(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-502111
(P2017-502111A)
(43)公表日　平成29年1月19日(2017.1.19)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 18/65	***(2006.01)***	C08G	18/65		4J034
C08G 18/18	***(2006.01)***	C08G	18/18		
C08G 18/00	***(2006.01)***	C08G	18/00	L	
C08G 18/28	***(2006.01)***	C08G	18/28	095	
C08G 101/00	*(2006.01)*	C08G	101:00		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願2016-536138 (P2016-536138)
(86)(22)出願日　平成26年11月27日 (2014.11.27)
(85)翻訳文提出日　平成28年7月29日 (2016.7.29)
(86)国際出願番号　PCT/EP2014/075870
(87)国際公開番号　WO2015/082316
(87)国際公開日　平成27年6月11日 (2015.6.11)
(31)優先権主張番号　13195350.7
(32)優先日　平成25年12月2日 (2013.12.2)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　オテロ　マルチネツ，イラン
ドイツ、３２３５１　シュテムヴェーデ、シュテムベーダーベルクシュトラーセ　９６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】還元されたアルデヒドの排出を有するポリウレタン

(57)【要約】
本発明はポリウレタンの製造方法に関し、ここでは、（ａ）ポリイソシアネート、（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物、（ｃ）触媒、（ｄ）一般式$R^1-CH_2-R^2$（式中、R^1及びR^2は、互いに独立して、一般式－Ｃ（Ｏ）－R^3（式中、R^3は、$-NH_2$、$-NH-R^4-NR^5R^6$、OR^7又はR^8（式中、R^4、R^5、R^6、R^7又はR^8は、独立して、置換してもよい脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の炭化水素からなる群から選択される）からなる群から選択される）又は－ＣＮの電子求引性部分である）のＣＨ－酸性化合物、並びに、任意に、（ｅ）発泡剤、（ｆ）鎖延長剤及び／又は架橋剤、及び（ｇ）補助剤及び／又は添加剤は混合されて反応混合物を提供し、該反応混合物は反応を完結させてポリウレタンを提供する。さらに、本発明は、この方法により製造されるポリウレタン、及びこれらのポリウレタンを輸送手段の内部に使用する方法に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリウレタンの製造方法であって、
（ａ）ポリイソシアネート、
（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物、
（ｃ）組み込み可能なアミン触媒を含有する触媒、
（ｄ）一般式$R^1-CH_2-R^2$のＣＨ－酸性化合物
（式中、R^1及びR^2は、互いに独立して、一般式－Ｃ（Ｏ）－R^3又は－ＣＮの電子求引性部分であり、式中、R^3は、$-NH_2$、$-NH-R^4-NR^5R^6$、OR^7又はR^8からなる群から選択され、式中、R^4、R^5、R^6、R^7又はR^8は、独立して、置換してもよい脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の炭化水素からなる群から単独で選択される）、並びに、任意に、
（ｅ）発泡剤、
（ｆ）鎖延長剤及び／又は架橋剤、及び、
（ｇ）補助剤及び／又は添加剤、
が混合されて反応混合物を提供し、前記反応混合物に反応を完結させてポリウレタンを提供し、前記部分R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8が、互いに独立して、置換基として１つ以上のイソシアネート反応性基を含む部分であることを特徴とする方法。
【請求項２】
前記部分R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8が、互いに独立して、置換してもよい１個～１５個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素からなる群から選択される請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記イソシアネート反応性基は、－ＯＨ、－ＮＨ－又は$-NH_2$基を含有する請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記成分（ｄ）の含有量が、成分（ａ）～（ｆ）の総質量に基づいて、０．０１質量％～５質量％である請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
イソシアネートに対して反応性の基を有する前記高分子化合物（ｂ）が、ポリエーテルオールを含有する請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
組み込み可能な触媒として使用された化合物が、前記イソシアネートに対して反応性の基に加えて、１つ以上の第３級脂肪族アミノ基を有する請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
少なくとも１つの第３級アミノ基が、互いに独立して、メチル及びエチル部分から選択される２つの部分を持ち、また、もう１つの有機部分も持つ請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記ポリウレタンが、２０ｇ／Ｌ～８５０ｇ／Ｌの平均密度を有するポリウレタンフォームである請求項１から７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記ポリウレタンが、８５０ｇ／Ｌを超える平均密度を有する圧縮ポリウレタンである請求項１から７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記ポリウレタンがケーブルシースである請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
請求項１から１０に記載の方法により製造されるポリウレタン。
【請求項１２】
