb_{i i 3})の混合物が、イソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を有する化合物として使用される。このポリエーテルアルコールb_{i i 3})は好ましくは375~525mg KOH/gの範囲のヒドロキシ価を有する。更に、ビシナルTDAを出発分子として用いた、100~250mg KOH/gのヒドロキシ価を有するポリエーテルアルコールをポリオールb_{i i 3})として使用できる。10

【0079】

本発明の更に好ましい実施形態において、グラフトポリオールb_{i 1})と糖、特にソルビトール又はスクロースを用いて開始された少なくとも1つのポリエーテルアルコールb_{i i 4})の混合物が、イソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を有する化合物として使用される。このポリエーテルアルコールb_{i i 4})は好ましくは300~700mg KOH/gの範囲のヒドロキシ価を有する。

【0080】

本発明の更に好ましい実施形態において、グラフトポリオールb_{i 1})と3価アルコール、特にグリセロール及び/又はトリメチロールプロパンを用いて開始された少なくとも1つのポリエーテルアルコールb_{i i 5})の混合物が、イソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を有する化合物として使用される。このポリエーテルアルコールb_{i i 5})は、好ましくは100~250mg KOH/gの範囲のヒドロキシ価を有する。20

【0081】

本発明の更に好ましい実施形態において、ポリオールb_i)又はb_{i i})は、2官能アルコールを用いて開始されたポリエーテルアルコールb_{i i 6})を含む。

【0082】

本発明の更に好ましい実施形態において、化合物b)は少なくとも1つのポリオールb_{i i 1})、少なくとも1つのポリオールb_{i i 4})及び少なくとも1つのポリオールb_{i i 2})及び/又はb_{i i 3})を含む。30

【0083】

好ましいポリオール成分は、10~30重量%の比率のポリオールb_{i i 1}、0~15重量%の比率のポリオールb_{i i 2}、15~40重量%の比率のb_{i i 3}、25~60重量%の比率のb_{i i 4}、及び0~15重量%の比率のb_{i i 5}を含む。

【0084】

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化合物b)は、任意選択的に併用してもよい鎖延長剤及び架橋剤も包含する。硬質ポリウレタン発泡体は、鎖延長剤及び/又は架橋剤を使用しても使用しなくても製造することができる。2官能鎖延長剤、3官能以上の架橋剤、又は任意選択的にこれらの混合物を添加することは、機械的特性の調整に有利となり得る。鎖延長剤及び/又は架橋剤として、好ましくはアルカノールアミン、特に、分子量が400未満、好ましくは60~300の範囲のジオール及び/又はトリオールを使用する。40

【0085】

鎖延長剤、架橋剤又はそれらの混合物は、少なくとも2個のイソシアネート基反応性水素原子を有する化合物b)を基準にして1~20重量%、好ましくは2~5重量%の量で有利に使用される。

【0086】

反応は通常、触媒、発泡剤及び慣習的に使用される助剤及び/又は添加剤の存在下で実施される。

【0087】

触媒として、イソシアネート基とイソシアネート基反応性基の反応を強力に加速する化合物が特に使用される。

【0088】

このような触媒は、二級脂肪族アミン、イミダゾール、アミジン及びアルカノールアミンのような強塩基性アミン又は有機金属化合物、特に有機スズ化合物である。

【0089】

硬質ポリウレタン発泡体にイソシアヌレート基も組み込む場合、それを目的とした特定の触媒が必要である。イソシアヌレート触媒として、通常、カルボン酸金属塩、特に酢酸カリウム及びその溶液が使用される。

【0090】

触媒は、要件に応じて、単独使用することも別の触媒と混合して使用することもできる。

【0091】

発泡剤として、好ましくはイソシアネート基と反応して二酸化炭素を排出する水を使用する。物理的発泡剤を水と併用するか又は水の代わりに使用することも可能である。これらは出発成分に対して不活性であり、室温で通常液体で、ウレタン反応条件下で気化する化合物である。これらの化合物の沸点は好ましくは50未満である。物理発泡剤として、室温で気体であり、過圧下で出発成分に投入又は溶解される化合物、例えば、二酸化炭素、低沸点アルカン及びフルオロアルカンも挙げられる。

【0092】

化合物は、通常、少なくとも4個の炭素原子を有するアルカン及びシクロアルカン、ジアルキルエーテル、エステル、ケトン、アセタール、1~8個の炭素原子を有するフルオロアルカン及びアルキル鎖に1~3個の炭素原子を有するテトラアルキルシラン（特にテトラメチルシラン）からなる群から選択される。

