(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-523025
(P2024-523025A)
(43)公表日　令和6年6月25日(2024.6.25)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C08G	*18/64*	*(2006.01)*	C08G	18/64	023	4J034
C08G	*18/48*	*(2006.01)*	C08G	18/48		
C08G	*18/00*	*(2006.01)*	C08G	18/00	F	
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23頁）

(21)出願番号　特願2023-577262(P2023-577262)
(86)(22)出願日　令和4年6月7日(2022.6.7)
(85)翻訳文提出日　令和5年12月13日(2023.12.13)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/065391
(87)国際公開番号　WO2022/263229
(87)国際公開日　令和4年12月22日(2022.12.22)
(31)優先権主張番号　21179329.4
(32)優先日　令和3年6月14日(2021.6.14)
(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　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 ６７０５６ ルードウィッヒスハーフェン・アム・ライン カールーボッシューストラーセ ３８
Ｃａｒｌ－Ｂｏｓｃｈ－Ｓｔｒａｓｓｅ ３８， ６７０５６ Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ ａｍ Ｒｈｅｉｎ， 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
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　アルデヒド捕捉剤としてのポリアミン

(57)【要約】
本発明は、ポリウレタンを製造する方法に関し、前記方法は、（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ポリマー化合物、（ｃ）任意に触媒、（ｄ）一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$のポリマーアミンおよび任意に（ｅ）発泡剤、（ｆ）連鎖延長剤および／または架橋剤および（ｇ）助剤および／または添加物を混合して反応混合物を形成させ、かつ前記反応混合物を反応させてポリウレタンを得ることを含み、ここで、各Ｗは互いに独立して、炭素原子３～１０個を有する線状または分岐鎖状の炭化水素を表し、各Ｑはエチレン残基を表し、各Ｓは互いに独立して、置換炭化水素を表し、各Ｒは互いに独立して、水素または炭素原子１～１０個を有する炭化水素残基を表し、Ｈは水素原子を表し、かつＮは窒素原子を表し、ｌは０～１００の値を表し、ｍは０～５０の値を表し、かつｎは０～１００の値を表し、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２である。さらに、本発明は、本発明による方法により製造できるポリウレタン、ならびに閉鎖空間における、例えば輸送機関におけるそのようなポリウレタンの使用および（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物、（ｃ）触媒および（ｄ）一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$のポリマーアミンおよび水を含む発泡剤を含み、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２である、組成物に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリウレタンを製造する方法であって、
（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ポリマー化合物、
（ｃ）任意に触媒、
（ｄ）一般式
$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$
のポリマーアミンおよび任意に
（ｅ）発泡剤、
（ｆ）連鎖延長剤および／または架橋剤および
（ｇ）助剤および／または添加物
を混合して反応混合物を形成させ、かつ前記反応混合物を反応させてポリウレタンを得ることを含み、
ここで、
各Ｗは互いに独立して、炭素原子３～１０個を有する線状または分岐鎖状の炭化水素を表し、
各Ｑはエチレン残基を表し、
各Ｓは互いに独立して、置換炭化水素を表し、
各Ｒは互いに独立して、水素または炭素原子１～１０個を有する炭化水素残基を表し、
Ｈは水素原子を表し、かつＮは窒素原子を表し、
ｌは０～１００の値を表し、
ｍは０～５０の値を表し、かつ
ｎは０～１００の値を表し、
ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２である、前記方法。
【請求項２】
Ｗがプロピレンまたはブチレンを表すことを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記ポリマーアミン（ｄ）の数平均分子量が、ＧＰＣにより求めて、３００～５０００ｇ／ｍｏｌであることを特徴とする、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記残基Ｒの５０～１００％が水素を表すことを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記のイソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物（ｂ）が、ポリエーテルオールを含有することを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記触媒（ｃ）が、組み込み可能なアミン触媒を含有することを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
組み込み可能な触媒として、１個以上のイソシアネートに対して反応性の基に加えて、１個以上の脂肪族の第三級アミノ基を有する化合物を使用することを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記の組み込み可能な触媒の少なくとも１個の第三級アミノ基が、メチル残基およびエチル残基から互いに独立して選択される２個の残基、ならびにさらなる有機残基を有することを特徴とする、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記ポリウレタンが、１０～８５０ｇ／Ｌの平均密度を有するポリウレタンフォームで