請求項１１に記載のポリウレタンを輸送手段の内部に使用する方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はポリウレタンの製造に関し、ここでは、（ａ）ポリイソシアネート、（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物、（ｃ）触媒、（ｄ）一般式$R^1-CH_2-R^2$（式中、R^1及びR^2は、互いに独立して、一般式－Ｃ（Ｏ）－R^3（式中、R^3は、$-NH_2$、－ＮＨ－R^4－ＮＲ^{5}Ｒ^6、ＯＲ^{7}又はＲ^8（式中、R^4、R^5、R^6、R^7又はＲ^{8}は、独立して、置換してもよい脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の炭化水素からなる群から選択される）からなる群から選択される）又は－ＣＮの電子求引性部分である）のＣＨ－酸性化合物、並びに、任意に、（ｅ）発泡剤、（ｆ）鎖延長剤及び／又は架橋剤、及び（ｇ）補助剤及び／又は添加剤は混合されて反応混合物を提供し、該反応混合物は反応を完結させてポリウレタンを提供する。さらに、本発明は、この方法により製造されるポリウレタン、及びこれらのポリウレタンを輸送手段の内部に使用する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリウレタンは、多用途であり、例えば、家具工業においてシートクッション及びパーティークルボードのバインダーとして、建設業において絶縁材として、例えばパイプ、温水タンク及び冷蔵庫用の絶縁材として、並びに、例えば自動車製造業において被覆部品として使用される。特に、ポリウレタンは、自動車製造業で、例えば自動車の外装材料においてスポイラー、ルーフ要素及びスプリンギング要素として、並びに、自動車の内装材料においてルーフ被覆材、カーペット裏地フォーム、ドア被覆材、ステアリングリング、操作ノブ及びシートクッションとしてよく使用される。
【０００３】
これに関して、ポリウレタンが、不快な匂い、又は高濃度の場合に健康関連問題をもたらす有機物を排出する傾向があることは公知である。ここで、例えば建物の内部又は自動車などの車両の内部の密閉空間は、特に影響を及ばれる。これらの排出の例としては、アルデヒド排出である。これらのアルデヒド排出を還元するために、様々な試みは行われた。
【０００４】
例えば、ＥＰ １４２８８４７は、アルデヒド排出が第１及び／又は第２アミノ基を有する高分子物質をその後に添加することにより還元されることを開示する。排出が還元された原因は、ポリマー中のアミン基である。それらは、イソシアネート反応性であり、かつ、イソシアネートとの反応により大きく不活性化されるので、高分子の活性成分は、既に製造されたフォームに提供されるべきである。ここで、欠点は、フォームの後処理のさらなる工程を有する複雑なプロセスである。圧縮系又は独立気泡フォームに使用される可能性がない。
【０００５】
ＵＳ ２００６／０１４１２３６は、ヒドラジン化合物をアルデヒド捕捉剤としてポリウレタンに使用する方法を開示する。この場合、活性物質は、ポリオール成分に直接に入れられる。しかしながら、ヒドラジン及びヒドラジン誘導体は、触媒活性を有し、ポリウレタン反応に影響を与える可能性がある。さらに、アルデヒド排出における還元の低レベル（約６０％）だけが得られる。
【０００６】
ＵＳ ２０１３０２０３８８０は、ポリヒドラゾジカーボンアミドをアルデヒド排出の還元用物質としてポリウレタンフォームに使用する方法を開示する。しかしながら、添加されるポリヒドラゾジカーボンアミドの量がポリオール成分の２質量％～５．５質量％である程度大きい時のみ、顕著な還元は実現される。同様に、ポリヒドラゾジカーボンアミドが触媒特性を有するので、反応プロフィールは、この重要な順番でこの物質の添加により変更される。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】ＥＰ　１４２８８４７
【特許文献２】ＵＳ　２００６／０１４１２３６
【特許文献３】ＵＳ　２０１３０２０３８８０
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明の目的は、有機化合物排出の還元、より特にアルデヒド排出の還元を示すポリウレタン、特にポリウレタンフォームを提供することである。特定の目的は、アルデヒド排出を還元する原因となる物質に対する持続的活性を示すこと、及び、ポリウレタンの部品にさらなる排出を引き起こさないことである。さらに、低排出ポリウレタンは、アルデヒド排出を還元する原因となる物質をポリウレタン製造用の反応混合物に添加されるようにする簡単な方法により製造されるべきである。ここでは、該目的は、特に、安価で処理しやすく、且つ、ポリウレタンの製造を害しない物質を使用することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
驚いたことに、本発目の目的は、ポリウレタンの製造方法により達成された。ここでは、反応混合物を提供するために、（ａ）ポリイソシアネート、（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物、（ｃ）触媒、（ｄ）一般式$R^1-CH_2-R^2$（式中、R^1及びR^2は、互いに独立して、一般式－Ｃ（Ｏ）－R^3（式中、R^3は、－NH_2、－ＮＨ－R^4－NR^5R^6、OR^7又はR^8（式中、R^4、R^5、R^6、R^7又はR^8は、独立して、置換してもよい脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の炭化水素からなる群から選択される）からなる群から選択される）又は－ＣＮの電子求引性部分である）のＣＨ－酸性化合物、並びに、任意に、（ｅ）発泡剤、（ｆ）鎖延長剤及び／又は架橋剤、及び（ｇ）補助剤及び／又は添加剤は混合されて反応混合物を提供し、該反応混合物は反応を完成させてポリウレタンを提供する。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
本発明により、ポリウレタンという用語は、全ての既知のポリイソシアネート重付加（polyaddition）生成物を含む。これらは、イソシアネート及びアルコールの付加物を含み、また、イソシアヌレート構造、アロファネート構造、尿素構造、カルボジイミド構造、ウレトンイミン構造、ビウレット構造及び他のイソシアネート付加物を含み得る変性ポリウレタンも含む。特に、これらの本発明のポリウレタンは、圧縮ポリイソシアネート重付加生成物、例えば熱硬化性樹脂、ポリイソシアネート重付加生成物をベースとするフォーム、例えば可撓性フォーム、半硬質フォーム、硬質フォーム及び一体フォーム、並びに、ポリウレタンのコーティング及びバインダーを含む。さらに、本発明により、ポリウレタンという用語は、ポリウレタン及び他のポリマーを含むポリマーブレンド、並びに、前記ポリマーブレンドからなるフォームを含む。好ましくは、本発明のポリウレタンは、下記のポリウレタンユニット（ａ）～（ｇ）以外のポリマーを含まないポリウレタンフォーム又は圧縮ポリウレタンである。
【００１１】
本発明のために、ポリウレタンフォームという用語はＤＩＮ　７７２６によるフォームを使用する。ここで、ＤＩＮ　５３　４２１／ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　６０４に従って本発明の可撓性ポリウレタンフォームを１０％圧縮する圧縮応力値又は圧縮強度は、１５ｋＰａ以下、好ましくは１ｋＰａ～１４ｋＰａ、特に４ｋＰａ～１４ｋＰａである。ＤＩＮ　５３　４２１／ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　６０４に従って本発明の半硬質ポリウレタンフォームを１０％圧縮する圧縮応力値は、１５ｋＰａを超えるから８０ｋＰａ未満までである。ＤＩＮ　ＩＳＯ　４５９０に従って、本発明の半硬質ポリウレタンフォーム及び可撓性ポリウレ