【0093】

例としては、プロパン、n-ブタン、イソブタン及びシクロブタン、n-ペンタン、イソペンタン及びシクロペンタン、シクロヘキサン、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、ギ酸メチル、アセトン並びに対流圏内で分解され、そのためオゾン層に無害であるフルオロアルカン（例えば、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン及び1,1,1,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン）、及びペルフルオロアルカン（例えば、C₃F₈、C₄F₁₀、C₅F₁₂、C₆F₁₄、又はC₇F₁₇）が挙げられる。上記の物理発泡剤は、単独で使用することも互いに組み合せて使用することもできる。

【0094】

発泡剤は、好ましくは少なくとも4個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素を少なくとも1つ含むことが特に好ましい。本発明のプロセスの好ましい実施形態において、水と脂肪族炭化水素の組み合わせが発泡剤として使用される。好ましい炭化水素は、n-ペンタン、イソペンタン及びシクロペンタンである。

【0095】

特に炭化水素を発泡剤として使用する場合に、粒子の気泡壁への最適な組み込みが起こり得る。

【0096】

本発明のプロセスは、必要な場合には、難燃剤、並びに慣習的に使用される助剤及び/又は添加剤の存在下で実施できる。

【0097】

難燃剤として、有機リン酸エステル及び/又はホスホン酸エステルを使用することができる。イソシアネート基反応性でない化合物を使用することが好ましい。塩素含有ホスホン酸エステルも好ましい化合物に包含される。

10

20

30

40

50

【0098】

この難燃剤の群の代表例は、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート及びジエチルエタンホスフェートである。

【0099】

更に、臭素含有難燃剤も使用できる。臭素含有難燃剤として、好ましくはイソシアネート基反応性基を有する化合物を使用する。このような化合物は、例えば、テトラブロモタル酸の脂肪族ジオールエステル及びジブロモブテンジオールのアルコキシ化生成物である。OH基を含む臭素化ネオペンチル化合物から誘導される化合物も使用できる。

【0100】

助剤及び/又は添加剤として、それ自体がこの目的で既知の材料、例えば、界面活性剤物質、発泡体安定剤、気泡調整剤、充填剤、顔料、染料、難燃剤、加水分解阻害剤、帯電防止剤、静真菌剤及び静菌剤が使用される。

10

【0101】

本発明のプロセスを実施するために使用される出発物質、発泡剤、触媒並びに助剤及び/又は添加剤に関する更なる詳細は、例えば、Kunststoffhandbuch, volume 7, "Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1st edition, 1966, 2nd edition, 1983及び3rd edition, 1993に見出される。

【0102】

硬質ポリウレタン発泡体を製造するために、ポリイソシアネートa)を、少なくとも2個のイソシアネート基反応性水素原子を有する化合物b)と、イソシアネート指数が100~220、好ましくは115~195の範囲となるような量で反応させる。硬質ポリウレタン発泡体は、既知の混合装置を用いて、バッチ式又は連続式で製造できる。

20

【0103】

ポリイソシアヌレート発泡体の製造は、より高い指数、好ましくは350までの指数でも実施できる。

【0104】

本発明の硬質PUR発泡体は、通常、2成分プロセスによって製造される。このプロセスでは、少なくとも2個のイソシアネート基反応性水素原子を有する化合物b)を、難燃剤、触媒c)、発泡剤d)並びに更なる助剤及び/又は添加剤と混合してポリオール成分を得、これをイソシアネート成分とも呼ばれるポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物及び任意選択的な発泡剤と反応させる。

30

【0105】

出発成分は、通常、15~35、好ましくは20~30の温度で混合される。反応混合物を、高圧又は低圧調量機を用いて密閉支持具に注型できる。

【0106】

更に、反応混合物を表面上又は開口中空空間内に注入又は噴霧することもできる。この方法により、屋根及び複雑な容器を現場で絶縁することができる。反応混合物を、1力所又は同時に複数箇所から密閉金型内に導入することができ、この金型も複雑な形状寸法を有してもよい。反応混合物は、金型上の種々の場所から注入できる。金型は、反応混合物が注入される時点で、3次元空間で異なる配列を有することができる。冷蔵装置の製造は、このようなプロセスの代表例である。反応混合物を、同様に、充填後に密閉される開放金型に注入できる。この手順は、例えば、冷蔵装置の扉の製造で一般的である。

