(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公表特許公報(A)　　(11)公表番号
特表2024-514003
(P2024-514003A)
(43)公表日　令和6年3月27日(2024.3.27)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C08G	*18/09*	*(2006.01)*	C08G	18/09	020	4J034
C08G	*18/22*	*(2006.01)*	C08G	18/22		
C08G	*18/00*	*(2006.01)*	C08G	18/00	H	
C08G	*101/00*	*(2006.01)*	C08G	101:00		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全35頁）

(21)出願番号　特願2023-563118(P2023-563118)
(86)(22)出願日　令和4年3月22日(2022.3.22)
(85)翻訳文提出日　令和5年10月13日(2023.10.13)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/057460
(87)国際公開番号　WO2022/218657
(87)国際公開日　令和4年10月20日(2022.10.20)
(31)優先権主張番号　21168269.5
(32)優先日　令和3年4月14日(2021.4.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　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,
最終頁に続く

(71)出願人　519414848
エボニック オペレーションズ ゲーエムベーハー
Ｅｖｏｎｉｋ Ｏｐｅｒａｔｉｏｎｓ ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国 ４５１２８ エッセン レリングハウザー シュトラーセ １－１１
Ｒｅｌｌｉｎｇｈａｕｓｅｒ Ｓｔｒａｓｓｅ １－１１，４５１２８ Ｅｓｓｅｎ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(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
弁理士　森田 拓
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造

(57)【要約】
硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム製造用の組成物であって、該組成物は、少なくとも１つのイソシアネート成分と、ポリオール成分と、任意にフォーム安定剤と、任意に発泡剤とを含み、該組成物は、ウレタン結合またはイソシアヌレート結合の形成を触媒する少なくとも１つの触媒を含み、該触媒は、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物を含む、組成物が記載される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム製造用の組成物であって、前記組成物は、少なくとも１つのイソシアネート成分と、ポリオール成分と、任意にフォーム安定剤と、任意に発泡剤とを含み、前記組成物は、ウレタン結合またはイソシアヌレート結合の形成を触媒する少なくとも１つの触媒を含む、組成物において、前記触媒が、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物を含むことを特徴とする、組成物。
【請求項２】
前記亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物には、亜鉛（ＩＩ）塩、有利にはカルボン酸亜鉛（ＩＩ）が包含され、ここで、前記カルボン酸塩は、不飽和または芳香族単位を含んでいてもよい炭素数１～３４のカルボン酸をベースとしており、前記カルボン酸塩には特に、酢酸亜鉛（ＩＩ）、プロピオン酸亜鉛（ＩＩ）、ピバリン酸亜鉛（ＩＩ）、２－エチルヘキサン酸亜鉛（ＩＩ）（オクタン酸亜鉛（ＩＩ））、イソノナン酸亜鉛（ＩＩ）（３，５，５－トリメチルヘキサン酸亜鉛（ＩＩ））、ネオデカン酸亜鉛（ＩＩ）、リシノール酸亜鉛（ＩＩ）、パルミチン酸亜鉛（ＩＩ）、ステアリン酸亜鉛（ＩＩ）、オレイン酸亜鉛（ＩＩ）、ラウリン酸亜鉛（ＩＩ）、ナフテン酸亜鉛（ＩＩ）および／または安息香酸亜鉛（ＩＩ）が包含され、ここで、最も好ましいのは、酢酸亜鉛（ＩＩ）および／またはリシノール酸亜鉛（ＩＩ）であり、かつ／または前記カルボン酸塩は、ヘテロ原子としてＮおよびＯを有することもでき、前記カルボン酸塩には特に、乳酸亜鉛（ＩＩ）、グリシン酸亜鉛（ＩＩ）、ヒプル酸亜鉛（ＩＩ）、クエン酸亜鉛（ＩＩ）および／または亜鉛（ＩＩ）石鹸、例えば特にオレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛および／またはステアリン酸亜鉛が包含される、請求項１記載の組成物。
【請求項３】
使用される前記カルボン酸亜鉛（ＩＩ）が、化学量論的形態で存在し、すなわち、Ｚｎとカルボン酸塩とを１：２のモル比で含み、すなわち特にカルボン酸塩またはカルボン酸を過剰に含まない、請求項２記載の組成物。
【請求項４】
前記亜鉛含有調合物が、キャリア媒体中の亜鉛塩、有利には亜鉛（ＩＩ）塩、特にカルボン酸亜鉛（ＩＩ）を含み、前記キャリア媒体には特に、グリコール、アルコキシレートならびに／または合成および／もしくは天然由来の油が包含される、請求項１から３までのいずれか１項記載の組成物。
【請求項５】
少なくとも１つの窒素含有化合物がさらに含まれており、前記窒素含有化合物には有利には、アミン、アミンアルコキシレート、アミノ酸および／または複数の酸官能基を有するアミンが包含され、これには特に、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、２－［［２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エチル］メチルアミノ］エタノール、脂肪アミンエトキシレート、例えばタロウアミンエトキシレート、ココアミンエトキシレート、セチル／ステアリルアミンエトキシレートもしくはＰＥＧ－３－タロウアミノプロピルアミン、ＰＰＧ－３－タロウアミノプロピルアミン、グリシン、リジン、アルギニン、サルコシン、エチレンジアミンテトラアセテートおよび／またはエチレンジアミントリアセテートココスアルキルアセトアミドが包含され、特に好ましくは脂肪アミンアルコキシレートが使用可能であり、ここで、前記少なくとも１つの窒素含有化合物は特に、前記亜鉛含有調合物中に含まれている、請求項１から４までのいずれか１項記載の組成物。
【請求項６】
少なくとも１つの追加の三量化触媒がさらに含まれており、有利であるのは、アンモニウム、カリウムおよび／または他のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のカルボン酸塩であり、さらに好ましいのは、カルボン酸カリウム、特に酢酸カリウム、ギ酸カリウム、プロピオン酸カリウム、ブタン酸カリウム、ペンタン酸カリウム、ヘキサン酸カリウム

、ヘプタン酸カリウム、２－エチルヘキサン酸カリウム、ピバリン酸カリウム、オクタン酸カリウム、酪酸カリウム、イソ酪酸カリウム、ノナン酸カリウム、デカン酸カリウム、リシノール酸カリウム、ステアリン酸カリウムおよび／もしくはネオデカン酸カリウム、ならびに／またはアンモニウムカチオンのカルボン酸塩、例えば特に、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ジメチルジアリルアンモニウム、トリメチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリエチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリプロピル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリブチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリエチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリプロピル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリブチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、ジメチルベンジル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムおよび／もしくはジメチルベンジル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウムのカルボン酸塩である、請求項１から５までのいずれか１項記載の組成物。

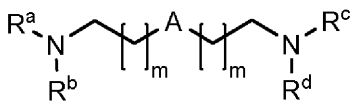
【請求項７】

アミノ酸および／またはアミノ酸誘導体の塩がさらに使用され、前記塩は形式的には、芳香族カルボン酸とアミノ酸との反応から誘導可能であり、前記塩は特に、アミノ酸と芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸ハロゲン化物および／または芳香族カルボン酸無水物との反応によって得ることができる、請求項１から６までのいずれか１項記載の組成物。

【請求項８】

さらなる触媒として第三級アミンがさらに含まれており、追加の前記第三級アミンは有利には、１分子当たり少なくとも２個の窒素原子を含み、特に好ましく使用可能な追加の第三級アミンは、第１の群から選択され、前記第１の群は、ペンタ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、トリス（ジメチルアミノプロピル）アミン、Ｎ－［２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エチル］－Ｎ－メチル－１，３－プロパンジアミン、２－｛［２－（ジメチルアミノ）エチル］メチルアミノ｝エタノール、２－［［２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エチル］メチルアミノ］エタノール、Ｎ－メチル－Ｎ－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル）アミノプロパノール、Ｎ－メチル－Ｎ－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル）アミノエタノール、１－ビス［３－（ジメチルアミノ）プロピル］アミノ］－２－プロパノール、１，１’［［３－（ジメチルアミノ）プロピル］アミノ］－２－プロパノール、３，３’－イミノビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピルアミン）、ジイソプロピルトリメチルジエチレントリアミン、ビス（ジメチルアミノプロピル）メチルアミン、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、３－ジメチルアミノ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、ジメチルアミノプロピルアミン、１－（３－アミノプロピル）ピロリジン、１－（２－アミノエチル）ピロリジン、１－（１－ピロリジニル）－２－プロパンアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１－（ピロリジン－１－イル）プロパン－２－アミン、トリス（ジメチルアミノプロピル）アミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、１，３，５－トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロトリアジン、Ｎ，Ｎ’－ビス［３－（ジメチルアミノ）プロピル］尿素、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］尿素、１，３－ビス（ジメチルアミノ）プロパンおよびＮ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－テトラメチルヘキサメチレンジアミンからなり、前記アミンの混合物も使用可能であり、かつ／または、有利にはまたは、前記特に好ましく使用可能な追加の第三級アミンは、構造式（ＩＩＩ）：

【化１】

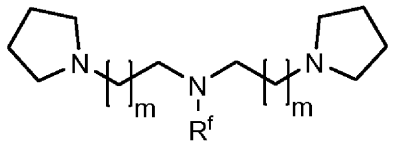


（　式III　）

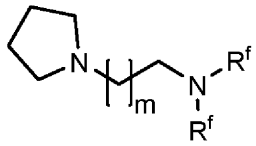
［式中、

ｍは、１または２であり、

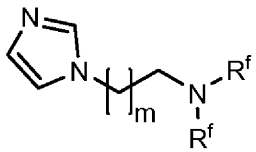
Ａは、Ｏ、ＳまたはＮ－Ｒ^{e}であり、
Ｒ^{a}、Ｒ^{b}、Ｒ^{c}、Ｒ^{d}およびＲ^{e}は、炭素数１～２０のアルキルまたは官能化アルキルである］を満たし、かつ／または、有利にはまたは、前記特に好ましく使用可能な追加の第三級アミンは、構造式ＩＶ、ＶまたはＶＩ：
【化２】



（　式IV　）



（　式V　）



（　式VI　）

［式中、
ｍは、１または２であり、
Ｒ^{f}は、Ｈ、メチル、エチル、イソプロピル、３－ヒドロキシプロピル、２－ヒドロキシプロピル、ヒドロキシエチル、３－アミノプロピル、２－アミノプロピルまたはアミノエチルであり、ここで、２つの前記基は、異なっていても同一であってもよい］を満たす、請求項１から７までのいずれか１項記載の組成物。
【請求項９】
完成したポリウレタンフォームに対する前記亜鉛含有調合物の全重量割合が、０．０１重量％～１０重量％、好ましくは０．１重量％～５重量％である、請求項１から８までのいずれか１項記載の組成物。
【請求項１０】
前記組成物が、亜鉛含有調合物を含み、前記亜鉛含有調合物が、
（ｉ）カルボン酸亜鉛（ＩＩ）であって、有利には請求項２および／または請求項３で定義されたものを、２重量％～５０重量％、有利には５重量％～４５重量％、特に好ましくは１０重量％～４０重量％の量で、
（ｉｉ）キャリア媒体であって、有利には請求項４で定義されたものを、１０重量％～９５重量％、有利には１５重量％～９０重量％、特に好ましくは２０重量％～７０重量％の量で、
（ｉｉｉ）窒素含有化合物であって、有利には請求項５で定義されたものを、１重量％～７０重量％、有利には２重量％～６０重量％、特に好ましくは５重量％～５０重量％の量で
含み、ここで、重量％は、前記亜鉛含有調合物全体に対するものである、請求項１から９までのいずれか１項記載の組成物。
【請求項１１】
前記組成物が、
亜鉛含有調合物であって、亜鉛（ＩＩ）塩、キャリア媒体および窒素含有化合物、特に請求項１０で定義されたものを含む、亜鉛含有調合物
を含み、さらなる構成成分として、前記組成物がさらに