タンフォームの連続気泡因子（open-cell factor）は、好ましくは８５％を超え、特に好ましくは９０％を超える。本発明の可撓性ポリウレタンフォーム及び半硬質ポリウレタンフォームに関する他の詳細は、「Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第５章に見出される。

【００１２】

本発明の硬質ポリウレタンフォームを１０％圧縮する圧縮応力値は、８０ｋＰａ以上、好ましくは１２０ｋＰａ以上、特に好ましくは１５０以上である。さらに、ＤＩＮ ＩＳＯ ４５９０に従って、本発明の硬質ポリウレタンフォームの独立気泡因子（closed-cell factor）は、８０％を超え、好ましくは９０％を超える。本発明の硬質ポリウレタンフォームに関する他の詳細は、「Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第６章に見出される。

【００１３】

本発明のために、ＤＩＮ ７７２６に従って、エラストマーポリウレタンフォームという用語は、ＤＩＮ ５３ ５７７に従って厚さを５０％まで短時間変形する後の１０分後にそれらの最初の厚さの２％を超える残留変形を示さないポリウレタンフォームを指す。これは、硬質ポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォーム又は可撓性ポリウレタンフォームにも適用し得る。

【００１４】

一体ポリウレタンフォームは、ＤＩＮ ７７２６に従って、成形加工の結果としてコアより高い密度を有する辺縁ゾーン（marginal zone）を有するポリウレタンフォームである。ここで、好ましくは、コアゾーン及び辺縁ゾーンを渡って全体の平均見掛け密度（apparent density）は１００ｇ／Ｌを超える。また、本発明のための一体ポリウレタンフォームは、硬質ポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォーム又は可撓性ポリウレタンフォームであり得る。本発明の一体ポリウレタンフォームに関する他の詳細は、「Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第７章に見出される。

【００１５】

ここで、本発明のポリウレタンは、（ａ）ポリイソシアネートが、（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物、任意に（ｃ）触媒、（ｄ）ＣＨ－酸性化合物、並びに、任意に（ｅ）発泡剤、（ｆ）鎖延長剤及び／又は架橋剤、及び（ｇ）補助剤及び／又は添加剤と混合されて反応混合物を提供し、反応を完結させることにより得られる。

【００１６】

好ましい実施態様において、ここで、本発明のポリウレタンは、２０ｇ／Ｌ～８５０ｇ／Ｌの平均密度を有するポリウレタンフォーム、好ましくは半硬質ポリウレタンフォーム、可撓性ポリウレタンフォーム又は硬質ポリウレタンフォーム、特に好ましくはエラストマーポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォーム又はエラストマーの一体ポリウレタンフォームである。好ましくは、コアゾーン及び辺縁ゾーンを渡ってエラストマーの一体ポリウレタンフォーム全体の平均見掛け密度は１５０ｇ／Ｌ～５００ｇ／Ｌである。好ましくは、可撓性ポリウレタンフォームの平均密度は１０ｇ／Ｌ～１００ｇ／Ｌである。好ましくは、半硬質ポリウレタンフォームの平均密度は７０ｇ／Ｌ～１５０ｇ／Ｌである。

【００１７】

他の好ましい実施態様において、ポリウレタンは、８５０ｇ／Ｌ以上、好ましくは９００ｇ／Ｌ～１４００ｇ／Ｌ、特に好ましくは１０００ｇ／Ｌ～１３００ｇ／Ｌの密度を有する圧縮ポリウレタンである。ここで、圧縮ポリウレタンは、発泡剤を添加しないで得られる。ここで、製造工程の生成物としてポリオールに含まれた少量の発泡剤（例えば水）

は発泡剤と見なされない。好ましくは、圧縮ポリウレタンの製造用の反応混合物は、０．２質量％未満、好ましくは０．１質量％未満、特に０．０５質量％未満の水を含有する。

【００１８】

ここで、好ましくは、本発明のポリウレタンは、輸送手段、例えば船、航空機、トラック、車又はバス、好ましくは車又はバス、特に車の内部に使用される。以下、自動車内部という用語は、車又はバスの内部に使用される。ここで、可撓性ポリウレタンフォームをシートクッションとして、半硬質ポリウレタンフォームを側ドア要素又はインストルメントパネルのフォーム裏地（foam backing）として、一体ポリウレタンフォームをハンドル（steering wheel）、操作ノブ（control knob）又はヘッドレストとして、圧縮ポリウレタンを例えばケーブルシース（cable-sheathing）として使用することは可能である。

【００１９】

本発明のポリウレタンの製造に使用されるポリイソシアネート成分（ａ）は、ポリウレタンの製造に公知である任意のポリイソシアネートを含む。これらは、先行技術から知られた脂肪族、脂環式及び芳香族の二価又は多価イソシアネート、並びに、それらの任意の混合物を含む。例としては、ジフェニルメタン２，２’－、２，４’－及び４，４’－ジイソシアネート、単量体ジフェニルメタンジイソシアネートと大量の環状構造を有するジフェニルメタンジイソシアネート同族体（ポリマーＭＤＩ）との混合物、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）及びそのオリゴマー、トリレン２，４－及び２，６－ジイソシアネート（ＴＤＩ）及びそれらの混合物、テトラメチレンジイソシアネート及びそのオリゴマー、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）及びそのオリゴマー、ナフチレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、並びに、それらの混合物が挙げられる。

【００２０】

好ましくは、トリレン２，４－及び／又は２，６－ジイソシアネート（ＴＤＩ）又はそれらの混合物、単量体ジフェニルメタンジイソシアネート、及び／又は大量の環状構造を有するジフェニルメタンジイソシアネート同族体（ポリマーＭＤＩ）、並びに、それらの混合物の使用である。他の可能なイソシアネートは、例えば、「Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第３．２章及び第３．３．２章に記載れる。

【００２１】

ポリイソシアネート成分（ａ）はポリイソシアネートプレポリマーの形態で使用される。これらのポリイソシアネートプレポリマーは、過量の上記ポリイソシアネート（成分（ａ－１））を、例えば３０～１００℃、好ましくは８０℃の温度で、イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物（成分（ａ－２））と、及び／又は鎖延長剤（成分（ａ－３））と反応させてイソシアネートプレポリマーを提供することにより得られる。

【００２２】

イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物（ａ－２）及び鎖延長剤（ａ－３）は、当業者に公知であり、例えば「Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第３．１章に記載されている：例えば、イソシアネートに対して反応性の基を有する下記の高分子化合物（ｂ）をイソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物（ａ－２）として使用することも可能である。

【００２３】

少なくとも２つのイソシアネートに対して反応性の水素原子を有し、例えば２～８の官能価及び４００ｇ／ｍｏｌ～１５０００ｇ／ｍｏｌの数平均モル質量を有する任意の既知の化合物を、イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物（ｂ）として使用することは可能である：例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びそれらの混合物からなる群から選択された化合物を使用することは可能である。

【００２４】

ポリエーテルオールは、例えば、触媒を用いて、エポキシド、例えばプロピレンオキシド及び／又はエチレンオキシドから、又は水素活性を示す出発化合物、例えば脂肪族アルコール、フェニル、アミン、カルボン酸、水、又はスクロース、ソルビトール若しくはマンニトールのような天然物質をベースとする化合物を有するテトラヒドロフランから製造される。ここで、前記触媒は、例えばＰＣＴ／ＥＰ２００５／０１０１２４、ＥＰ ９０４４４又はＷＯ ０５／０９０４４０に記載されるように、塩基性触媒及び複金属シアン化物触媒からなってもよい。