40

【0107】

グラフトポリオールの調製

下記の実施例で使用したグラフトポリオールは、連続プロセス及び非連続プロセスで調製できる。2種類のプロセスによるグラフトポリオールの合成が知られている。セミバッチ式プロセスによるグラフトポリオールの合成は、例えば、欧州特許第439755号に記載されている。特殊な形態のセミバッチプロセスがセミバッチシードプロセスで、このプロセスでは、例えば欧州特許510533号に記載されているように、グラフトポリオ

50

ールは反応の初期仕込みの際にシードとして追加的に使用される。二峰性の粒径分布を有するグラフトポリオールの合成は、PCT国際公開特許第03/078496号に記載されている。連続プロセスによるグラフトポリオールの合成も、同様に既知であり、例えばPCT国際公開特許第00/59971号に記載されている。

【0108】

実施例及び比較例用のグラフトポリオールは、セミバッチプロセスによって調製された。

【0109】

セミバッチプロセスによる実施例及び比較例用グラフトポリオールの調製は、2段攪拌機、内部冷却コイル及び電気加熱マントルを取り付けた2リットルのオートクレーブ内で実施した。反応を開始する前に、反応器にキャリアポリオールとマクロマの混合物を投入し、窒素をフラッシュし、合成温度の125～130まで加熱した。いくつかの合成では、キャリアポリオール及びマクロマに加えて、反応の初期仕込みの際にシードとしてグラフトポリオールを添加した。更なる群の実験においては、マクロマの一部のみを最初に反応器に投入した。残量は、独立した供給流を介して合成中に反応器に導入した。

10

【0110】

キャリアポリオール、出発物質、モノマー及び反応調整剤を更に含む反応混合物の残部を、少なくとも2つの供給容器に入れた。グラフトポリオールの合成は、原料を供給容器からスタティックインラインミキサーを介して反応容器へ、一定の供給速度で移送することによって実施した。モノマー／調整剤混合物の導入時間は150～180分であったが、ポリオール／開始剤混合物は165～195分かけて反応器に計量された。更に反応温度で10～30分の反応後時間を経た後、粗製グラフトポリオールを底部排出弁からガラスフラスコに移した。この生成物を、続いて、未反応モノマー及びその他の揮発性化合物に、減圧(<0.1mbar)下、135の温度で供給した。続いて、抗酸化物質で最終生成物を安定させた。

20

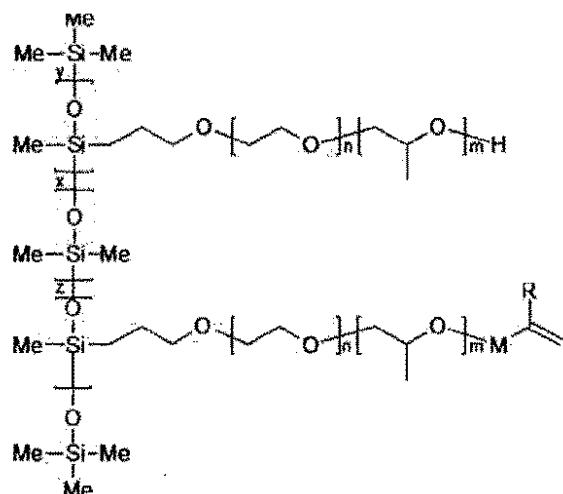
【0111】

グラフトポリオール5～7には特定のマクロマを使用した。これは、次式に相当するポリエーテルシロキサンであった。

【0112】

【化2】

30



40

【0113】

式中、x、y、z、n及びmは説明で与えられた値を有する数字であり、Rは1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり、Mは2～10個の炭素原子を有し、エーテル、エステル、ウレタン、アセタール基を介してポリエーテル鎖に結合する2価の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族基である。例えば、Tegostab B8462を、静的にポリエーテルシロキサン1分子当たり1個以下のOH基が反応するように、ジメチル-メタ-イソプ