あることを特徴とする、請求項１から８までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
前記ポリウレタンが、８５０ｇ／Ｌ超の平均密度を有する密なポリウレタンであることを特徴とする、請求項１から９までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
前記ポリウレタンが、マットレスまたは家具の部材であることを特徴とする、請求項１から１０までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
請求項１から１１までのいずれか１項に記載の方法により製造できる、ポリウレタン。
【請求項１３】
閉鎖空間における請求項１２に記載のポリウレタンの使用。
【請求項１４】
（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物、（ｃ）触媒および（ｄ）一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$のポリマーアミン［式中、各Ｗは互いに独立して、炭素原子３～１０個を有する線状または分岐鎖状の炭化水素を表し、各Ｑはエチレン残基を表し、各Ｓは互いに独立して、置換炭化水素を表し、各Ｒは互いに独立して、水素または炭素原子１～１０個を有する炭化水素残基を表し、Ｈは水素原子を表し、かつＮは窒素原子を表し、ｌは０～２０の値を表し、ｍは０～１０の値を表し、かつｎは０～２０の値を表す］、および水を含む発泡剤を含み、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２である、組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリウレタンを製造する方法に関し、前記方法は、（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ポリマー化合物、（ｃ）任意に触媒、（ｄ）一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$のポリマーアミンおよび任意に（ｅ）発泡剤、（ｆ）連鎖延長剤および／または架橋剤および（ｇ）助剤および／または添加物を混合して反応混合物を形成させ、かつ前記反応混合物を反応させてポリウレタンを得ることを含み、ここで、各Ｗは互いに独立して、炭素原子３～１０個を有する線状または分岐鎖状の炭化水素を表し、各Ｑはエチレン残基を表し、各Ｓは互いに独立して、置換炭化水素を表し、各Ｒは互いに独立して、水素または炭素原子１～１０個を有する炭化水素残基を表し、Ｈは水素原子を表し、かつＮは窒素原子を表し、ｌは０～１００の値を表し、ｍは０～５０の値を表し、かつｎは０～１００の値を表し、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２である。さらに、本発明は、本発明による方法により製造できるポリウレタン、ならびに閉鎖空間における、例えば輸送機関におけるそのようなポリウレタンの使用および（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物、（ｃ）触媒および（ｄ）一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$のポリマーアミンおよび水を含む発泡剤を含み、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２である組成物に関する。
【０００２】
ポリウレタンは、多岐にわたる使用可能性の点で、例えば家具工業において座席クッション材料として、またはパーティクルボード用のバインダーとして、建設工業における絶縁材料として、例えば管、温水タンクまたは冷蔵庫の絶縁材料として、および例えば乗物製造における、パネル部材として、優れている。殊に自動車製造において、ポリウレタンは、例えば自動車外装においてスポイラー、屋根要素、懸架要素として、ならびに自動車内装において屋根パネル、カーペットフォームバッキング、ドアパネル、ステアリングホイール、ギヤノブおよび座席クッション材料として、しばしば使用される。
【０００３】

その際に、ポリウレタンは、悪臭問題または高濃度の場合に体調不良をまねきうる有機物質を放散する傾向があることは公知である。その際に、殊に密閉空間、例えば建物または乗物、例えば自動車の室内が特に影響を受ける。そのような放散の一例は、アルデヒドの放散である。その際に、アルデヒド放散量を低下させるための多様なアプローチがすでにある。

【０００４】

例えば欧州特許出願公開第１４２８８４７号明細書（ＥＰ １４２８８４７）には、第一級および／または第二級アミノ基を有するポリマー物質を後から添加することにより、アルデヒド放散量を減少させることができることが記載されている。前記放散量の減少の要因となるのは、前記ポリマー中のアミノ基である。具体的に記載されているのは、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミンおよびポリアミドアミンである。ポリビニルアミンを使用する際に不利であるのは、例えば、この物質が、その製造方法に制約されて、容器および装置の腐食をまねく不純物を含有しうることである。ポリエチレンイミンは、確かにホルムアルデヒド捕捉剤として作用するが、しかしアセトアルデヒド放散量の増加をまねく。

【０００５】

米国特許出願公開第２０１３／０２０３８８０号明細書（ＵＳ ２０１３０２０３８８０）には、ポリウレタンフォーム中のアルデヒド放散量を減少させるための物質としてポリヒドラゾジカルボンアミドを使用することが記載されている。しかしながら、アルデヒドの明らかな減少は、前記ポリオール成分中の２～５．５重量％の大量のポリヒドラゾジカルボンアミドの添加の場合にのみ達成される。ポリヒドラゾジカルボンアミドは同様に触媒的特性を有するので、この程度のこの物質の添加により、その反応プロファイルが変化する。さらに、大量のポリヒドラゾジカルボンアミドを使用する際に達成されるアルデヒド減少自体をさらに改善する必要がある。

【０００６】

国際公開第２０１５／０８２３１６号（ＷＯ ２０１５０８２３１６）には、組み込み可能な触媒との組合せでホルムアルデヒド放散量を減少させるための一般式$R^1-CH_2-R^2$［式中、R^1およびR^2は互いに独立して電子求引性残基を表す］のＣＨ酸性化合物の使用が記載されている。その際に、ホルムアルデヒドを効率的に減少させることができるが、しかしながら、そのフォーム試験片は依然として揮発性有機物質（ＶＯＣ）の高い放散量を示す。