（ｉ）追加の三量化触媒であって、特に請求項６で定義されたもの、および
（ｉｉ）追加の第三級アミンであって、特に請求項８で定義されたもの
を含む、請求項１から１０までのいずれか１項記載の組成物。
【請求項１２】
前記組成物が、水および／または発泡剤、任意に少なくとも１つの難燃剤および／または硬質ポリウレタンもしくはポリイソシアヌレートフォームの製造において有利に使用可能なさらなる添加剤をさらに含む、請求項１から１１までのいずれか１項記載の組成物。
【請求項１３】
１つ以上のポリオール成分と１つ以上のイソシアネート成分との反応による硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法であって、前記反応を、ウレタン結合またはイソシアヌレート結合の形成を触媒する触媒の存在下で行う方法において、有利には請求項１から１２までのいずれか１項で定義された組成物の使用下で、特に請求項１０に示される亜鉛含有調合物の使用下で、前記触媒が亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物を含むことを特徴とする、方法。
【請求項１４】
硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造における触媒としての、好ましくは硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの使用特性を向上させるための、特に、硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　８４４：２０１４－１１に準拠して測定可能な圧縮硬度を、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物を使用せずに製造された硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームよりも早い時点で増加させるための、特に請求項１から１２までのいずれか１項で定義された本発明による組成物の使用下での亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物の使用。
【請求項１５】
本発明による請求項１３記載の方法によって得ることができる、硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム。
【請求項１６】
断熱目的での、有利には断熱ボードおよび断熱具としての、ならびに冷却装備への、請求項１５記載の硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリウレタン（ＰＵ）およびポリイソシアヌレート（ＰＩＲ）、特に硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの分野に関する。本発明は特に、亜鉛塩を使用した硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの製造、さらにそれを使用して製造されたフォームの使用に関する。本発明において、該フォームは、硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームである。
【０００２】
本発明において、ポリウレタン（ＰＵ）とは特に、ポリイソシアネートとポリオールまたはイソシアネート反応性基を有する化合物との反応により得ることができる生成物を意味すると理解される。ここで、ポリウレタンに加えて、例えばウレトジオン、カルボジイミド、イソシアヌレート、アロファネート、ビウレット、ウレアおよび／またはウレトンイミンなどのさらなる官能基も形成され得る。したがって、本発明の趣意におけるＰＵとは、ポリウレタンだけでなく、ポリイソシアヌレート、ポリウレア、ならびにウレトジオン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ビウレット基およびウレトンイミン基を含むポリイソシアネート反応生成物をも意味すると理解される。本発明において、ポリウレタンフォーム（ＰＵフォーム）とは特に、ポリイソシアネートとポリオールまたはイソシアネート反応性基を有する化合物とをベースとする反応生成物として得られるフォームを意味すると理解される。ここで、名称が挙げられたポリウレタンの他に、例えばアロファネート、ビウレット、ウレア、カルボジイミド、ウレトジオン、イソシアヌレートまたはウレトンイミンなどのさらなる官能基も形成され得る。

【０００３】
本発明において対象となるのは、特にポリイソシアヌレートの形成である。この反応は、形式的には３つのイソシアネート基が反応してイソシアヌレート環が生成されることから、三量化と呼ばれる。硬質ＰＩＲフォームの製造は文献に記載されており、通常、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の水素原子を有する化合物、通常はポリエーテルオール、ポリエステルオールまたはその双方と反応させることによって行われ、イソシアネート指数は、有利には１８０以上である。これにより、イソシアネートと反応性水素原子を有する化合物との反応により生じるウレタン構造に加えて、イソシアネート基同士の反応により、イソシアヌレート構造、またはイソシアネート基と他の基、例えばポリウレタン基との反応により生じるさらなる構造が生じる。
【０００４】
硬質ポリウレタンおよびポリイソシアヌレートフォームの製造では、発泡の反応プロファイルおよびフォームの使用特性に好影響を与えるために様々な触媒が使用される。その際、ポリイソシアヌレートの形成は、良好な機械的特性（高い圧縮硬度）および難燃性の向上につながるため、有利である。
【０００５】
硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの製造における三量化反応を促進することにより圧縮硬度を向上させるための触媒の使用に関しては、様々な刊行物が知られている。
【０００６】
欧州特許出願公開第１８７８４９３号明細書には、三量化触媒としてのカルボカチオン化合物の使用が記載されており、その際、該アニオンは、ジカルボニル化合物をベースとする。カルボン酸亜鉛の使用に関する記述はない。
【０００７】
米国特許第４４５２８２９号明細書には、１０００ｇ／ｍｏｌを超えるモル質量を有するトリオールを使用したスプレーフォームの製造が記載されている。ここでは、クリーミング、すなわち水とのＰＵ反応の開始を促進するために、Ｚｎ塩がＫ塩と組み合わせて使用されている。クリームタイムを短縮するため、すなわち反応を促進するために、Ｋ含有触媒にはＺｎ含有触媒（オクタン酸亜鉛）も添加される。
【０００８】
米国特許第４２００６９９号明細書には、カルボン酸Ｚｎ、カルボン酸ＫおよびカルボンＳｂを含有する硬質ＰＵフォームを製造するためのゲル触媒組成物が記載されており、有利には、第三級アミン、無機スズ化合物または有機スズ化合物の群からのさらなるゲル触媒が使用される。
【０００９】
欧州特許出願公開第１７４５８４７号明細書には、オクタン酸カリウムおよびイソシアネートとの反応に関して不活性な溶媒をベースとする三量化触媒が記載されている。
【００１０】
国際公開第２０１６／２０１６７５号には、イソシアネート反応性基を有する立体障害カルボン酸塩および第三級アミンをベースとする組成物からなる三量化触媒が記載されている。
【００１１】
国際公開第２０１０／０５４３１７号には、三量化触媒としてのイミニウム塩が記載されている。
【００１２】
国際公開第２０１３／０７４９０７号には、ポリウレタンフォーム用触媒としての芳香族カルボン酸のテトラアルキルグアニジン塩の使用が記載されている。
【００１３】
本発明の課題は、特に短い反応時間後でも良好な圧縮硬度および／または押込硬度などの特に有利な使用特性を有する硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの提供を可能にすることであった。しかしその際、ライズプロファイルへの影響を有利には

最小限に抑えることが望まれていた。

【００１４】

驚くべきことに、今般、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物の使用によりこの課題を解決できることが見出された。

【００１５】

したがって、本発明の主題は、硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム製造用の組成物であって、該組成物は、少なくとも１つのイソシアネート成分と、ポリオール成分と、任意にフォーム安定剤と、任意に発泡剤とを含み、該組成物は、ウレタン結合またはイソシアヌレート結合の形成を触媒する少なくとも１つの触媒を含み、該触媒は、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物を含む、組成物である。

【００１６】

本発明の趣意において、亜鉛含有調合物とは、亜鉛を含む調合物である。さらに調合物とは、２つ以上の物質からなるブレンド、混合物または溶液である。したがって、本発明の趣意における亜鉛含有調合物とは、亜鉛と少なくとも１つのさらなる成分とを含有する調合物である。

【００１７】

この亜鉛含有調合物は、任意の所望のさらなる成分を含んでもよいが、好ましくは、溶媒と少なくとも１つの窒素含有化合物とを含む。

【００１８】

溶媒および少なくとも１つの窒素含有化合物については、詳細に後述する。したがって、本発明の趣意における好ましい亜鉛含有調合物は、亜鉛塩と、溶媒と、少なくとも１つの窒素含有化合物とを、特にそれぞれ以下で定義するとおりに含む。

【００１９】

硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの製造における本発明による組成物の使用により、使用特性の向上を示す対応する硬質フォームが得られることを見出すことができた。特に、三量化が改善され、その結果、フォームが迅速に硬化し、つまり、フォームは、早い時点ですでに高い圧縮硬度および高い押込硬度を有する。本発明の特に有利な点はさらに、それにもかかわらず、本発明による組成物の使用により、ライズプロファイルへの影響を最小限に抑えることができることである。このことは、さもなければ反応混合物の流動性に問題が生じかねず、これは加工上の重大な問題につながることから、非常に有利である。本発明による組成物を用いることで、場合によってはライズプロファイルを遅くすることも可能であり、これによりフォーム系の反応性を調整するための多種多様な選択肢が可能となる。

【００２０】

亜鉛含有化合物の添加によりＰＵ反応を遅くすることができるという効果は、驚くべきものであり、新規である。先行技術によれば、亜鉛含有化合物は、例えば米国特許第４４２８２９号明細書に記載されているように、反応の促進、すなわちクリームタイムまたはゲルタイムの短縮をもたらす。

【００２１】

よって、本発明による解決策により、硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームをベースとする製品、例えば断熱パネルまたは冷却ユニットを非常に特に高品質で製造することが可能となるとともに、硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの製造工程をより効率的に構築することができる。

【００２２】

本発明のさらなる利点は、使用可能な化学物質、特に亜鉛塩または亜鉛含有調合物の環境毒性分類が良好であることである。それというのも、先行技術ではしばしば、毒物学的に問題のある特性を有する金属化合物が使用されているためである（Ｓｎ、Ｐｂなど）。

【００２３】

本発明は、フォーム欠陥がわずかである硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの製造に使用することができるというさらなる利点を有する。