【００２５】

ポリエステルオールは、例えば、好ましくはエステル化触媒の存在下で、脂肪族又は芳香族ジカルボン酸、並びに、多価アルコール、ポリチオエーテルポリオール、ポリエステルアミド、水酸化ポリアセタール、及び／又は水酸化脂肪族ポリカーボネートから製造される。他の可能なポリオールは、例えば「Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第３．１章に記載されている。

【００２６】

上記のポリエーテルオール及びポリエステルオールに加えて、使用される他の材料は、ポリマーポリエーテルオール又はポリマーポリエステルオールとも称され、充填剤を含有するポリエーテルオール又はポリエステルオールである。好ましくは、これらの化合物は、例えば、アクリロニトリル、スチレン、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、及び／又はアクリルアミド等のオレフィン系モノマーからなる熱可塑性物質製の分散粒子を含む。これらの充填剤を含むポリオールは、公知であり、且つ、市販されている。これらの製造方法は、例えば、ＤＥ １１１ ３９４、ＵＳ ３ ３０４ ２７３、ＵＳ ３ ３８３ ３５１、ＵＳ ３ ５２３ ０９３、ＤＥ １ １５２ ５３６、ＤＥ １ １５２ ５３７ ＷＯ ２００８／０５５９５２及びＷＯ ２００９／１２８２７９に記載されている。

【００２７】

本発明の特に好ましい実施態様において、成分（ｂ）は、ポリエーテルオールを含み、より好ましくはポリエステルオールを含まない。

【００２８】

触媒（ｃ）は、ポリオール（ｂ）と、任意に鎖延長剤及び架橋剤（ｆ）と、有機物を有する化学発泡剤（ｅ）と、任意に変性ポリイソシアネート（ａ）との反応を大幅に加速する。ここで、触媒（ｃ）は組み込み可能な（incorporable）アミン触媒を含む。これらは、少なくとも１個、好ましく１個～８個、特に好ましくは１個～２個のイソシアネートに対して反応性の基、例えば第１級アミン基、第２級アミン基、ヒドロキシ基、アミド又は尿素基、好ましくは第１級アミン基、第２級アミン基又はヒドロキシ基を有する。主に、組み込み可能なアミン触媒は、特に自動車内部セクターで使用される低排出ポリウレタンの製造に使用される。これらの触媒は、公知であり、例えばＥＰ１８８８６６４に記載される。これらは、好ましくは、イソシアネートに対して反応性の基に加えて、１つ以上の第３級アミノ基を含む化合物を含む。好ましくは、組み込み可能な触媒の第３級アミノ基の少なくとも１つは、少なくとも２つの脂肪族の炭化水素部分（好ましくは１部分当たり１個～１０個の炭素原子を有し、特に好ましくは１部分当たり１個～６個の炭素原子を有する）を有する。特に好ましくは、第３級アミノ基は、メチル及びエチル部分から選択される互いに独立する２つの部分を有し、他の有機部分も有する。使用される組み込み可能な触媒の例は、ビスジメチルアミノプロピル尿素、ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエトキシエチル）カルバメート、ジメチルアミノプロピル尿素、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルビス（アミノプロピルエーテル）、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルビス（アミノエチルエーテル）、ジエチルエタノールアミン、ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－アミノプロピル）アミン、ジメチルアミノプロピルアミン、３－ジメチルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパン－１，３－ジアミン、ジメチル－２－（２－アミノエトキシエタノール）、１，３－ビス（ジメチルアミノ）プロパン－２－オル、Ｎ，Ｎ－ビス（３－ジメチルアミノプロピル）－Ｎ－イソプロパノールアミン、ビス（ジ

メチルアミノプロピル）－２－ヒドロキシエチルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－Ｎ－（３－アミノプロピル）ビス（アミノエチルエーテル）、３－ジメチルアミノイソプロピルジイソプロパノールアミン、及びそれらの混合物である。

【００２９】

また、組み込み可能なアミン触媒に加えて、従来の触媒を使用してポリウレタンを製造することは可能である。前記従来の触媒は、アミジン、例えば２，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン、第３級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、Ｎ－メチル－、Ｎ－エチル－及びＮ－シクロヘキシルモルホリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルブタンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルヘキサンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルジアミノエチルエーテル、ビス（ジメチルアミノプロピル）尿素、ジメチルピペラジン、１，２－ジメチルイミダゾール、１－アザビシクロ［３．３．０］オクタン、好ましくは１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、並びに、アルカノールアミン化合物、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、Ｎ－メチル－及びＮ－エチルジエタノールアミン、及びジメチルエタノールアミンである。また、有機金属化合物、好ましくは有機スズ化合物、例えば、有機カルボン酸のスズ（ＩＩ）塩、例えば酢酸スズ（ＩＩ）、オクトエートスズ（ＩＩ）、エチルヘキサンスズ（ＩＩ）及びラウリン酸スズ（ＩＩ）、有機カルボン酸のジアルキルスズ（ＩＶ）塩、例えば二酢酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、マレイン酸ジブチルスズ及び二酢酸ジオクチルスズ、並びに、カルボン酸ビスマス、例えばネオデカン酸ビスマス（ＩＩＩ）、２－エチルヘキサンビスマス及びオクタン酸ビスマス、又はそれらの混合物の使用は可能である。有機金属化合物は、単独で、又は好ましくは強塩基性アミンと組み合わせて使用される。成分（ｂ）がエステルを含む場合、好ましくはアミン触媒のみを使用することである。特に好ましい実施態様において、使用される触媒（ｃ）は組み込み可能な触媒のみを含む。

【００３０】

触媒（ｃ）が使用される場合、それらは、例えば、成分（ｂ）の質量に基づいて、０．００１質量％～５質量％、特に０．０５質量％～２質量％の濃度で、触媒として、又は、それぞれに、触媒の組み合わせとして使用される。

【００３１】

用いられた成分（ｄ）は、１つ以上の一般式$R^1-CH_2-R^2$のＣＨ－酸性化合物である。ここで、CH_2基の酸性度は、２つの電子求引性部分R^1及びR^2により生成される。部分R^1及びR^2が、それぞれに独立して、一般式－Ｃ（Ｏ）－R^3又は－ＣＮ（式中、部分R^3は、$-NH_2$、$-NH-R^4-NR^5R^6$、OR^7又はR^8から選択される）の部分である場合、一般式$R^1-CH_2-R^2$の化合物はＣＨ－酸性化合物である。ここで、部分R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8は、独立して、置換してもよい脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の炭化水素からなる群から選択される。ここで、R^1及び／又はR^2は、好ましくは－ＣＮ又は－Ｃ（Ｏ）－R^3（式中、R^3が$-NH-R^4-NR^5R^6$、OR^7又はR^8である）、より好ましくは－ＣＮ又は－Ｃ（Ｏ）－R^3（式中、R^3が$-NR^5R^6$、OR^7又はR^8である）、最も好ましくは－ＣＮ、OR^7又はR^8である。好ましくは、部分R^1及びR^2が－ＣＮ基である。水中で２５℃で本発明の成分（ｄ）のｐＫａは、好ましくは０．５～１６、より好ましくは８～１４．０、最も好ましくは８～１３．５である。