50

ロペニルベンジルイソシアネート（TMI）の分子欠損を用いて80でTMIと反応させた。

【0114】

硬質発泡体の製造（機械発泡）

種々のポリオール、安定剤、触媒を、水及び発泡剤と、表1に示す比で混合した。100重量部のポリオール成分を、表1の各例に示された量のジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物（NCO含有量が31.5重量%、粘度が200mPa·s(25)）と、Puromat（登録商標）HD30（Elastogran GmbH）高圧発泡機内で混合した。この反応混合物を、寸法 $200\text{cm} \times 20\text{cm} \times 5\text{cm}$ 又は $40\text{cm} \times 70\text{cm} \times 9\text{cm}$ の金型に注入し、そこで発泡させた。得られた発泡体の特性及び性質データを表1に示す。
10

【0115】

本発明のプロセスで製造された硬質ポリウレタン発泡体は、相安定性のポリオール成分をベースとして非常に短い離型時間で製造することができ、その結果サイクルタイムを大幅に短縮できる。グラフトポリオールが存在するにもかかわらず、大量の物理的発泡剤がポリオール成分に可溶であり、そのため成分中の発泡体密度が30g/l未満を達成できる。発泡体の特性は、圧縮強度、熱伝導率及び発泡体表面の質（窪みの形成）に関して卓越していた。

【0116】

ポリウレタン反応混合物を、寸法 $200 \times 20 \times 5\text{cm}^3$ の金型に注入し（10%過充填）、数時間後、中央部から寸法 $20 \times 20 \times 2\text{cm}^3$ の試験片を切断した。
20

【0117】

圧縮強度は、DIN53421/DIN EN ISO604に従って測定した。

【0118】

気泡壁中の粒子の比率は、発泡体の走査電子顕微鏡写真の定量的評価によって求めた。

【0119】

気泡壁中の粒子の決定：走査電子顕微鏡写真、粒子の統計的評価

【0120】

本発明を以下の実施例により例証する。特記のない限り、データはすべて重量部単位である。指標及び流動係数は無単位である。
30

【0121】

【表1】

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3
ポリオール1	25	25	25	25	25
ポリオール2	52	52	52	52	52
ポリオール3	16	13	13	13	13
ポリオール4	—	3	—	—	—
ポリオール5	—	—	3	—	—
ポリオール6	—	—	—	3	—
ポリオール7	—	—	—	—	3
安定剤	2	2	0.4	0.4	2
水	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
触媒	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
シクロペンタン	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
イソペンタン	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
ギ酸	—	2.3	—	2.3	—
指数	117	117	117	117	117
ファイバー時間 (fiber time) [秒]	43	40	37	40	38
自由発泡密度 [g/1]	23.8	24.5	23.9	24.3	24.5
最小充填密度 [g/1]	31.9	32.1	29	31.6	31.8
流動係数 (最小充填密度/ 自由発泡密度)	1.31	1.31	1.33	1.30	1.30
連続気泡の比率 [%]	6	5	6	5	4
熱伝導率 [mW/mK]	18.8	19.6	18.8	19.8	19.5
圧縮強度 (F D 31) 20%過充填 [N/mm ²]	0.16	0.16	0.20	0.21	0.20
2.4時間後の追加ラ イズ 4分、20%過充填 [mm]	93.2	92.8	91.8	91.3	91.5
気泡壁中の充填剤の 比率	0%	10%	60%	70%	60%

【0122】

ポリオール1 - ビニナルTDA及びエチレンオキシド及びプロピレンオキシドから誘導されるポリエーテルアルコールで、ヒドロキシ価390mgKOH/g。

10

20

30

40

50

【0123】

ポリオール2 - スクロース、グリセロール及びプロピレンオキシドから誘導されるポリエーテルアルコールで、ヒドロキシ価440mgKOH/g。

【0124】

ポリオール3 - ビナルTDA及びエチレンオキシド及びプロピレンオキシドから誘導されるポリエーテルアルコールで、ヒドロキシ価160mgKOH/g。

【0125】

ポリオール4 - グリセロール及びプロピレンオキシドから誘導される、ヒドロキシ価35mgKOH/gのポリエーテルアルコール中でのスチレンとアクリロニトリルの現場重合によって調製されるグラフトポリオールで、ヒドロキシ価19mgKOH/g。マクロマはソルビトールとエチレンオキシド/プロピレンオキシド及びTMIの反応生成物で、分子量18000g/mol。10

【0126】

ポリオール5 - ポリエーテルシロキサン界面活性剤、すなわち上記式のマクロマ、の存在下で調製される、ポリオール4に類似したグラフトポリオール。この化合物中のシロキサン鎖の分子量は4400g/molで、側鎖には81%のエチレンオキシド及び19%のプロピレンオキシドが存在し、これらの化合物の分子量は13000g/molである。。