【００２４】
本発明の好ましい一実施形態によれば、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物には、亜鉛（ＩＩ）塩、有利にはカルボン酸亜鉛（ＩＩ）が包含され、ここで、該カルボン酸塩は、不飽和または芳香族単位を含んでいてもよい炭素数１～３４のカルボン酸をベースとしており、該カルボン酸塩には特に、酢酸亜鉛（ＩＩ）、プロピオン酸亜鉛（ＩＩ）、ピバリン酸亜鉛（ＩＩ）、２－エチルヘキサン酸亜鉛（ＩＩ）（オクタン酸亜鉛（ＩＩ））、イソノナン酸亜鉛（ＩＩ）（３，５，５－トリメチルヘキサン酸亜鉛（ＩＩ））、ネオデカン酸亜鉛（ＩＩ）、リシノール酸亜鉛（ＩＩ）、パルミチン酸亜鉛（ＩＩ）、ステアリン酸亜鉛（ＩＩ）、オレイン酸亜鉛（ＩＩ）、ラウリン酸亜鉛（ＩＩ）、ナフテン酸亜鉛（ＩＩ）および／または安息香酸亜鉛（ＩＩ）が包含され、ここで、最も好ましいのは、酢酸亜鉛（ＩＩ）および／またはリシノール酸亜鉛（ＩＩ）であり、かつ／または該カルボン酸塩は、ヘテロ原子としてＮおよびＯを有することもでき、該カルボン酸塩には特に、乳酸亜鉛（ＩＩ）、グリシン酸亜鉛（ＩＩ）、ヒプル酸亜鉛（ＩＩ）および／またはクエン酸亜鉛（ＩＩ）および／または亜鉛（ＩＩ）石鹸、例えば特にオレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛および／またはステアリン酸亜鉛が包含される。
【００２５】
本発明による組成物は好ましくは、カルボン酸亜鉛を化学量論的形態で含み、すなわち、Ｚｎとカルボン酸塩とを１：２のモル比で含み、すなわち特にカルボン酸塩またはカルボン酸を過剰に含まない。亜鉛塩の工業的な製造方法では、親酸が過剰に使用されるため、最終生成物が依然として過剰の酸を含むことがよくある。このことは、ここでは有利でない。
【００２６】
亜鉛塩の総使用量は、組成物全体に対して有利には０．０２５重量％～２重量％、好ましくは０．０５重量％～１．６重量％、特に好ましくは０．１重量％～１．２重量％の範囲である。
【００２７】
本発明の趣意において、ＰＵまたはＰＩＲ反応混合物に使用するための亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物を溶解形態で導入することが非常に特に好ましい。
【００２８】
したがって、本発明の好ましい一実施形態によれば、キャリア媒体中の本発明による亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物が反応混合物に添加されるか、あるいは亜鉛含有調合物が有利には、キャリア媒体を含む。キャリア媒体および溶媒という用語は、本発明の趣意において同義で用いられる。
【００２９】
特に、好ましい亜鉛含有調合物は、キャリア媒体中の亜鉛塩、有利には亜鉛（ＩＩ）塩、特にカルボン酸亜鉛（ＩＩ）を含み、該キャリア媒体には特に、グリコール、アルコキシレートならびに／または合成および／もしくは天然由来の油が包含される。これは、本発明の好ましい一実施形態に相当する。
【００３０】
原則として、溶媒として適したすべての物質をキャリア媒体として使用することができる。好ましくは、例えば、グリコール、アルコキシレートならびに／または合成および／もしくは天然由来の油が挙げられる。プロトン性溶媒を使用することも、非プロトン性溶媒を使用することも可能である。
【００３１】
本発明による亜鉛含有調合物を、各種キャリア媒体を有する組成物の構成要素として使用することも可能である。
【００３２】
簡便に使用できる亜鉛含有調合物を提供するためには、キャリア媒体の使用が好ましい。その場合、調合物がポンプや他の工業機器に特定の要求を課すことのないよう、可能な限り低粘度であることが好ましい。好ましい粘度は、ＤＩＮ　５３６５５に記載されてい

るＨｏｅｐｐｌｅｒ法により２５℃で測定した場合に、１０Ｐａ・ｓ未満、好ましくは８Ｐａ・ｓ未満、特に好ましくは６Ｐａ・ｓ未満である。

【００３３】

加えて、本発明による組成物が少なくとも１つの窒素含有化合物をさらに含む場合、本発明の趣意において非常に特に好ましい。この窒素含有化合物は、各種キャリア媒体への亜鉛塩の溶解性を最適に促進することができる。ここでは好ましくは、アミン、アミンアルコキシレート、アミノ酸および／または複数の酸官能基を有するアミン、特にＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、２－［［２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エチル］メチルアミノ］エタノール、脂肪アミンエトキシレート、例えばタロウアミンエトキシレート、ココアミンエトキシレート、セチル／ステアリルアミンエトキシレート、ＰＥＧ－３－タロウアミノプロピルアミン、ＰＰＧ－３－タロウアミノプロピルアミン、グリシン、リジン、アルギニン、サルコシン、エチレンジアミンテトラアセテートおよび／またはエチレンジアミントリアセテートココスアルキルアセトアミドを使用することが可能であり、特に好ましくは脂肪アミンアルコキシレートが使用可能であり、ここで、少なくとも１つの窒素含有化合物は特に、亜鉛含有調合物中に含まれている。Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンおよび／またはＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミンが最も好ましい。

【００３４】

これらの付加的に使用可能な窒素含有化合物は有利には、本発明による組成物全体に対して０．０１重量％～３重量％、好ましくは０．０２重量％～２重量％、特に好ましくは０．１重量％～１．５重量％の量で含まれている。

【００３５】

したがって、非常に特に好ましい亜鉛含有調合物は、以下のものを含む：

（ａ）亜鉛塩（有利には亜鉛（ＩＩ）塩、特にカルボン酸亜鉛（ＩＩ））であって、特に上述のもの、

（ｂ）キャリア媒体（特に、グリコール、アルコキシレートまたは合成および／もしくは天然由来の油が包含される）、

（ｃ）窒素含有化合物であって、特に上述のものであり、その際、窒素含有化合物として、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンおよび／またはＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミンが非常に特に好ましい。

【００３６】

さらに、本発明による組成物に少なくとも１つの追加の三量化触媒がさらに含まれている場合、これは本発明の好ましい一実施形態に相当する。この追加の三量化触媒は、それ自体は亜鉛を含んでおらず、本発明の好ましい一実施形態によれば追加的に添加される。

【００３７】

追加の三量化触媒によって、所望に応じて反応速度を所望の程度に調整することができる。追加の三量化触媒はまた、亜鉛含有調合物の構成成分であってもよく、これは好ましい一実施形態に相当する。別の好ましい一実施形態では、追加の三量化触媒は、亜鉛含有調合物の構成成分ではなく、本発明による組成物に別個に供給される。

【００３８】

原理的には、既知のすべての三量化触媒を使用することが可能である。特に適した追加の三量化触媒は、例えば、アンモニウムカチオンのカルボン酸塩であり、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ジメチルジアリルアンモニウム、トリメチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリエチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリプロピル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリブチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリエチル（２－ヒド

ロキシエチル）アンモニウム、トリプロピル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリブチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、ジメチルベンジル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、ジメチルベンジル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウムのカルボン酸塩などである。同様にカチオンとして該当するのは、カリウムまたは他のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属であり、特に欧州特許出願公開第１７４５８４７号明細書および国際公開第２０１６／２０１６７５号およびそこに含まれる引用文献に記載されているとおりである。有利には、カルボン酸カリウム、特に酢酸カリウム、ギ酸カリウム、プロピオン酸カリウム、ブタン酸カリウム、ペンタン酸カリウム、ヘキサン酸カリウム、ヘプタン酸カリウム、２－エチルヘキサン酸カリウム、ピバリン酸カリウム、オクタン酸カリウム、酪酸カリウム、イソ酪酸カリウム、ノナン酸カリウム、デカン酸カリウム、リシノール酸カリウム、ステアリン酸カリウムおよび／またはネオデカン酸カリウムが使用される。

【００３９】

本発明による好ましい組成物は、追加の三量化触媒を、本発明による組成物全体に対して０．２重量％～９重量％、有利には０．５重量％～７重量％の量で含む。

【００４０】

したがって、本発明による好ましい組成物は、亜鉛塩（有利には亜鉛（ＩＩ）塩、特にカルボン酸亜鉛（ＩＩ））、キャリア媒体、窒素含有化合物および任意に（有利には必須成分として）追加の三量化触媒を含む。ここで、任意に（有利には必須成分として）使用可能な追加の三量化触媒が、亜鉛含有調合物の構成要素でないことが好ましい。

【００４１】

さらに、本発明による組成物が、カルボン酸Ｓｂおよび／またはカルボン酸Ｓｎを含まない場合、これは本発明の好ましい一実施形態に相当する。

【００４２】

本発明による組成物が、さらなる触媒として第三級アミン（すなわち、追加の第三級アミン）をさらに含み、この追加の第三級アミンが有利には、１分子当たり少なくとも２個の窒素原子を含む場合、これは本発明のさらなる好ましい一実施形態に相当する。

【００４３】

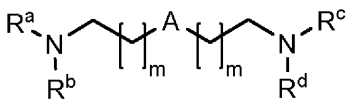
特に好ましく使用可能な追加の第三級アミンは、第１の群から選択される。この第１の群は、以下のアミン：ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、トリス（ジメチルアミノプロピル）アミン、Ｎ－［２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エチル］－Ｎ－メチル－１，３－プロパンジアミン、２－｛［２－（ジメチルアミノ）エチル］メチルアミノ｝エタノール、２－［［２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エチル］メチルアミノ］エタノール、Ｎ－メチル－Ｎ－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル）アミノプロパノール、Ｎ－メチル－Ｎ－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル）アミノエタノール、１－ビス［３－（ジメチルアミノ）プロピル］アミノ］－２－プロパノール、１，１’［［３－（ジメチルアミノ）プロピル］アミノ］－２－プロパノール、３，３’－イミノビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピルアミン）、ジイソプロピルトリメチルジエチレントリアミン、ビス（ジメチルアミノプロピル）メチルアミン、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、３－ジメチルアミノ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、ジメチルアミノプロピルアミン、１－（３－アミノプロピル）ピロリジン、１－（２－アミノエチル）ピロリジン、１－（１－ピロリジニル）－２－プロパンアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１－（ピロリジン－１－イル）プロパン－２－アミン、トリス（ジメチルアミノプロピル）アミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、１，３，５－トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロトリアジン、Ｎ，Ｎ’－ビス［３－（ジメチルアミノ）プロピル］尿素、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］尿素、１，３－ビス（ジメチルアミノ）プロパンおよびＮ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－テトラメチルヘキサメチレンジアミンからなり、前述のアミンの混合物も使用可能である。これは、例えば、前述の第１の群の任意の単一のアミンを使用することも、前述の第１の群のアミンの混合物を使用することも有利に可能であることを意味する。このことは、本発明の好ましい一

実施形態に相当する。

【００４４】

有利に使用可能な追加の第三級アミンはさらに、構造式（ＩＩＩ）：

【化１】



（式III）

［式中、

ｍは、１または２であり、

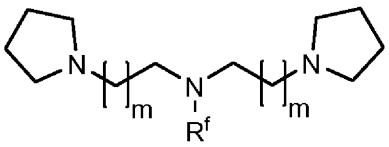
Ａは、Ｏ、ＳまたはＮ－Ｒ^{e}であり、

Ｒ^{a}、Ｒ^{b}、Ｒ^{c}、Ｒ^{d}およびＲ^{e}は、炭素数１～２０のアルキルまたは官能化アルキルである］を満たす第三級アミンである。構造式（ＩＩＩ）の第三級アミンの使用は、本発明の好ましい一実施形態に相当する。