【００３２】

好ましくは、いずれの場合にも、互いに独立する部分R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8は、１個～１５個、好ましくは２個～１０個の炭素原子（置換を有してもよい）を有する脂肪族炭化水素からなる群から選択される。好ましくは、その場合には、置換基は、イソシアネート反応性水素原子を有利に含有するイソシアネート反応性基の１つ以上である。イソシアネート反応性であるこの種類の基は、例えば、好ましくはイソシアネート反応性基であると見なされないカルボン酸基又はカルボン酸アミド基を有する－ＯＨ、－ＮＨ－

又は－NH_2基であってもよい。イソシアネート反応性基として特に好ましくは、１つ以上のＯＨ基、特に好ましくは１つのＯＨ基である。R^3が－NH_2又は－NHR^4である場合、－NH_2又は－NHR^4基は、部分R^4がＯＨ、－ＮＨ－又は－NH_2基を有する部分である場合を除き、イソシアネート反応性基であると見なされない。

【００３３】

他の好ましい実施態様において、R^3は、－NH_2、－ＮＨ－CH_3、－ＯCH_3、－Ｎ（CH_3）$_2$、－ＮＨ－（C_2H_4）－ＯＨ又は－CH_2－Ｃ（Ｏ）Ｏ－CH_3、好ましくは－ＮＨ－CH_3、－ＯCH_3、－Ｎ（CH_3）$_2$、－ＮＨ－（C_2H_4）－ＯＨ又は－CH_2－Ｃ（Ｏ）Ｏ－CH_3、より好ましくは－ＯCH_3、－Ｎ（CH_3）$_2$又は－CH_2－Ｃ（Ｏ）Ｏ－CH_3である。成分（ｄ）として特に好ましくは、１，３－アセトンジカルボン酸ジメチル、Ｎ－メチルアセトアセタミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアセタミド、２－シアノアセトアセタミド、シアノ酢酸メチル、２－シアノ－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アセタミド及びメチル－２－（２－ヒドロキシエチルカルバモイル）エタノール、より特に２－シアノ－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アセタミド及びメチル－２－（２－ヒドロキシエチルカルバモイル）エタノールである。

【００３４】

ＣＨ－酸性化合物（ｄ）の分子量は、好ましくは２５０ｇ／ｍｏｌを超え、より好ましくは３００ｇ／ｍｏｌを超え、より特に３５０ｇ／ｍｏｌを超える。これは、特にＣＨ－酸性化合物（ｄ）がイソシアネート反応性基を含有しない場合である。これらの化合物は、好ましくは１個を超え、より好ましくは２個～５個、より特に３個又は４個のＣＨ－酸性基を有する。このような化合物の例は、より特に２：３の分子比でのマロン酸とジオールとの反応生成物、例えばジエチレングリコール、又はトリアセト酢酸トリメチロールプロパン、より特にトリアセト酢酸トリメチロールプロパンが挙げられる。

【００３５】

本発明のために使用された成分（ｄ）の量は、成分（ａ）～（ｆ）の総質量に基づいて、好ましくは０．０１質量％～５質量％、特に好ましくは０．０５質量％～２質量％、特に０．１質量％～１質量％である。

【００３６】

目的は本発明のポリウレタンがポリウレタンフォームの形態を選ぶことである場合、本発明の反応混合物は発泡剤（ｅ）も含む。ここで、ポリウレタンの製造に公知である任意の発泡剤を使用しることは可能である。これらの発泡剤は化学的及び／又は物理的発泡剤を含み得る。これらの発泡剤は、例えば、Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第３．４．５章に記載されている。ここで、化学的発泡剤という用語は、イソシアネートとの反応により気体生成物を生成する化合物を意味する。これらの発泡剤の例は水及びカルボン酸である。物理的発泡剤という用語は、ポリウレタン製造反応用の出発物質に溶解又は乳化され、ポリウレタンを生成する条件下で蒸発する化合物を意味する。これらの発泡剤の例は、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、並びに、他の化合物、例えばペルフルオロヘキサン及びクロロフルオロカーボン等のペルフルオロ化アルカン、エーテル、エステル、ケトン、アセタール及び／又は液体の二酸化炭素である。発泡剤は、好ましくは、生成のポリウレタンフォームの密度が１０ｇ／Ｌ～８５０ｇ／Ｌ、好ましくは２０ｇ／Ｌ～８００ｇ／Ｌ、特に２５ｇ／Ｌ～５００ｇ／Ｌであるような量で使用される。特に好ましくは、水を含有する発泡剤の使用である。

【００３７】

ここで、使用される鎖延長剤及び架橋剤（ｆ）は、少なくとも２つのイソシアネートに対して反応性の基を有する４００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量の化合物であり得る。ここで、鎖延長剤という用語は、イソシアネートに対して反応性の水素原子の２つを有する分子に使用される。ここで、架橋剤という用語は、２つを超えるイソシアネートに対して反応性の水素原子を有する分子に使用される。しかしながら、ここで、鎖延長剤又は架橋剤を除

くことも可能である。ただし、鎖延長剤、架橋剤、又は任意にそれらの混合物の添加は、機械的特性（例えば、硬度）の変更に有利であることを証明し得る。

【００３８】

鎖延長剤及び／又は架橋剤（ｆ）が使用される場合、使用方法はポリウレタン製造に公知である鎖延長剤及び／又は架橋剤からなってもよい。好ましくは、これらは、イソシアネートに対して反応性の官能基を有する低分子量化合物、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、グリコール及びジアミンである。他の可能な低分子量鎖延長剤及び／又は架橋剤は、例えば、Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第３．２章及び第３．３．２章に記載される。