【0127】

ポリオール6 - ポリエーテルシロキサン界面活性剤、すなわち上記式のマクロマ、の存在下で調製される、ポリオール4に類似したグラフトポリオール。この化合物中のシロキサン鎖の分子量は5050g/molで、側鎖には60%のエチレンオキシド及び40%のプロピレンオキシドが存在し、これらの化合物の分子量は19000g/molである。20

【0128】

ポリオール7 - ポリエーテルシロキサン界面活性剤、すなわち上記式のマクロマ、の存在下で調製される、ポリオール4に類似したグラフトポリオール。この化合物中のシロキサン鎖の分子量は5050g/molで、側鎖には60%のエチレンオキシド及び40%のプロピレンオキシドが存在し、これらの化合物の分子量は16000g/molである。30

【0129】

安定剤はTegostab B8462である。

【0130】

触媒は、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N",N'”-ペンタメチルジエチレントリアミン及びLupragen N600(1,3,5-トリス(ジメチルアミノプロピル)-sym-ヘキサヒドロトリアジン；S-トリアジン)の比53:26:21の混合物である。

【0131】

本発明による発泡体は、向上した圧縮強度を有する。従って、本発明の発泡の発泡密度は、今後、従来の発泡体の場合よりも更に低下し得る。40

【0132】

更なる利点は、発泡体の表面部分の良好な硬化である。短い離型時間の後でも本発泡体は硬く、比較処方の場合よりも柔軟性及び変形性が低い。これは、製造直後の発泡体の扱いに有利である

【手続補正書】

【提出日】平成25年12月9日(2013.12.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

粒子含有ポリウレタン発泡体であって、総重量を基準にして少なくとも50重量%の前記粒子が主に前記気泡壁に組み込まれ、該粒子がオレフィン性不飽和モノマーのポリマー又は無機粒子であり、前記粒子の表面が表面活性物質によって変性されており、該表面活性物質が少なくとも1つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも1つ有するポリエーテルシロキサンであることを特徴とする、粒子含有ポリウレタン発泡体。

【請求項 2】

a) ポリイソシアネートを、
b) イソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を有する化合物と、

c) 発泡剤の存在下で、

反応させることにより硬質ポリウレタン発泡体を製造する方法であって、
成分a)又はb)のうち少なくとも1つが、表面活性物質により表面が変性された粒子を含む、方法。

【請求項 3】

少なくとも1つのヒドロキシル基を有する側鎖を少なくとも1つ有するポリエーテルシロキサンを表面活性剤として使用することを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記粒子が前記成分b)中に存在する、請求項2又は3に記載の方法。

【請求項 5】

前記成分b)が、少なくとも1つの粒子含有ポリエーテルアルコールb*i*)を含み、該b*i*)がイソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を含み、ポリエーテルアルコール中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により調製されており、該モノマーの少なくとも1つがオレフィン性不飽和結合及び表面活性基を含むことを特徴とする、請求項2～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記成分b)が、少なくとも1つの粒子含有ポリエーテルアルコールb*i*)を含み、該b*i*)がイソシアネート基に対して反応性である少なくとも2個の水素原子を含み、ポリエーテルアルコール中のオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により調製されており、グラフト粒子がその製造後に表面活性成分との反応により変性されることを特徴とする、請求項2～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記成分b)が少なくとも1つの更なるポリオールb*i i*)を含む、請求項2～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリオールb*i*)又はb*i i*)が、脂肪族アミンを用いて開始されたポリエーテルアルコールb*i i 2*)を含むことを特徴とする、請求項2～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリオールb*i*)又はb*i i*)が、芳香族アミンを用いて開始されたポリエーテルアルコールb*i i 3*)を含むことを特徴とする、請求項2～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリオールb*i*)又はb*i i*)が、糖を用いて開始されたポリエーテルアルコールb*i i 4*)を含むことを特徴とする、請求項2～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ポリオールb*i*)又はb*i i*)が、3官能アルコールを用いて開始されたポリエーテルアルコールb*i i 5*)を含むことを特徴とする、請求項2～7のいずれか一項に記載

の方法。

【請求項 1 2】

前記ポリオール b_i) 又は b_{i i}) が、 2 官能アルコールを用いて開始されたポリエーテルアルコール b_{i i 6}) を含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 3】