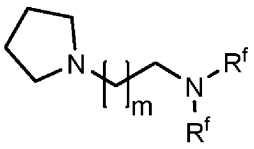
【００４５】

有利に使用可能なさらなる追加の第三級アミンは、以下の構造式ＩＶ、ＶまたはＶＩ：

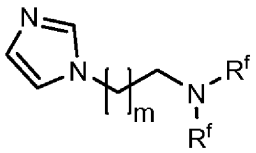
【化２】



（式IV）



（式V）



（式VI）

［式中、

ｍは、１または２であり、

Ｒ^{f}は、Ｈ、メチル、エチル、イソプロピル、３－ヒドロキシプロピル、２－ヒドロキシプロピル、ヒドロキシエチル、３－アミノプロピル、２－アミノプロピルまたはアミノエチルであり、ここで、これらの２つの基は、異なっていても同一であってもよい］を満たす。構造式ＩＶ、ＶまたはＶＩのアミンの使用は、本発明の好ましい一実施形態に相当する。ここで、対応するアミン混合物を使用することも可能である。

【００４６】

付加的に使用可能である、有利には上述の、特に第１の群から選択されかつ／または式ＩＩＩ、ＩＶ、ＶもしくはＶＩによる第三級アミンは、触媒として作用する機能を有しているのに対して、上述の窒素含有化合物、特にＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンおよび／またはＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミンは、亜鉛塩の溶解性をさらに向上させる役割を果たす。

【００４７】

本発明による非常に特に好ましい組成物は、付加的に使用可能である、有利には上述の

、好ましくは第１の群から選択されかつ／または式ＩＩＩ、ＩＶ、ＶもしくはＶＩによる第三級アミンを、本発明による組成物全体に対して０．０５重量％～３重量％、有利には０．１重量％～２重量％の量で含む。

【００４８】

よって、本発明による非常に特に好ましい組成物は、亜鉛塩（有利には亜鉛（ＩＩ）塩、特にカルボン酸亜鉛（ＩＩ））、キャリア媒体、窒素含有化合物、任意に、有利には必須成分として追加の三量化触媒および追加の第三級アミン、有利には上述の、好ましくは第１の群から選択されかつ／または式ＩＩＩ、ＩＶ、ＶもしくはＶＩによる第三級アミンを含む。ここで、追加の第三級アミンが、亜鉛含有調合物の構成要素でないことが好ましい。

【００４９】

したがって、本発明による非常に特に好ましい組成物は、

（ｉ）亜鉛含有調合物であって、亜鉛（ＩＩ）塩、特にカルボン酸亜鉛（ＩＩ）、キャリア媒体および窒素含有化合物、有利には上述のものを含む、亜鉛含有調合物

を含み、さらなる構成成分として、好ましい組成物はさらに

追加の三量化触媒であって、有利には上述のもの、および

追加の第三級アミンであって、有利には上述の、好ましくは第１の群から選択されかつ／または式ＩＩＩ、ＩＶ、ＶもしくはＶＩによる第三級アミン

を含む。

【００５０】

本発明のさらなる好ましい一実施形態によれば、本発明による組成物は、アミノ酸および／またはアミノ酸誘導体の塩をさらに含む。

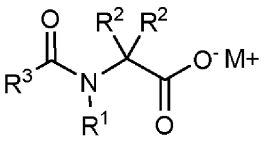
【００５１】

アミノ酸またはアミノ酸誘導体のこれらの塩は、形式的には芳香族カルボン酸とアミノ酸との反応から誘導可能であり、それらは特に、アミノ酸と芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸ハロゲン化物および／または芳香族カルボン酸無水物との反応によっても得ることができ、これは本発明の好ましい一実施形態に相当する。ここで、塩への変換は、慣用の方法によって、例えば慣用の塩基、例えばＫＯＨ、ＮａＯＨまたは対応する水酸化アンモニウムとの反応によって実施することができる。

【００５２】

本発明による特に好ましいアミノ酸またはアミノ酸誘導体の塩は、以下の式（Ｉ）：

【化３】



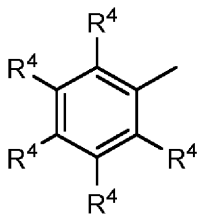
(I)

［式中、

R^3は、芳香族基、任意に多環式芳香族基であり、該基は、置換基を有することができ、任意にさらなるカルボキシ官能基を有していてもよく、該カルボキシ官能基にさらなるアミノ酸が結合していてもよく、

ここで、R^3は有利には、

【化４】



であり、
R^1、R^2、R^4は、互いに独立して、H、C_1～C_{18}アルキル、アルケニル、アリールまたはアルキルアリールであり、これらは置換されていてもよく、
M^+は、カチオン、例えば有利には、アルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンまたは置換アンモニウムカチオン、好ましくはLi^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+またはアンモニウム化合物、例えば有益にはテトラアルキルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム、ベンジルトリアルキルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、ジメチルジアリルアンモニウム、トリメチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリエチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリプロピル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、トリブチル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウム、ジメチルベンジル（２－ヒドロキシプロピル）アンモニウムまたはジメチルベンジル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムおよびそれらの組み合わせを表す］を満たす。

【００５３】

ここで特に好ましいのは、R^3がフェニル、アルキルフェニルを表すか、またはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸もしくはピロメリット酸から誘導される基を表すことである。

【００５４】

アミノ酸誘導体の塩が、以下の式（ＩＩ）：

【化５】



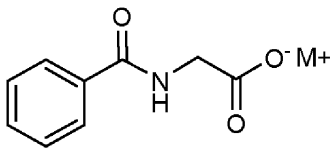
(II)

［式中、
R^1、R^2、M^+は、上記で定義されたとおりであり、ここで、有利には、
R^2は、それぞれHであり、ここで、さらに好ましくは、
R^1およびR^2は、それぞれHであり、ここで、特に、
R^1およびR^2は、それぞれHであり
M^+は、Na^+、K^+または$NR^1{}_4^+$を表し、
R^1は、上記で定義されたとおりである］を満たす場合、特に好ましい一実施形態が存在する。

【００５５】

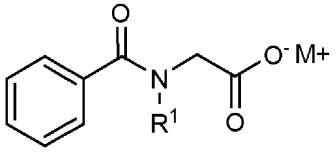
したがって、特に好ましい構造は、

【化６】



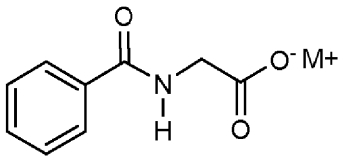
および

【化７】

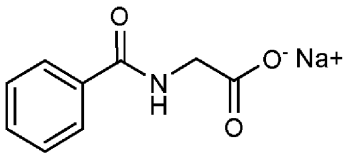


［式中、

Ｍ$^{+}$およびＲ^{1}は、上記で定義されたとおりである］である。
【００５６】
特に好ましいのは、ヒプル酸の塩
【化８】



［式中、
Ｍ$^{+}$は、上記で定義されたとおりであり、有利には、カチオンとしてのナトリウム、カリウムまたはアンモニウムである］であり、特に好ましいのは、ナトリウム塩
【化９】



である。
【００５７】
本発明により使用可能な塩の製造は、既知の方法により行うことができる。
【００５８】
ヒプル酸およびその塩は、市販されている。製造は、当業者に知られている。ヒプル酸の製造は、例えば、塩化ベンゾイルとグリシンとの反応によって行うことができる（Ｓｃｈｏｔｔｅｎ　Ｂａｕｍａｎｎ法）。安息香酸エステル（メチルエステル）とグリシンとをベースとしたアミド化も同様に行うことができる。その場合、塩の製造は、例えば対応する塩基、例えばＫＯＨ、ＮａＯＨまたは対応する水酸化アンモニウムを用いて行われる。
【００５９】
本発明による好ましい組成物は、付加的に使用可能なアミノ酸および／またはアミノ酸誘導体の塩を、本発明による組成物全体に対して２重量％～５０重量％、有利には４重量％～４５重量％の量で含むことができる。
【００６０】
製造工程からのいかなる二次成分もフォーム製造に影響しないため、ＰＵまたはＰＩＲフォームでの使用には、テクニカルグレードの品質で十分であることが多い。これは、本発明のさらなる大きな利点である。
【００６１】
本発明の好ましい一実施形態によれば、キャリア媒体中のアミノ酸および／またはアミノ酸誘導体の塩を反応混合物に添加することができる。キャリア媒体としては、溶媒として適したすべての物質を使用することができる。例えば、グリコール、アルコキシレートまたは合成および／もしくは天然由来の油が挙げられる。アミノ酸誘導体の塩にキャリア媒体を使用することは、本発明の好ましい一実施形態に相当する。本発明による塩を、各種キャリア媒体を有する組成物の構成要素として使用することも可能である。
【００６２】
完成したポリウレタンフォームに対する本発明による亜鉛含有調合物の全重量割合が、０．０１重量％～１０重量％、好ましくは０．１重量％～５重量％である場合、これは本発明の好ましい一実施形態に相当する。
【００６３】

本発明による組成物が、水および／または発泡剤、任意に少なくとも１つの難燃剤および／または硬質ポリウレタンもしくはポリイソシアヌレートフォームの製造において有利に使用可能なさらなる添加剤を含む場合、これは本発明の好ましい一実施形態に相当する。本発明による亜鉛含有調合物に加えてさらに、さらなる触媒が含まれていてもよい。

【００６４】

本発明による特に好ましい組成物は、以下の成分を含む：

ａ）少なくとも１つのイソシアネート反応性成分、特にポリオール、

ｂ）少なくとも１つのポリイソシアネートおよび／またはポリイソシアネートプレポリマー、

ｃ）上述の本発明による触媒（特に本発明による亜鉛含有調合物）、

ｄ）（任意に）さらなる触媒、

ｅ）（任意に）シロキサンまたは他の界面活性剤をベースとするフォーム安定化成分、

ｆ）１つ以上の発泡剤、

ｇ）さらなる添加剤、充填剤、難燃剤など。

【００６５】

本発明において使用可能な好ましい亜鉛含有調合物は、該調合物に対して

（ｉ）カルボン酸亜鉛（ＩＩ）であって、有利には上記で定義されたものを、２重量％～５０重量％、有利には５重量％～４５重量％、特に好ましくは１０重量％～４０重量％の量で、

（ｉｉ）キャリア媒体であって、有利には上記で定義されたものを、１０重量％～９５重量％、有利には１５重量％～９０重量％、特に好ましくは２０重量％～７０重量％の量で、

（ｉｉｉ）窒素含有化合物であって、有利には上記で定義されたものを、１重量％～７０重量％、有利には２重量％～６０重量％、特に好ましくは５重量％～３０重量％の量で含み、ここで、重量％はそれぞれ、該亜鉛含有調合物全体に対するものである。

【００６６】

本発明において使用可能な特に好ましい亜鉛含有調合物は、該調合物に対して

（ｉ）カルボン酸亜鉛（ＩＩ）であって、有利には上記で定義されたものを、２重量％～５０重量％、有利には５重量％～４５重量％、特に好ましくは１０重量％～４０重量％の量で、