【００３９】

さらに、補助剤及び／又は添加剤（ｇ）の使用は可能である。ここで、ポリウレタンの製造に公知である任意の補助剤及び添加剤の使用は可能である。上記は、例えば、表面活性物質、泡安定剤、セル調節剤、離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、静真菌性物質及び静菌性物質からなってもよい。これらの物質は、公知であり、例えばＫｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第３．４．４章及び第３．４．６章～第３．４．１１章に記載される。

【００４０】

一般的には、本発明のポリウレタンの製造に使用されるポリイソシアネート（ａ）、ポリオール（ｂ）、ＣＨ－酸性化合物（ｄ）、並びに、使用される場合、発泡剤（ｅ）及び鎖延長剤及び／又は架橋剤（ｆ）は、ポリイソシアネート（ａ）のＮＣＯ基と、成分（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）、並びに、任意に（ｅ）及び（ｆ）の反応性水素原子の総数との当量比が０．７５～１．５：１、好ましくは０．８０～１．２５：１であるような量で使用される。通常、発泡プラスチックが少なくとも複数のイソシアヌレート基を含む場合、ポリイソシアネート（ａ）のＮＣＯ基と、成分（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）、並びに、任意に（ｅ）及び（ｆ）の反応性水素原子の総数との当量比は、１．５～２０：１、好ましくは１．５～８：１である。ここで、１：１の比は、１００のイソシアネート指数に相当する。

【００４１】

熱可塑性ポリウレタン、可撓性フォーム、半硬質フォーム、硬質フォーム又は一体フォームの形態の本発明のポリウレタンの製造に用いられる個々出発物質（ａ）～（ｇ）の間の質量及び質的差異は小さい：例えば、圧縮ポリウレタンの製造が発泡剤を使用しなく、好ましくは熱可塑性ポリウレタンが二官能性出発物質を厳格に使用する。さらに、例えば、少なくとも２つの反応性水素原子を有する比較的高い分子量化合物の官能価及び鎖長により、本発明のポリウレタンの弾性及び硬度を変えることは可能である。これらの変更（modifications）は当業者に公知である。

【００４２】

圧縮ポリウレタンの製造用の出発物質は、例えばＥＰ ０９８９１４６又はＥＰ １４６００９４に記載され、可撓性フォームの製造用の出発物質は、例えばＰＣＴ／ＥＰ２００５／０１０１２４及びＥＰ １５２９７９２に記載され、半硬質フォームの製造用の出発物質は、例えば「Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｈａｎｄｂｕｃｈ［プラスチックハンドブック］，第７巻，Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ［ポリウレタン］」，Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，１９９３年第３版，第５．４章に記載され、硬質フォームの製造用の出発物質はＰＣＴ／ＥＰ２００５／０１０９５５に記載され、一体フォームの製造用の出発物質はＥＰ ３６４８５４、ＵＳ ５５０６２７５又はＥＰ ８９７４０２に記載される。したがって、いずれの場合にも、ＣＨ－酸性化合物（ｄ）は前記文献に記載の出発物質に添加される。

【００４３】

本発明は、本発明の方法だけでなく、本発明の方法により得られるポリウレタンも提供する。好ましくは、本発明のポリウレタンは、密閉空間に、例えば、パイプ及び冷蔵庫用

の断熱体のような断熱材として住宅に、例えば装飾体又はシートクッションとして家具製造に、並びに、例えばハンドル、ダッシュボード、ドア被覆材（door cladding）、カーペット裏地フォーム、吸音フォーム、例えば天井張り（roof linings）及びヘッドレスト、又は調節ボタン（control buttons）として自動車の内装に使用される。ここで、特に好ましくは、１つ以上のイソシアネートに対して反応性の基を有するＣＨ－酸性化合物である。これらは、ＣＨ－酸性化合物（ｄ）とポリウレタンスケルトンとを結合すること、まず、所要の条件、例えば高温又は日照下で、イソシアネートに対して反応性の基を存在しない場合と比較して、より長い期間の有効性、特により長い期間のアルデヒド還元性を提供することを可能にする。次に、組み込み可能な基を有するＣＨ－酸性化合物（ｄ）は、アルデヒドの低排出だけでなく、大まかに言えば揮発性有機化合物の低排出も示すポリウレタンを提供する。

【００４４】

以下、実施例を参照して本発明を説明する。

【実施例】

【００４５】

出発物質：

ポリオールＡ：８４質量％のプロピレンオキシド含有量及び１４質量％のエチレンオキシド含有量を有するエチレンオキシド及びプロピレンオキシドをベースとし、２８ ｍｇＫＯＨ／ｇのＯＨ価及び２．７の官能価を有するポリエーテルオール

ポリオールＢ：ポリオールＡ（３５％）、プロピレンオキシド（４５％）及びジメチルアミノプロピルアミン（２０％）をベースとし、２５０ ｍｇ ＫＯＨ／ｇのＯＨ価及び２．０の官能価を有するポリエーテルオール

ＴＥＯＡ：トリエタノールアミン

Ｉｓｏｐｕｒ ＳＵ－１２０２１：ＩＳＬ－Ｃｈｅｍｉｅからの黒色ペースト

Ｊｅｆｆｃａｔ ＺＦ１０：Ｈｕｎｔｓｍａｎからの触媒

Ｊｅｆｆｃａｔ ＤＰＡ：Ｈｕｎｔｓｍａｎからの触媒

【００４６】

添加剤：

Ａ１：１，３－アセトンジカルボン酸ジメチル

Ａ２：Ｎ－メチルアセトアセタミド

Ａ３：Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアセタミド

Ａ４：２－シアノアセトアセタミド

Ａ５：シアノ酢酸メチル

Ａ６：２－シアノ－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アセタミド

Ａ７：メチル－２－（２－ヒドロキシエチルカルバモイル）エタノエート

Ａ８：マロン酸とジエチレングリコールとの反応生成物（２：３－Ｍｗ ４５８）

Ａ９：トリアセト酢酸トリメチロールプロパン（Ｍｗ ３８６）Ｚ

【００４７】

Ａ６及びＡ７を、１０質量％濃度の水溶液の形態で、混合物Ａに添加した。

【００４８】

イソシアネートＡ：カルボジイミド変性４，４’－ＭＤＩ８５質量部と、２７．１のＮＣＯ含有量を有するポリマージフェニルメタンジイソシアネートＰＭＤＩの１５質量部との混合物