化合物 b) が少なくとも 1 つのポリオール b_{i i 4}) 及び少なくとも 1 つのポリオール b_{i 1}) 及び / 又は b_{i i 2}) を含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により調製できる粒子含有ポリエーテルアルコールであって、前記オレフィン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つが表面活性性質を有することを特徴とする粒子含有ポリエーテルアルコール。

【請求項 1 5】

ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合により粒子含有ポリエーテルアルコールを調製する方法であって、前記オレフィン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つが表面活性性質を有することを特徴とする方法。

【請求項 1 6】

ポリエーテルアルコール中でのオレフィン性不飽和モノマーの現場重合による請求項 1 5 に記載の粒子含有ポリエーテルアルコールの調製方法であって、前記調製がセミバッチプロセスで実施されることを特徴とする方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2012/065915												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/40 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/63 ADD. C08G101/00														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 086 084 A (MICHAELSON WILLIAM [US]) 4 February 1992 (1992-02-04) claim 1 columns 3-4 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 2 199 309 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]) 23 June 2010 (2010-06-23) claims 1-16 examples 1-36 paragraph [0009] -----</td> <td style="padding: 2px;">3-5,7-14</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2009/227696 A1 (YASUDA TERUHIKO [JP] ET AL) 10 September 2009 (2009-09-10) claims 1-10 examples Pro ex. 1-15; tables 1-2 examples Test ex. 1-24; tables 3-5 ----- -/--</td> <td style="padding: 2px;">3-6,8-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5 086 084 A (MICHAELSON WILLIAM [US]) 4 February 1992 (1992-02-04) claim 1 columns 3-4 -----	1-4	X	EP 2 199 309 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]) 23 June 2010 (2010-06-23) claims 1-16 examples 1-36 paragraph [0009] -----	3-5,7-14	X	US 2009/227696 A1 (YASUDA TERUHIKO [JP] ET AL) 10 September 2009 (2009-09-10) claims 1-10 examples Pro ex. 1-15; tables 1-2 examples Test ex. 1-24; tables 3-5 ----- -/--	3-6,8-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 5 086 084 A (MICHAELSON WILLIAM [US]) 4 February 1992 (1992-02-04) claim 1 columns 3-4 -----	1-4												
X	EP 2 199 309 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]) 23 June 2010 (2010-06-23) claims 1-16 examples 1-36 paragraph [0009] -----	3-5,7-14												
X	US 2009/227696 A1 (YASUDA TERUHIKO [JP] ET AL) 10 September 2009 (2009-09-10) claims 1-10 examples Pro ex. 1-15; tables 1-2 examples Test ex. 1-24; tables 3-5 ----- -/--	3-6,8-14												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
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 *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 *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 "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 3 September 2013	Date of mailing of the international search report 10/09/2013													
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 Pouilley, Delphine													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/065915

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/097863 A1 (BASF AG [DE]; EMGE ANDREAS [DE]; BLEUEL ELKE [DE]; ZASCHKE BERND [DE];) 20 October 2005 (2005-10-20) claims 1-16 examples 1-23 -----	3-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2012/065915

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 1-14
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2012/065915

The International Searching Authority has determined that this International application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1, 2**Polyurethane foams containing particles****2. Claims 3-14****A method for producing rigid polyurethane foams containing surface-active particles****3. Claims 15-17****Polyether-alcohols containing particles**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/065915

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5086084	A	04-02-1992	NONE		
EP 2199309	A1	23-06-2010	CN 101796078 A	04-08-2010	
			CN 102952242 A	06-03-2013	
			EP 2199309 A1	23-06-2010	
			JP 4851503 B2	11-01-2012	
			JP 2009108306 A	21-05-2009	
			JP 2011256399 A	22-12-2011	
			KR 20100075918 A	05-07-2010	
			KR 20130004368 A	09-01-2013	
			US 2010222507 A1	02-09-2010	
			WO 2009048007 A1	16-04-2009	
US 2009227696	A1	10-09-2009	CN 101541851 A	23-09-2009	
			EP 2085413 A1	05-08-2009	
			KR 20090091113 A	26-08-2009	
			US 2009227696 A1	10-09-2009	
			WO 2008062790 A1	29-05-2008	
WO 2005097863	A1	20-10-2005	AT 412681 T	15-11-2008	
			CN 1946757 A	11-04-2007	
			DE 102004017294 A1	20-10-2005	
			DK 1742978 T3	16-02-2009	
			EP 1742978 A1	17-01-2007	
			ES 2314649 T3	16-03-2009	
			JP 4959549 B2	27-06-2012	
			JP 2007531809 A	08-11-2007	
			KR 20070006871 A	11-01-2007	
			PT 1742978 E	27-11-2008	
			SI 1742978 T1	28-02-2009	
			US 2007254973 A1	01-11-2007	
			WO 2005097863 A1	20-10-2005	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/065915