（ｉｉ）キャリア媒体であって、有利には上記で定義されたものを、１０重量％～９５重量％、有利には１５重量％～９０重量％、特に好ましくは２０重量％～７０重量％の量で、

（ｉｉｉ）窒素含有化合物であって、有利には上記で定義されたものを、１重量％～７０重量％、有利には２重量％～６０重量％、特に好ましくは５重量％～３０重量％の量で、

（ｉｖ）上記で定義された追加の三量化触媒を、５重量％～７５重量％、有利には１０重量％～７０重量％、特に好ましくは１５重量％～６０重量％の量で

含み、ここで、重量％はそれぞれ、該亜鉛含有調合物全体に対するものである。

【００６７】

本発明による非常に特に好ましい組成物は、今しがた規定した亜鉛含有調合物と、さらに追加の第三級アミンであって、有利には上記で定義された、好ましくは第１の群から選択されかつ／または式ＩＩＩ、ＩＶ、ＶもしくはＶＩによる第三級アミンとを含む。

【００６８】

本発明のさらなる主題は、１つ以上のポリオール成分と１つ以上のイソシアネート成分との反応による硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法であって、該反応を、ウレタン結合またはイソシアヌレート結合の形成を触媒する触媒の存在下で行い、好ましくは上述の本発明による組成物の使用下で、該触媒は、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物であって、特に上述のものを含む、方法である。ここで、好ましく使用可能な本発明による亜鉛含有調合物に加えてさらに、さらなる触媒を使用することも可

能である。

【００６９】

ここで、キャリア媒体中で硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームを製造するための反応混合物に亜鉛含有調合物を供給することが好ましく、このキャリア媒体には有利には、グリコール、アルコキシレートまたは合成および／もしくは天然由来の油が包含される。

【００７０】

本発明のさらなる主題は、硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造における触媒としての、好ましくは硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの使用特性を向上させるための、特に、硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　８４４：２０１４－１１に準拠して測定可能な圧縮硬度を、亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物を使用せずに製造された硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームよりも早い時点で増加させるための、特に上述の本発明による組成物の使用下での亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物の使用である。

【００７１】

本発明のさらなる主題は、上記のとおりの本発明による方法によって得ることができる硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームである。

【００７２】

本発明の主題はさらに、断熱目的での、有利には断熱ボードおよび断熱具としての、ならびに本発明による硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームを断熱材として含む冷却装備への、本発明による硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの使用である。

【００７３】

以下に、個々の使用可能な成分（ここでは、ａ）～ｇ）として示す）についてさらに詳細に説明する。成分ｃ）については、すでに説明した。

【００７４】

本発明の趣意においてポリオール成分ａ）として適したポリオールは、２つ以上のイソシアネート反応性基、有利にＯＨ基を有するすべての有機物質、およびその調製物である。好ましいポリオールは、ポリウレタン系、特にポリウレタンコーティング、ポリウレタンエラストマーまたはさらにはフォームの製造に慣用的に使用される、ポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールおよび／またはヒドロキシル基含有脂肪族ポリカーボネート、特にポリエーテルポリカーボネートポリオールおよび／または天然由来のポリオール、いわゆる「天然油系ポリオール」（ＮＯＰ）のすべてである。ポリオールは通常、１．８～８の官能基数および５００～１５０００の範囲の数平均分子量を有する。通常は、１０～１２００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲の水酸基価を有するポリオールが使用される。

【００７５】

ポリエーテルポリオールを使用することができる。ポリエーテルポリオールは、既知の方法によって製造することができ、例えば、触媒としてのアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシドもしくはアミンの存在下での、好ましくは２もしくは３個の反応性水素原子を結合形態で含む少なくとも１つのスターター分子を付加したアルキレンオキシドのアニオン重合によって、またはルイス酸、例えば五塩化アンチモンもしくは三フッ化ホウ素エーテル化合物の存在下でのアルキレンオキシドのカチオン重合によって、または複合金属シアン化物触媒反応によって製造することができる。適切なアルキレンオキシドは、アルキレン基に２～４個の炭素原子を含む。例としては、テトラヒドロフラン、１，３－プロピレンオキシド、１，２－あるいは２，３－ブチレンオキシドが挙げられ、有利には、エチレンオキシドおよび１，２－プロピレンオキシドが使用される。アルキレンオキシドは、個々に、累積的に、ブロック状で、交互に、または混合物として使用することができる。

【００７６】

スターター分子としては、特に、少なくとも２個、有利には２～８個のヒドロキシル基

を有する化合物、または分子内に少なくとも２個の第一級アミノ基を有する化合物が使用される。スターター分子として使用することができるのは、例えば、水、二価、三価もしくは四価アルコール、例えば、エチレングリコール、プロパン－１，２－および－１，３－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、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ヒマシ油等、高級多官能性ポリオール、特に糖化合物、例えばグルコース、ソルビトール、マンニトールおよびスクロース、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とのオリゴマー縮合生成物、ならびにフェノールとホルムアルデヒドとジアルカノールアミンとのマンニッヒ縮合物、ならびにメラミン、またはアミン、例えばアニリン、ＥＤＡ、ＴＤＡ、ＭＤＡおよびＰＭＤＡ、特に好ましくはＴＤＡおよびＰＭＤＡである。適切なスターター分子の選択は、ポリウレタン製造に際して得られるポリエーテルポリオールのそれぞれの適用分野に依存する。

【００７７】

ポリエステルポリオールを使用することができる。ポリエステルポリオールは、好ましくは２～１２個の炭素原子を有する多価脂肪族または芳香族カルボン酸のエステルをベースとする。脂肪族カルボン酸の例は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸およびフマル酸である。芳香族カルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸および異性体のナフタレンジカルボン酸である。ポリエステルポリオールは、これらの多価カルボン酸と、多価アルコール、有利に２～１２個、特に好ましくは２～６個の炭素原子を有するジオールまたはトリオール、好ましくはトリメチロールプロパンおよびグリセリンとの縮合により得られる。

【００７８】

ポリエーテルカーボネートポリオールを使用することができる。ポリエーテルカーボネートポリオールは、二酸化炭素をカーボネートとして結合状態で含むポリオールである。二酸化炭素は化学工業の多くのプロセスで副産物として大量に生成されるため、アルキレンオキシド重合におけるコモノマーとしての二酸化炭素の使用は、商業的観点から特に重要である。ポリオール中のアルキレンオキシドの一部を二酸化炭素で置き換えることで、ポリオールの製造コストを明らかに削減できる可能性がある。さらに、CO_2をコモノマーとして使用することは、温室効果ガスをポリマーに変換する反応であるため、環境面でも非常に有利である。触媒を使用してＨ官能性スターター物質にアルキレンオキシドおよび二酸化炭素を付加させることによりポリエーテルポリカーボネートポリオールを製造することは、長年知られている。この場合、様々な触媒系を使用することができる。第一世代は、例えば米国特許第３９００４２４号明細書または米国特許第３９５３３８３号明細書に記載されているように、不均一系の亜鉛塩またはアルミニウム塩である。さらに、単核および二核金属錯体は、CO_2とアルキレンオキシドとの共重合にうまく使用されている（国際公開第２０１０／０２８３６２号、国際公開第２００９／１３０４７０号、国際公開第２０１３／０２２９３２号または国際公開第２０１１／１６３１３３号）。二酸化炭素とアルキレンオキシドとの共重合の触媒系の最も重要なクラスは、ＤＭＣ触媒とも呼ばれる複合金属シアン化物触媒である（米国特許第４５００７０４号明細書、国際公開第２００８／０５８９１３号）。適切なアルキレンオキシドおよびＨ官能性スターター物質は、上述のように、カーボネートを含まないポリエーテルポリオールの製造にも使用されるものである。

【００７９】

再生可能な原料をベースとするポリオールである「天然油系ポリオール」（ＮＯＰｓ）を使用することができる。ポリウレタンフォーム製造用のＮＯＰは、化石資源、すなわち石油、石炭およびガスの利用可能性の長期的限界に鑑み、また原油価格の高騰を背景として重要性が高まっており、このような用途においてすでに何度も記載されている（国際公開第２００５／０３３１６７号；米国特許出願公開第２００６／０２９３４００号明細書；国際公開第２００６／０９４２２７号；国際公開第２００４／０９６８８２号；米国特許出願公開第２００２／０１０３０９１号明細書；国際公開第２００６／１１６４５６号

および欧州特許第１６７８２３２号明細書）。これらのポリオールの多くは、現在、様々な製造業者から市販されている（国際公開第２００４／０２０４９７号、米国特許出願公開第２００６／０２２９３７５号明細書、国際公開第２００９／０５８３６７号）。ベースとなる原料（例えば、大豆油、パーム油またはヒマシ油）およびその後の処理によって、様々な特性プロファイルを有するポリオールが得られる。ここで、実質的に以下の２つの群に区別することができる：ａ）再生可能な原料をベースにしたポリオールであって、ポリウレタンの製造に１００％使用できるように改良されたもの（国際公開第２００４／０２０４９７号、米国特許出願公開第２００６／０２２９３７５号明細書）；ｂ）再生可能な原料をベースにしたポリオールであって、処理や特性により、石油化学ベースのポリオールと一定の割合でしか置き換えられないもの（国際公開第２００９／０５８３６７号）。

【００８０】

使用可能なポリオールのさらなるクラスの１つに、いわゆる充填ポリオール（ポリマーポリオール）が挙げられる。このポリオールの特徴は、固形分が４０％以上である固形有機フィラーを分散分布した状態で含むことである。使用可能であるのは特に、ＳＡＮポリオール、ＰＵＤポリオール、およびＰＩＰＡポリオールである。ＳＡＮポリオールは、スチレン／アクリロニトリル（ＳＡＮ）をベースとするコポリマーを分散した状態で含む高反応性ポリオールである。ＰＵＤポリオールは、ポリウレアを同様に分散した形態で含む高反応性ポリオールである。ＰＩＰＡポリオールは、例えば従来のポリオール中でイソシアネートとアルカノールアミンとをイン・サイチュ反応させることによって形成されたポリウレタンを分散した形態で含む高反応性ポリオールである。

【００８１】

好ましくは、モル質量が１０００ｇ／ｍｏｌ未満のポリオールが使用される。さらに好ましいのは、官能基数が３未満のポリオールである。特に、モル質量が１０００ｇ／ｍｏｌを超えるトリオールを使用しないことが好ましい。これはそれぞれ、本発明の特に好ましい形態に相当する。

【００８２】

イソシアネートとポリオールとの好ましい比は、配合の指数として表され、すなわちイソシアネート基とイソシアネート反応性基（例えばＯＨ基、ＮＨ基）との化学量論比を１００倍したものとして表されるが、このイソシアネートとポリオールとの好ましい比は、１０～１０００、好ましくは４０～７００、特に好ましくは６０～６００、特に好ましくは１５０～５５０の範囲内である。さらに好ましい範囲は、２５０～５００、なおもさらに好ましくは３００～４５０である。