【００４９】

混合物Ａを、下記の成分：

９２．０質量部のポリオールＡと、

３．０質量部のポリオールＢと、

１．５質量部のＴＥＯＡと、

０．５質量部のＩｓｏｐｕｒ ＳＡ－２１０５０と、

１．９質量部の水と、

０．４質量部のＪｅｆｆｃａｔ ＤＰＡと、
０．２質量部のＪｅｆｆｃａｔ ＺＦ１０と、
０．５質量部の表１の化合物Ａ１～Ａ７と、
を混合することにより製造した。

【００５０】

混合物Ａ、イソシアネート成分Ａ及び表１の添加物を、１００のイソシアネート指数で互いに混合し、密閉鋳型に入れ、１６０ｇ／Ｌの平均密度を有する成形品を得た。

【００５１】

ＡＳＴＭ Ｄ５１１６－０６に基づく手順によってホルムアルデヒドを測定した。チャンバーのサイズは４．７リットルであった。使用したポリウレタン試料は１１０ｍｍ ｘ １００ｍｍ ｘ ２５ｍｍ寸法の部分であった。成形したフォームを試験した場合、フォームの内部からなる部分を使用した。試験中の試験チャンバーの温度は６５℃であり、相対湿度は５０％であった。空気交換率は１時間当たり３．０リットルであった。ポリウレタンからの揮発性アルデヒドを有する排気流を、１２０分の期間中、２，４－ジニトロフェニルヒドラジンを被覆したシリカを有するカートリッジに導き通過させた。その後、ＤＮＰＨカートリッジを、アセトニトリルと水との混合物で溶出した。ＨＰＬＣにより、溶出液のホルムアルデヒドの濃度を測定した。この設定のホルムアルデヒド排出量の検出限界は、≦１１μｇ／ｍ^{3}である。

【００５２】

表１：チャンバー中で測定された、添加剤を添加しない半硬質フォーム（参照）、及び、添加剤Ａ１～Ａ９の混合物Ａの総質量に対して明記した濃度（質量部）で添加した半硬質フォームについてのホルムアルデヒド値。

【００５３】

【表１】

	Ａ中の濃度	ホルムアルデヒド（μｇ／ｍ^3）
参照	－	792
Ａ１	0.50%	142
Ａ２	0.50%	109
Ａ３	0.50%	323
Ａ４	0.50%	133
Ａ５	0.50%	130
Ａ６	0.50%	273
Ａ７	0.50%	282
Ａ８	0.50%	342
Ａ９	0.50%	80

【００５４】

表２：添加剤Ａ４、Ａ５、Ａ６、Ａ７及びＡ９を個別に添加したとき生成した半硬質フォームのＶＤＡ ２７８によるＶＯＣ値（ｐｐｍ）

【００５５】

【表２】

	総ＶＯＣ値（ｐｐｍ）	備考
Ａ４　（０．２５ｐ）	76	３２ｐｐｍのＡ４を含む
Ａ５　（０．２５ｐ）	133	１００ｐｐｍのＡ５を含む
Ａ６　（０．２５ｐ）	40	Ａ６又はＡ６の誘導体が検出できない
Ａ７　（０．２５ｐ）	54	Ａ７又はＡ７の誘導体が検出できない
Ａ９　（０．２５ｐ）	37	Ａ９又はＡ９の誘導体が検出できない

【手続補正書】
【提出日】平成27年12月10日(2015.12.10)
【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】
ポリウレタンの製造方法であって、
（ａ）ポリイソシアネート、
（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有する高分子化合物、
（ｃ）組み込み可能なアミン触媒を含有する触媒、
（ｄ）一般式$R^1-CH_2-R^2$のＣＨ－酸性化合物
（式中、R^1及びR^2は、互いに独立して、一般式－Ｃ（Ｏ）－R^3又は－ＣＮの電子求引性部分であり、式中、R^3は、$-NH_2$、$-NH-R^4-NR^5R^6$、OR^7又はR^8からなる群から選択され、式中、R^4、R^5、R^6、R^7又はR^8は、独立して、置換してもよい脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の炭化水素からなる群から単独で選択される）、並びに、任意に、
（ｅ）発泡剤、
（ｆ）鎖延長剤及び／又は架橋剤、及び、
（ｇ）補助剤及び／又は添加剤、
が混合されて反応混合物を提供し、前記反応混合物に反応を完結させてポリウレタンを提供し、前記化合物$R^1-CH_2-R^2$が１つ以上のイソシアネート反応性基を含み、又は前記ＣＨ－酸性化合物（ｄ）の分子量が２５０ｇ／ｍｏｌを超えることを特徴とする方法。
【請求項２】
前記部分R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8が、いずれの場合にも互いに独立して、置換してもよい１個～１５個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素からなる群から選択される請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記イソシアネート反応性基は、－ＯＨ、－ＮＨ－又は$-NH_2$基を含有する請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】
前記ＣＨ－酸性化合物（ｄ）の分子量が２５０ｇ／ｍｏｌを超え、前記ＣＨ－酸性化合物（ｄ）が１個以上のＣＨ－酸性基を有する請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記成分（ｄ）の含有量が、成分（ａ）～（ｆ）の総質量に基づいて、０．０１質量％～５質量％である請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
イソシアネートに対して反応性の基を有する前記高分子化合物（ｂ）が、ポリエーテルオールを含有する請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
組み込み可能な触媒として使用された化合物が、前記イソシアネートに対して反応性の基に加えて、１つ以上の第３級脂肪族アミノ基を有する請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
少なくとも１つの第３級アミノ基が、互いに独立して、メチル及びエチル部分から選択される２つの部分を持ち、また、もう１つの有機部分も持つ請求項６に記載の方法。
【請求項９】
前記ポリウレタンが、２０ｇ／Ｌ～８５０ｇ／Ｌの平均密度を有するポリウレタンフォームである請求項１から７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記ポリウレタンが、８５０ｇ／Ｌを超える平均密度を有する圧縮ポリウレタンである請求項１から７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記ポリウレタンがケーブルシースである請求項９に記載の方法。
【請求項１２】
請求項１から１０に記載の方法により製造されるポリウレタン。
【請求項１３】
請求項１１に記載のポリウレタンを輸送手段の内部に使用する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/075870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/28 C08K5/04 C08K5/07 C08K5/10 C08K5/16
ADD.