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08G18/40 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/63		
ADD. C08G101/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräzisierung 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.
X	US 5 086 084 A (MICHAELSON WILLIAM [US]) 4. Februar 1992 (1992-02-04) Anspruch 1 Spalten 3-4 -----	1-4
X	EP 2 199 309 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]) 23. Juni 2010 (2010-06-23) Ansprüche 1-16 Beispiele 1-36 Absatz [0009] -----	3-5,7-14
X	US 2009/227696 A1 (YASUDA TERUHIKO [JP] ET AL) 10. September 2009 (2009-09-10) Ansprüche 1-10 Beispiele Pro ex. 1-15; Tabellen 1-2 Beispiele Test ex. 1-24; Tabellen 3-5 ----- -/--	3-6,8-14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist "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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "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 "B" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeendeatum des internationalen Recherchenberichts	
3. September 2013	10/09/2013	
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 Pouilley, Delphine	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/065915

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/097863 A1 (BASF AG [DE]; EMGE ANDREAS [DE]; BLEUEL ELKE [DE]; ZASCHKE BERND [DE];) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) Ansprüche 1-16 Beispiele 1-23 -----	3-14
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/065915

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
1-14
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

**Bemerkungen hinsichtlich
eines Widerspruchs**

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/065915

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:	
1. Ansprüche: 1, 2	
Partikel enthaltende Polyurethan-Schaumstoffe ---	
2. Ansprüche: 3-14	
Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, die oberflächenaktiv Partikel enthalten. ---	
3. Ansprüche: 15-17	
Partikel enthaltende Polyetheralkohole ---	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5086084	A	04-02-1992		KEINE		
EP 2199309	A1	23-06-2010	CN CN EP JP JP JP JP KR KR US WO	101796078 A 102952242 A 2199309 A1 4851503 B2 2009108306 A 2011256399 A 20100075918 A 20130004368 A 2010222507 A1 2009048007 A1		04-08-2010 06-03-2013 23-06-2010 11-01-2012 21-05-2009 22-12-2011 05-07-2010 09-01-2013 02-09-2010 16-04-2009
US 2009227696	A1	10-09-2009	CN EP KR US WO	101541851 A 2085413 A1 20090091113 A 2009227696 A1 2008062790 A1		23-09-2009 05-08-2009 26-08-2009 10-09-2009 29-05-2008
WO 2005097863	A1	20-10-2005	AT CN DE DK EP ES JP JP KR PT SI US WO	412681 T 1946757 A 102004017294 A1 1742978 T3 1742978 A1 2314649 T3 4959549 B2 2007531809 A 20070006871 A 1742978 E 1742978 T1 2007254973 A1 2005097863 A1		15-11-2008 11-04-2007 20-10-2005 16-02-2009 17-01-2007 16-03-2009 27-06-2012 08-11-2007 11-01-2007 27-11-2008 28-02-2009 01-11-2007 20-10-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,T
M),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,RO,R
S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,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,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,H
U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI
, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN

(72)発明者 ザイフェルト, ホルガー

ロシア、レニングラード州、188640 フセヴォロジュスク、クワルティール 54、アレクサンドロフスカヤ プロスペクト 72

(72)発明者 フライダンク, ダニエル

中国、200122 シャンハイ、No.1905、シャン チェン ロード 506

F ターミ(参考) 4J011 AA05 PA90 PB40 PC02 PC08

4J026	AB19	AC23	BA05	BA31	BA43	BA50	BB03	BB09	BB10	DB05
	GA06	GA09								
4J034	BA07	CA02	CA04	CA05	CA12	CB03	CB04	CB08	DA01	DB03
	DB04	DB05	DB07	DF01	DF14	DG00	DG03	DG04	DG14	DG15
	DG25	DQ05	DQ12	DQ16	DQ18	HA01	HA07	HC12	HC61	HC64
	HC67	HC71	KA01	KB02	KB03	KB05	KC02	KC17	KD02	KD04
	KD12	MA02	MA03	NA01	NA03	RA10	RA15			