【００８３】

指数が１００であることは、反応性基のモル比が１：１であることを表す。

【００８４】

本発明によれば、ポリオール成分中の少なくとも７０％、８０％または９０％のポリエステルをベースとするＰＩＲ配合物が好ましい。

【００８５】

特に好ましい一実施形態では、芳香族カルボン酸をベースとするポリエステルポリオールが、ポリオール成分１００重量部に対して５０ｐｐｈｐを超える、好ましくは７０ｐｐｈｐを超える量で使用される。

【００８６】

好ましい芳香族ポリエステルポリオールは、１５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは１７０～３５０、非常に特に好ましくは１８０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲の水酸基価を有する。

【００８７】

イソシアネート成分ｂ）として有利には、２つ以上のイソシアネート官能基を有する１つ以上の有機ポリイソシアネートが使用される。ポリオール成分として、有利には２つ以上のイソシアネート反応性基を有する１つ以上のポリオールが使用される。

【００８８】
本発明の趣意におけるイソシアネート成分として適したイソシアネートは、イソシアネート基を少なくとも２つ有するすべてのイソシアネートである。総じて、それ自体既知の脂肪族、脂環式、アリール脂肪族、有利には芳香族多官能性イソシアネートのすべてを使用することが可能である。特に好ましくは、イソシアネート消費成分の合計に対して６０～２００モル％の範囲のイソシアネートが使用される。
【００８９】
ここで、例示的に挙げることができるのは、アルキレン基に４～１２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－メチルペンタメチレン－１，５－ジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、および有利に１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、脂環式ジイソシアネート、例えば、１，３－および１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、ならびにこれらの異性体の任意の混合物、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（イソホロンジイソシアネートまたは略称ＩＰＤＩ）、２，４－および２，６－ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、ならびに対応する異性体混合物、ならびに有利に芳香族ジおよびポリイソシアネート、例えば２，４－および２，６－トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ならびに対応する異性体混合物、ナフタレンジイソシアネート、ジエチルトルエンジイソシアネート、２，４’－および２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）とポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートとの混合物（粗製ＭＤＩ）、ならびに粗製ＭＤＩとトルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）との混合物である。有機ジイソシアネートおよびポリイソシアネートは、個別に、またはそれらの混合物の形態で使用することができる。また、ジイソシアネートの対応する「オリゴマー」（イソシアヌレートをベースとするＩＰＤＩ三量体、ビウレット、ウレトジオン）を使用することも同様に可能である。さらに、上記のイソシアネートをベースとするプレポリマーの使用も可能である。
【００９０】
また、ウレタン基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基、アロファネート基などの導入により変性されたイソシアネート、いわゆる変性イソシアネートの使用も可能である。
【００９１】
特に適しており、したがって特に有利に使用される有機ポリイソシアネートは、トルエンジイソシアネートの種々の異性体（純粋な形態での、または組成の異なる異性体混合物としての２，４－および２，６－トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ））、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、いわゆる「粗製ＭＤＩ」または「ポリメリックＭＤＩ」（ＭＤＩの４，４’異性体に加え、２，４’および２，２’異性体、および多核生成物を含む）、ならびに主に２，４’異性体と４，４’異性体との混合物あるいはそのプレポリマーからなる「純ＭＤＩ」と称される２核生成物である。特に適したイソシアネートの例は、例えば欧州特許第１７１２５７８号明細書、欧州特許第１１６１４７４号明細書、国際公開第００／５８３８３号、米国特許出願公開第２００７／００７２９５１号明細書、欧州特許第１６７８２３２号明細書および国際公開第２００５／０８５３１０号に詳述されており、これらは参照により本明細書に完全に組み込まれる。
【００９２】
本発明による触媒、すなわち上述の亜鉛塩および／または亜鉛含有調合物に加えて、任意の触媒ｄ）を使用することができる。
【００９３】
本発明の趣意における適した追加の任意の触媒ｄ）は、イソシアネートとＯＨ官能基、ＮＨ官能基または他のイソシアネート反応性基との反応、およびイソシアネート同士の反応を促進させることができるすべての化合物である。ここでは、例えばアミン（環状、非環状；モノアミン、ジアミン、１つ以上のアミノ基を有するオリゴマー）、アンモニウム化合物、有機金属化合物および金属塩、有利にはカリウム、スズ、鉄、ビスマスの塩を含

む先行技術から知られている慣用的な触媒を用いることができる。特に、複数の成分の混合物を触媒として使用することができる。

【００９４】

成分ｅ）として、Ｓｉ不含の界面活性剤または有機変性シロキサンを使用することも可能である。

【００９５】

このような物質の硬質フォームへの使用は知られている。ここで、本発明において、フォームの生成を支援する（安定化、セル調節、セル開口など）すべての化合物を使用することが可能である。これらの化合物は、先行技術から十分に知られている。

【００９６】

本発明の趣意において使用可能な対応するシロキサンは、例えば以下の特許明細書に記載されている：中国特許第１０３６６５３８５号明細書、中国特許第１０３６５７５１８号明細書、中国特許第１０３０５５７５９号明細書、中国特許第１０３０４４６８７号明細書、米国特許出願公開第２００８／０１２５５０３号明細書、米国特許出願公開第２０１５／００５７３８４号明細書、欧州特許出願公開第１５２０８７０号明細書、欧州特許第１２１１２７９号明細書、欧州特許第０８６７４６４号明細書、欧州特許第０８６７４６５号明細書、欧州特許第０２７５５６３号明細書。挙げられたこれらの文献は、参照により本明細書に組み込まれ、本発明の開示内容の一部を構成するものとみなされる。ポリエーテル変性シロキサンの使用が特に好ましい。

【００９７】

発泡剤ｆ）の使用は、どの発泡方法を用いるかに応じて任意である。化学発泡剤および物理発泡剤を用いて作業することが可能である。ここでの発泡剤の選択は、系の性質に強く依存する。

【００９８】

特に好ましい一実施形態では、発泡剤としてＨＦＯは使用されない。

【００９９】

発泡剤の使用量によって、高密度フォームまたは低密度フォームが製造される。例えば、５ｋｇ／ｍ^3～９００ｋｇ／ｍ^{3}の密度を有するフォームを製造することができる。好ましい密度は、８～８００、特に好ましくは１０～６００ｋｇ／ｍ^3、特に３０～１５０ｋｇ／ｍ^{3}である。

【０１００】

物理発泡剤として、適切な沸点を有する対応する化合物を使用することができる。また、例えば水やギ酸といった、ＮＣＯ基と反応してガスを放出する化学発泡剤を使用することも同様に可能である。発泡剤の例は、液化CO_2、窒素、空気、易揮発性液体、例えば３、４もしくは５個の炭素原子を有する炭化水素、好ましくはシクロペンタン、イソペンタンおよびｎ－ペンタン、ハイドロフルオロカーボン、好ましくはＨＦＣ２４５ｆａ、ＨＦＣ１３４ａもしくはＨＦＣ３６５ｍｆｃ、クロロフルオロカーボン、好ましくはＨＣＦＣ１４１ｂ、ハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）もしくはハイドロハロオレフィン、例えば１２３４ｚｅ、１２３４ｙｆ、１２３３ｚｄ（Ｅ）もしくは１３３６ｍｚｚ、酸素含有化合物、例えばギ酸メチル、アセトンおよびジメトキシメタン、または塩素化炭化水素、好ましくはジクロロメタンおよび１，２－ジクロロエタンである。

【０１０１】

本発明の趣意における適切な水の含有量は、水に加えて１つ以上の発泡剤をさらに使用するか否かによって異なる。純粋な水発泡性フォームの場合、その値は有利には、１～２０ｐｐｈｐであり、他の発泡剤が追加的に使用される場合、使用される水の量は、有利には０．１～５ｐｐｈｐに低減される。

【０１０２】

添加剤ｇ）として、ポリウレタン、特にポリウレタンフォームの製造の際に使用される先行技術から知られているすべての物質を使用することができ、例えば、架橋剤および鎖延長剤、酸化劣化に対する安定剤（いわゆる酸化防止剤）、難燃剤、界面活性剤、殺生物

剤、セル改良添加剤、セル開口剤、固体充填剤、帯電防止添加剤、核剤、増粘剤、染料、顔料、カラーペースト、香料、乳化剤などを使用することができる。

【０１０３】

本発明による硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの製造方法は、既知の方法、例えばハンドミキシング法または好ましくは発泡機を用いて実施することができる。発泡機を用いて本方法を実施する場合、高圧機または低圧機を使用することが可能である。本発明による方法は、バッチ式でも連続式でも実施することができる。

【０１０４】

本発明の趣意における好ましい硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム配合物は、５～９００ｋｇ／ｍ^{3}のフォーム密度をもたらし、有利には表１に示す組成を有する。

【０１０５】

【表１】

表1:

好ましい硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム配合物の組成

成分	重量割合
ポリオール	0.1～100
アミン触媒 (すべてのアミン含有触媒の合計)	0～5
任意の追加の触媒	0～10
本発明による亜鉛含有調合物	0.1～10
フォーム安定剤 (Si不含またはSi含有)	0～5
水	0.01～20
発泡剤	0～40
さらなる添加剤 (難燃剤など)	0～90
イソシアネート指数:10～1000	

【０１０６】

本発明の方法のさらなる好ましい実施形態および構成については、さらに、本発明による組成物に関連して上記ですでに与えられた詳細も参照されたい。

【０１０７】

すでに述べたように、本発明のさらなる主題は、上述の方法によって得ることができる硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームである。

【０１０８】

硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームは、確立された技術用語である。軟質フォームと硬質フォームとの既知の基本的な相違点は、軟質フォームが弾性挙動を示し、それゆえ変形が可逆的であることである。対照的に、硬質フォームは永久的に変形する。本発明において、硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームとは特に、ＤＩＮ　７７２６：１９８２－０５に準拠するフォームであって、ＤＩＮ　５３　４２１／ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　６０４：２００３－１２による圧縮強度が、有益には≧２０ｋＰａ、有利には≧８０ｋＰａ、好ましくは≧１００ｋＰａ、さらに好ましくは≧１５０ｋＰａ、特に好ましくは≧１８０ｋＰａであるフォームを意味すると理解される。加えて、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　４５９０：２０１６－１２によれば、硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームは有益には、５０％超、有利には８０％超、特に好ましくは９０％超の独立気泡率を有する。