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 C08K C08J

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.
A	EP 1 002 816 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 24 May 2000 (2000-05-24) paragraphs [0001], [0019], [0025], [0029], [0035], [0044], [0048], [0051]; claims 1,14; tables II,III,V,VII	1-12
A	US 2012/178839 A1 (BURDENIUC JUAN JESUS [US] ET AL) 12 July 2012 (2012-07-12) example 1; tables 3,4,6	1-12
A	WO 2013/006425 A1 (AIR PROD & CHEM [US]; BURDENIUC JUAN JESUS [US]; TOBIAS JAMES DOUGLAS) 10 January 2013 (2013-01-10) claims 1,5	1-12
A	EP 1 428 847 A1 (BASF AG [DE] BASF SE [DE]) 16 June 2004 (2004-06-16) paragraphs [0001], [0014]	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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
28 January 2015	03/02/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bezard, Stéphane

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/075870

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/203880 A1 (GEORGE EMMANUEL [US] ET AL) 8 August 2013 (2013-08-08) paragraphs [0001], [0112]; tables 1A,2A	1-12
A	EP 1 674 515 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 28 June 2006 (2006-06-28) paragraphs [0001], [0050]	1-12

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/075870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1002816 A2	24-05-2000	BR 9905628 A	28-11-2000
		CN 1254730 A	31-05-2000
		EP 1002816 A2	24-05-2000
		JP 2000143761 A	26-05-2000
		KR 20000035496 A	26-06-2000
		US 6136876 A	24-10-2000
US 2012178839 A1	12-07-2012	CN 103003326 A	27-03-2013
		EP 2591031 A1	15-05-2013
		EP 2738192 A1	04-06-2014
		JP 2013536273 A	19-09-2013
		KR 20130041198 A	24-04-2013
		US 2012178839 A1	12-07-2012
		WO 2012006539 A1	12-01-2012
WO 2013006425 A1	10-01-2013	CN 103649155 A	19-03-2014
		EP 2729512 A1	14-05-2014
		KR 20140040264 A	02-04-2014
		US 2013065978 A1	14-03-2013
		WO 2013006425 A1	10-01-2013
EP 1428847 A1	16-06-2004	AT 497511 T	15-02-2011
		DE 10258046 A1	24-06-2004
		EP 1428847 A1	16-06-2004
US 2013203880 A1	08-08-2013	EP 2809701 A1	10-12-2014
		US 2013203880 A1	08-08-2013
		WO 2013116092 A1	08-08-2013
EP 1674515 A1	28-06-2006	AU 2005248946 A1	13-07-2006
		BR PI0505635 A	17-07-2007
		CA 2531471 A1	27-06-2006
		CN 1800231 A	12-07-2006
		EP 1674515 A1	28-06-2006
		JP 3959092 B2	15-08-2007
		JP 2006182825 A	13-07-2006
		KR 20060074850 A	03-07-2006
		MX PA05013648 A	04-09-2006
		US 2006141236 A1	29-06-2006
		ZA 200510373 A	31-10-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/075870

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/28 C08K5/04 C08K5/07 C08K5/10 C08K5/16
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08K C08J

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.
A	EP 1 002 816 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 24. Mai 2000 (2000-05-24) Absätze [0001], [0019], [0025], [0029], [0035], [0044], [0048], [0051]; Ansprüche 1,14; Tabellen II,III,V,VII	1-12
A	US 2012/178839 A1 (BURDENIUC JUAN JESUS [US] ET AL) 12. Juli 2012 (2012-07-12) Beispiel 1; Tabellen 3,4,6	1-12
A	WO 2013/006425 A1 (AIR PROD & CHEM [US]; BURDENIUC JUAN JESUS [US]; TOBIAS JAMES DOUGLAS) 10. Januar 2013 (2013-01-10) Ansprüche 1,5	1-12
A	EP 1 428 847 A1 (BASF AG [DE] BASF SE [DE]) 16. Juni 2004 (2004-06-16) Absätze [0001], [0014]	1-12

-/--

[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
28. Januar 2015	03/02/2015

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	Bezard, Stéphane

1

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/075870

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2013/203880 A1 (GEORGE EMMANUEL [US] ET AL) 8. August 2013 (2013-08-08) Absätze [0001], [0112]; Tabellen 1A,2A	1-12
A	EP 1 674 515 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 28. Juni 2006 (2006-06-28) Absätze [0001], [0050]	1-12

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/075870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1002816 A2	24-05-2000	BR 9905628 A	28-11-2000
		CN 1254730 A	31-05-2000
		EP 1002816 A2	24-05-2000
		JP 2000143761 A	26-05-2000
		KR 20000035496 A	26-06-2000
		US 6136876 A	24-10-2000
US 2012178839 A1	12-07-2012	CN 103003326 A	27-03-2013
		EP 2591031 A1	15-05-2013
		EP 2738192 A1	04-06-2014
		JP 2013536273 A	19-09-2013
		KR 20130041198 A	24-04-2013
		US 2012178839 A1	12-07-2012
		WO 2012006539 A1	12-01-2012
WO 2013006425 A1	10-01-2013	CN 103649155 A	19-03-2014
		EP 2729512 A1	14-05-2014
		KR 20140040264 A	02-04-2014
		US 2013065978 A1	14-03-2013
		WO 2013006425 A1	10-01-2013
EP 1428847 A1	16-06-2004	AT 497511 T	15-02-2011
		DE 10258046 A1	24-06-2004
		EP 1428847 A1	16-06-2004
US 2013203880 A1	08-08-2013	EP 2809701 A1	10-12-2014
		US 2013203880 A1	08-08-2013
		WO 2013116092 A1	08-08-2013
EP 1674515 A1	28-06-2006	AU 2005248946 A1	13-07-2006
		BR PI0505635 A	17-07-2007
		CA 2531471 A1	27-06-2006
		CN 1800231 A	12-07-2006
		EP 1674515 A1	28-06-2006
		JP 3959092 B2	15-08-2007
		JP 2006182825 A	13-07-2006
		KR 20060074850 A	03-07-2006
		MX PA05013648 A	04-09-2006
		US 2006141236 A1	29-06-2006
		ZA 200510373 A	31-10-2007

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,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 パルトゥシュ，ゲオルク
ドイツ、８６９３２ ピュルゲン、ザンクト ゲオルク シュトラーセ ２０
(72)発明者 ハーゲン，クリスティアン
ドイツ、４９４４８ レムフェルデ、ホルマーディエック ８

Ｆターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA36 CB01 CB02 CB03 CC05 CD05 DC12 DC50
DF01 DF14 DF32 DF33 DG03 DG04 DG09 DG18 DG23 DQ02
DQ14 DQ15 DQ16 DQ18 HA01 HA06 HA07 HC03 HC06 HC12
HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71
HC73 JA42 KA01 KB02 KB05 KD03 KD07 KD12 MA14 QA01
QB19 QC01 RA03 RA10 RA12