【０１０９】
本発明の好ましい一実施形態によれば、ポリウレタンフォームは、有利には５～９００ｋｇ／ｍ^3、好ましくは８～８００、特に好ましくは１０～６００ｋｇ／ｍ^3、特に３０～１５０ｋｇ／ｍ^{3}のフォーム密度を有する。
【０１１０】
特に、主に独立気泡フォームを製造することが可能である。独立気泡率は、有益には＞８０％、有利には＞９０％である。
【０１１１】
本発明による硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームは、断熱材、有利には断熱ボード、冷蔵庫、断熱フォーム、ルーフライナー、包装用フォームもしくはスプレーフォームとして、またはその製造に使用することができる。
【０１１２】
本発明によるＰＵまたはＰＩＲフォームは特に、冷却倉庫産業、冷蔵器具産業および家庭用電化製品産業において、例えば、屋根および壁用の断熱ボードの製造に、冷凍商品用のコンテナおよび倉庫の断熱材として、ならびに冷蔵および冷凍器具に有利に使用することができる。
【０１１３】
さらなる好ましい使用分野は、車両構造、特に車両インナールーフライナー、車体部品、内装トリム、冷却用車両、大型コンテナ、輸送用パレット、包装用ラミネートの製造、家具産業、例えば家具部品、ドア、ライニング、電子機器用途である。
【０１１４】
本発明による冷却装備は、断熱材として、本発明によるＰＵまたはＰＩＲフォーム（ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム）を有する。
【０１１５】
本発明のさらなる主題は、低温技術、冷却ユニット、建設分野、自動車分野、造船分野および／またはエレクトロニクス分野における断熱材としての、断熱ボードとしての、スプレーフォームとしての、一液型フォームとしての、硬質ＰＵまたはＰＩＲフォームの使用である。
【０１１６】
本発明による主題について上記で説明し、また以下に例示的に説明するが、本発明は、これらの例示的な実施形態に限定されるものではない。範囲、一般式または化合物のクラスが示されている場合、これらには、明示的に言及された対応する範囲または化合物群だけでなく、個々の値（範囲）または化合物を選び出すことによって得られうるすべての部分範囲および部分化合物群も包含される。本明細書において文書が引用されている場合、その内容全体、特に当該文書が引用されている文脈を形成する事柄に関する内容全体が、本発明の開示内容に組み込まれるものとする。特に断らない限り、パーセントデータは、重量パーセントデータである。平均値が記載されている場合、特に断りのない限り、これらは重量平均値である。測定によって求められたパラメータが記載されている場合、測定は、特に断らない限り、温度２５℃、圧力１０１，３２５Ｐａで実施されたものである。
【０１１７】
以下に示す実施例は、本発明を例示的に説明するものであり、本明細書全体および特許請求の範囲からその適用範囲が明らかとなる本発明を、実施例で挙げられた実施形態に限定する意図はない。
【０１１８】
実施例
フォームの製造に、以下の原料を用いた：
Ｓｔｅｐａｎｐｏｌ（登録商標）ＰＳ　２３５２：Stepan社製ポリエステルポリオール
Ｄａｌｔｏｌａｃ（登録商標）Ｒ　４７１：Huntsman社製ポリエーテルポリオール
ＴＣＰＰ：ICL社製トリス（２－クロロイソプロピル）ホスフェート
ＫＯＳＭＯＳ（登録商標）７５、Evonik Operations GmbH社製オクタン酸カリウ

ム系触媒
　ＫＯＳＭＯＳ（登録商標）４５　ＭＥＧ、Evonik Operations GmbH社製オクタン酸カリウム系触媒
　ＰＯＬＹＣＡＴ（登録商標）５、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＰＯＬＹＣＡＴ（登録商標）ＤＰ、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＰＯＬＹＣＡＴ（登録商標）９、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＰＯＬＹＣＡＴ（登録商標）２０６、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＰＯＬＹＣＡＴ（登録商標）７７、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＴＥＧＯＡＭＩＮ（登録商標）ＢＤＥ、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＤＡＢＣＯ（登録商標）Ｔ、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＤＡＢＣＯ（登録商標）ＮＥ　３００、Evonik Operations GmbH社製アミン触媒
　ＤＡＢＣＯ（登録商標）ＴＭＲ　３１、Evonik Operations GmbH社製最終硬化用触媒
　ＭＤＩ　（４４Ｖ２０）：Ｄｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）４４Ｖ２０Ｌ、Covestro社製ジフェニルメタン４，４’－ジイソシアネート（ＭＤＩ）ならびに異性体および高官能性同族体
　Ｔｅｇｏｓｔａｂ（登録商標）Ｂ　８４６０、Evonik Operations GmbH社製フォーム安定化界面活性剤
【０１１９】
　本発明による亜鉛含有調合物の製造：
　各成分を製造し、次いでこれらを発泡操作において組み合わせることで、本発明による（または本発明によらない）組成物を得ることができる。
【０１２０】
　対応する成分／組成物は、予め配合された形態で、または個々の成分として、発泡させる反応混合物に添加することができる。亜鉛を含む例は、本発明によるものである。
【０１２１】
　成分Ａ：酢酸亜鉛系
　１２．５ｇの酢酸亜鉛二水和物（Sigma-Aldrichより入手可能）を、１５ｇのＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンとともにモノエチレングリコールに溶解させたところ、酢酸亜鉛の含有量は１１％であった。
【０１２２】
　成分Ｂ：プロピオン酸亜鉛系
　１２ｇのプロピオン酸亜鉛（Sigma-Aldrichより入手可能）を、１５ｇのＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンとともにモノエチレングリコールに溶解させたところ、プロピオン酸亜鉛の含有量は１２％であった。
　成分Ｃ：リシノール酸亜鉛系：Ｋｏｓｍｏｓ（登録商標）５４、Evonik Operations GmbH。
【０１２３】
　例で使用される、さらなるＺｎ不含成分：
　Ｄ成分：
　ヒプル酸Ｎａ（Sigma-Aldrichより入手可能）をモノエチレングリコールに溶解させたところ、ヒプル酸Ｎａの含有量は２５％であった。
【０１２４】
　成分Ｅ：酢酸カリウム系：Evonik Operations GmbH社製Ｋｏｓｍｏｓ（登録商標）４５　ＭＥＧ。
【０１２５】
　成分Ｆ：プロピオン酸カリウム系：
　プロピオン酸カリウム（Sigma-Aldrichより入手可能）をモノエチレングリコールに溶解させたところ、プロピオン酸カリウムの含有量は３０％であった。
【０１２６】

成分Ｇ：オクタン酸カリウム系：Evonik Operations GmbH社製Ｋｏｓｍｏｓ（登録商標）７５。

【０１２７】

成分Ｈ：ピバリン酸カリウム系：Evonik Operations GmbH社製ＤＡＢＣＯ（登録商標）ＴＭＲ　２０。

【０１２８】

成分Ｉ：Evonik Operations GmbH社製ＤＡＢＣＯ（登録商標）ＴＭＲ　３１。

【０１２９】

実施例：

ＰＵフォームの製造：

発泡を、ハンドミキシング法で行った。この目的のために、本発明による化合物、ポリオール、難燃剤、本発明によるまたは本発明によらない触媒、水、シロキサン系界面活性剤および発泡剤をビーカーにはかり入れ、ディスク型スターラー（直径６ｃｍ）を用いて１０００ｒｐｍで３０秒間混合した。再秤量により、混合過程で蒸発した発泡剤の量を調べ、これを補充した。その後、イソシアネート（ＭＤＩ）を添加し、反応混合物を記載のスターラーで３０００ｒｐｍにて５秒間撹拌した。

【０１３０】

フリーライズフォームを得るために、反応混合物を、上縁の直径が２０ｃｍの適切なビーカーに導入した。反応混合物の量は、端部でのドーム状フォームの先端がビーカーの上縁から１０～１５ｃｍの高さになるように選択した。

【０１３１】

発泡中、発泡速度に対する触媒の影響を評価するため、ゲルタイムを測定した。３分後、ビーカーの上縁でドーム状フォームを切断し、丸いフォーム表面が得られるようにした。この表面でフォームの押込硬度を測定した。

【０１３２】

押込硬度の測定方法：

このために、直径４ｃｍの圧子をフォームに押し込む力を測定した。押込深さ５ｍｍでの押込力を測定した。測定を、４分後、６分後、８分後および１０分後に行い、その際、切断面の、円形に配置された４つの異なる箇所で圧子を押し込んだ。

【０１３３】

圧縮硬度の測定方法：

フォームの圧縮強度を、辺長５ｃｍの立方体試験体について、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　８４４：２０１４－１１に準拠して圧縮度１０％まで測定する（この測定範囲で生じる最大圧縮応力を報告する）。

【０１３４】

表２に、使用したフォーム配合物（配合物１～配合物９）をまとめた。

【表２－１】

表2:

フォーム配合物 (PIRおよびPUR)

配合物	配合物1	配合物2	配合物3	配合物4	配合物5
Daltolac® R 471					
PS 2352	100	100	100	100	100
三量体触媒(本発明による触媒)	可変	可変	可変	可変	可変
POLYCAT® 5	0.5				
POLYCAT® 9		0.55			
POLYCAT® 206			0.9		
POLYCAT® 77				0.65	
TEGOAMIN® BDE					0.8
さらなる触媒	可変	可変	可変	可変	可変
Tegostab® B 8460	2	2	2	2	2
TCPP	15	15	15	15	15
水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
n-ペンタン	14	14	14	14	14
シクロペンタン					
MDI (44V20)	約190	約190	約190	約190	約190
指数	255	255	255	255	255

【表２－２】

表2

(続き) 配合物

配合物	配合物6	配合物7	配合物8	配合物9
Daltolac® R 471			100	100
PS 2352	100	100		
三量体触媒(本発明による触媒)	可変	可変	可変	可変
POLYCAT® 5			2.1	
POLYCAT® DP				3.5
DABCO® T	0.5			
POLYCAT® NE 300		1.1		
さらなる触媒	可変	可変	可変	可変
Tegostab® B 8460	2	2	1.4	1.4
TCPP	15	15		
水	0.5	0.5	2.5	2.5
n-ペンタン	14	14		
シクロペンタン			13	13
MDI (44V20)	約190	約190	約190	約190
指数	255	255	130	130

【０１３５】

本発明による三量化触媒を用いた発泡結果

表３：

本発明による各種触媒およびフォーム配合物を用いた発泡試験の概要

【０１３６】

報告されているのは、使用した成分（Ｃｍｐ．Ａ－Ｉ、組成に応じて本発明によるものであるか、本発明によらないもの）、その供給量（Ｄｏｓ．ｐｐｈｐ）、使用した表２の配合物、ゲルタイム（ＧＴ）（秒）、および（ＭＤＩとの混合後の）分単位で示された時間後の押込硬度（ニュートン）である。Ｚｎ不含の触媒組成物は、本発明によるものではない。

【表３－１】

表3:

							以下の時間後の力(N)			
例	Cmp.	Dos.	Cmp.	Dos.	配合物番号	GT/秒	4分	6分	8分	10分
比較例1	E	1.1			1	58	191	338	433	478
1	E	1.1	A	2	1	68	178	359	425	478
2	E	1.5	A	2	1	58	243	401	460	501
3	E	1.1	C	2	1	65	221	356	420	455
4	E	1.4	C	2	1	58	237	402	446	480
比較例2	E	0.65			1	79	58	148	255	350
比較例3	E	0.65	I	2	1	52	193	324	406	464
比較例4	E	1.3			1	53	204	345	335	463
5	E	1.85	A	2	1	51	260	360	392	434
比較例5	G	0.7			1	79	42	111	200	289
比較例6	G	0.7	I	2	1	58	214	316	419	452
比較例7	G	1.4			1	59	227	319	406	448
6	G	2	A	2	1	57	271	365	431	453
比較例8	H	0.7			1	73	51	159	258	358
比較例9	H	0.7	I	2	1	52	230	355	451	503
7	H	0.7	A	2	1	91	114	254	362	449
8	H	2	A	2	1	52	287	400	482	544
比較例10	F	0.7			1	76	48	107	177	218
比較例11	F	0.7	I	2	1	48	161	264	366	389
9	F	0.7	B	2	1	74	109	240	329	368
10	F	1.4	B	2	1	54	179	298	351	385
比較例12	F	0.7	I	2	1	59	172	295	385	448
11	F	1.6	C	2	1	59	236	353	420	441
12	F	1.4	C ; D	1 ; 1	1	58	188	353	415	452
比較例13	G	0.7	I	2	1	58	156	292	387	446
13	G	1.6	C	2	1	58	244	354	389	439
比較例14	E	0.65	I	2	1	58	246	286	476	503
14	E	1.5	C	2	1	58	296	421	492	543
15	E	1.35	C;D	1;1	1	58	269	410	492	536

【表３－２】

							以下の時間後の力(N)			
例	Cmp.	Dos.	Cmp.	Dos.	配合物番号	GT/秒	4分	6分	8分	10分
比較例15	E	0.7			2	74	70	168	248	347
比較例16	E	0.7	I	2	2	54	197	316	378	419
16	E	0.7	A	2	2	67	98	236	361	424
17	E	1.4	A	2	2	47	220	352	406	442
比較例17	E	0.7			3	77	75	176	271	357
比較例18	E	0.7	I	2	3	59	179	305	374	403
18	E	0.7	A	2	3	80	112	268	333	378
19	E	1.4	A	2	3	59	209	314	377	422
比較例19	E	0.7			4	76	58	150	236	331
比較例20	E	0.7	I	2	4	54	170	306	392	442
20	E	0.7	A	2	4	68	107	240	330	399
21	E	1.4	A	2	4	49	209	357	406	443
比較例21	E	0.7			5	74	68	179	267	355
比較例22	E	0.7	I	2	5	51	173	297	373	414
22	E	0.7	A	2	5	82	92	226	335	391
23	E	1.4	A	2	5	58	205	317	380	405
比較例23	E	1.5				58	335	415	447	491
24	E	1.6	C	2	6	57	325	440	501	532
25	E	1.55	C;D	1;1	6	58	324	428	490	533
比較例24	F	1.25	I	2	6	58	315	398	476	523
26	F	1.85	C	2	6	58	293	428	491	546
27	F	1.85	C;D	1;1	6	58	277	402	460	543
比較例25	w	0.65			7	76	59	193	273	341
比較例26	E	1.1			7	58	136	260	356	416
28	E	1.1	A	2	7	52	179	302	420	487
29	E	0.9	A	2	7	57	144	297	405	463
比較例27					8	63	54	109	196	58
30			B	2	8	61	107	204	288	360
比較例28					9	50	96	169	237	306
31			C	3	9	53	143	228	298	360
比較例29					9	52	59	143	203	262
32			B	2	9	52	124	243	312	365

【０１３７】

本発明によるフォームは、それぞれ比較例よりも明らかに高い押込硬度を示す。

【０１３８】

このことから、本発明による三量化触媒が、様々な配合物においてフォームの硬化の改善を可能にすることは明らかである。その際、一部ではゲルタイムを延長することや、同等のゲルタイムで、完全硬化に対する好影響をさらに改善することさえ可能である。

【０１３９】

このことは、非常に大きな利点であり、なぜならば、ゲルタイムに対する影響がわずかであることにより、反応混合物の加工性、例えば発泡混合物の流動性に関する加工性を維

持しつつ、フォームの硬化が促進されるためである。

【０１４０】

本発明による三量化触媒がフォームの硬化の改善につながることは、実験から明らかである。本発明によるフォームの押込硬度について上述した非常に良好な結果は、圧縮硬度についても同様である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/057460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/16(2006.01)i; ***C08G 18/22***(2006.01)i; ***C08G 18/76***(2006.01)i; ***C08G 18/42***(2006.01)i; ***C08G 18/48***(2006.01)i

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009099274 A1 (VAN DER PUY MICHAEL [US] ET AL) 16 April 2009 (2009-04-16) paragraphs [00027], [0035]; claims 1,15,16,17,20	1-16
X	WO 2019122923 A1 (ECONIC TECH LTD [GB]) 27 June 2019 (2019-06-27) page 13, paragraph 0007; claims 39,41,42	1-16
X	EP 1878493 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 16 January 2008 (2008-01-16) cited in the application claims 13,23	1-16
X	US 4452829 A (SMITH STUART B [US]) 05 June 1984 (1984-06-05) cited in the application examples 2,4; table II	1-16
X	EP 0010407 A1 (M & T CHEMICALS INC [US]) 30 April 1980 (1980-04-30) page 3, lines 3-9; claims 1,5,7-10 page 10, line 21 - page 11, line 10	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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	Date of mailing of the international search report
30 June 2022	**12 July 2022**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Scheuer, Sylvie** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/057460

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2009099274 A1	16 April 2009	CA 2702260 A1	16 April 2009
		CN 101952336 A	19 January 2011
		CN 104693393 A	10 June 2015
		CN 106700120 A	24 May 2017
		EP 2197933 A2	23 June 2010
		JP 5444231 B2	19 March 2014
		JP 2011500892 A	06 January 2011
		KR 20100097110 A	02 September 2010
		US 2009099274 A1	16 April 2009
		US 2017088662 A1	30 March 2017
		US 2019315905 A1	17 October 2019
		US 2022106430 A1	07 April 2022
		WO 2009048807 A2	16 April 2009
WO 2019122923 A1	27 June 2019	BR 112020012249 A2	24 November 2020
		CN 111788244 A	16 October 2020
		EP 3728367 A1	28 October 2020
		JP 2021507968 A	25 February 2021
		KR 20200100777 A	26 August 2020
		TW 201934608 A	01 September 2019
		US 2020339732 A1	29 October 2020
		WO 2019122923 A1	27 June 2019
EP 1878493 A1	16 January 2008	CN 101104149 A	16 January 2008
		EP 1878493 A1	16 January 2008
		JP 2008073684 A	03 April 2008
		KR 20080007151 A	17 January 2008
		US 2008015274 A1	17 January 2008
US 4452829 A	05 June 1984	JP S60179415 A	13 September 1985
		US 4452829 A	05 June 1984
EP 0010407 A1	30 April 1980	AR 224375 A1	30 November 1981
		AT 2437 T	15 March 1983
		AU 530078 B2	30 June 1983
		BR 7906532 A	17 June 1980
		CA 1129838 A	17 August 1982
		DK 430079 A	13 April 1980
		EP 0010407 A1	30 April 1980
		ES 484950 A1	16 June 1980
		IL 58409 A	15 June 1983
		JP S5554319 A	21 April 1980
		JP S5835606 B2	03 August 1983
		MX 152225 A	12 June 1985
		NO 153006 B	23 September 1985
		NZ 191788 A	11 February 1981
		PT 70305 A	01 November 1979
		US 4200699 A	29 April 1980
		ZA 795349 B	24 September 1980

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/057460

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/16 C08G18/22 C08G18/76 C08G18/42 C08G18/48
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

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.
X	US 2009/099274 A1 (VAN DER PUY MICHAEL [US] ET AL) 16. April 2009 (2009-04-16) Absätze [00027], [0035]; Ansprüche 1,15,16,17,20	1-16
X	WO 2019/122923 A1 (ECONIC TECH LTD [GB]) 27. Juni 2019 (2019-06-27) Seite 13, Absatz 0007; Ansprüche 39,41,42	1-16
X	EP 1 878 493 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 16. Januar 2008 (2008-01-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 13,23	1-16
X	US 4 452 829 A (SMITH STUART B [US]) 5. Juni 1984 (1984-06-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2,4; Tabelle II	1-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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 Anmeldedatum 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 Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum 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
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2022	12/07/2022

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Scheuer, Sylvie

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/057460

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 010 407 A1 (M & T CHEMICALS INC [US]) 30. April 1980 (1980-04-30) Seite 3, Zeilen 3-9; Ansprüche 1,5,7-10 Seite 10, Zeile 21 - Seite 11, Zeile 10 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/057460

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2009099274 A1	16-04-2009	CA 2702260 A1	16-04-2009
		CN 101952336 A	19-01-2011
		CN 104693393 A	10-06-2015
		CN 106700120 A	24-05-2017
		EP 2197933 A2	23-06-2010
		JP 5444231 B2	19-03-2014
		JP 2011500892 A	06-01-2011
		KR 20100097110 A	02-09-2010
		US 2009099274 A1	16-04-2009
		US 2017088662 A1	30-03-2017
		US 2019315905 A1	17-10-2019
		US 2022106430 A1	07-04-2022
		WO 2009048807 A2	16-04-2009
WO 2019122923 A1	27-06-2019	BR 112020012249 A2	24-11-2020
		CN 111788244 A	16-10-2020
		EP 3728367 A1	28-10-2020
		JP 2021507968 A	25-02-2021
		KR 20200100777 A	26-08-2020
		TW 201934608 A	01-09-2019
		US 2020339732 A1	29-10-2020
		WO 2019122923 A1	27-06-2019
EP 1878493 A1	16-01-2008	CN 101104149 A	16-01-2008
		EP 1878493 A1	16-01-2008
		JP 2008073684 A	03-04-2008
		KR 20080007151 A	17-01-2008
		US 2008015274 A1	17-01-2008
US 4452829 A	05-06-1984	JP S60179415 A	13-09-1985
		US 4452829 A	05-06-1984
EP 0010407 A1	30-04-1980	AR 224375 A1	30-11-1981
		AT 2437 T	15-03-1983
		AU 530078 B2	30-06-1983
		BR 7906532 A	17-06-1980
		CA 1129838 A	17-08-1982
		DK 430079 A	13-04-1980
		EP 0010407 A1	30-04-1980
		ES 484950 A1	16-06-1980
		IL 58409 A	15-06-1983
		JP S5554319 A	21-04-1980
		JP S5835606 B2	03-08-1983
		MX 152225 A	12-06-1985
		NO 153006 B	23-09-1985
		NZ 191788 A	11-02-1981
		PT 70305 A	01-11-1979
		US 4200699 A	29-04-1980
		ZA 795349 B	24-09-1980

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(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
(72)発明者　マーティン グロース
ドイツ連邦共和国 ボアケン レアールシュールシュトラーセ ９
(72)発明者　ヨープスト グリミンガー
ドイツ連邦共和国 エラーアウ ミッテルヴェーク ８アー

Ｆターム（参考）　4J034　AA04 AA06 CE01 DA01 DB04 DB05 DC25 DG03 DG04 DG05
DG06 DG15 DG16 KB02 KB03 KC02 KC08 KD02 KD03 KD07 KD11
KD12 KE02 NA01 NA02 NA03 NA06 QA01 QA02 QA03 QA05 QB01
QB14 QB16 QC01 QC03 RA05 RA12 RA14 RA15