【０００７】

欧州特許出願公開第３３１０８２４号明細書（ＥＰ ３３１０８２４）には、ポリイソシアネートおよびポリオールが、１－ベンジル－１，３－プロパンジアミン、イソトリデシルオキシプロピル－１，３－ジアミノプロパン、ドデシルオキシプロピル－１，３－ジアミノプロパンおよびヘキシルオキシプロピル－１，３－ジアミノプロパンから選択されるアルデヒド捕捉剤の存在下で反応されることによる、ポリウレタンの製造方法が記載されている。欧州特許出願公開第３３１０８２４号明細書に記載されたアルデヒド捕捉剤は、これらの低分子量アミンがたいてい、より高い毒性を有する傾向があるという欠点を有する。

【０００８】

本発明の課題は、放散挙動、殊にアルデヒド、例えばホルムアルデヒドの放散挙動が改善されており、かつさらなる化合物の卓越した放散挙動も有する、例えば窒素含有物放散量および臭気放散量も低下される、ポリウレタン、殊にポリウレタンフォームを提供することであった。

【０００９】

本発明による課題は、（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ポリマー化合物、（ｃ）任意に触媒、（ｄ）一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$のポリマーアミンおよび任意に（ｅ）発泡剤、（ｆ）連鎖延長剤および／または架橋剤および（ｇ）助剤および／または添加物を混合して反応混合物を形成させ、かつ前記反応混合物を反応させてポリウレタンを得ることを含む方法により製造でき、ここで、各Ｗは互いに独立して、炭素原子３

～１０個を有する線状または分岐鎖状の炭化水素を表し、各Ｑはエチレン残基を表し、各Ｓは互いに独立して、置換炭化水素を表し、各Ｒは互いに独立して、水素または炭素原子１～１０個を有する炭化水素残基を表し、Ｈは水素原子を表し、かつＮは窒素原子を表し、ｌは０～１００の値を表し、ｍは０～５０の値を表し、かつｎは０～１００の値を表し、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２であるポリウレタンにより解決される。さらに、本発明は、本発明による方法により製造できるポリウレタン、ならびに閉鎖空間における、例えば輸送機関におけるそのようなポリウレタンの使用および（ｂ）イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物、（ｃ）触媒および（ｄ）一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$のポリマーアミンおよび水を含む発泡剤を含み、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度が少なくとも１．２である組成物に関する。

【００１０】

本発明の意味でのポリウレタンは、公知のあらゆるポリイソシアネート重付加生成物を含む。これらは、イソシアネートとアルコールとからの付加生成物ならびに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、ビウレット構造およびさらなるイソシアネート付加生成物を含有していてよい変性ポリウレタンを含む。本発明によるこれらのポリウレタンは、殊に中実ポリイソシアネート重付加生成物、例えば熱硬化性プラスチック、および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、例えば軟質フォーム、半硬質フォーム、硬質フォームまたはインテグラルフォームならびにポリウレタンコーティングおよびバインダーを含む。好ましくは、本発明によるポリウレタンは、ポリウレタンフォームまたは中実ポリウレタンであり、これらは、以下に説明されるポリウレタン構成単位（ａ）～（ｇ）の他に、さらなるポリマーを含有しない。

【００１１】

本発明の範囲内で、ポリウレタンフォームは、DIN 7726に従うフォームであると理解される。その際に、本発明によるポリウレタン軟質フォームは、DIN 53 421/DIN EN ISO 604に従って１５ｋＰａ以下、好ましくは１～１４ｋＰａおよび殊に４～１４ｋＰａの１０％ひずみ時圧縮応力もしくは圧縮強さを有する。本発明によるポリウレタン半硬質フォームは、DIN 53 421/DIN EN ISO 604に従って１５ｋＰａ超～８０ｋＰａ未満の１０％ひずみ時圧縮応力を有する。本発明によるポリウレタン半硬質フォームおよびポリウレタン軟質フォームは、DIN ISO 4590に従って、好ましくは８５％超、特に好ましくは９０％超の連続気泡含有率を有する。本発明によるポリウレタン軟質フォームおよびポリウレタン半硬質フォームについてのさらなる詳細は、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第5章に見出される。

【００１２】

本発明によるポリウレタン硬質フォームは、８０ｋＰａ以上、好ましくは１２０ｋＰａ以上、特に好ましくは１５０ｋＰａ以上の１０％ひずみ時圧縮応力を有する。さらに、前記ポリウレタン硬質フォームは、DIN ISO 4590に従って、８０％超、好ましくは９０％超の独立気泡含有率を有する。本発明によるポリウレタン硬質フォームについてのさらなる詳細は、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第6章に見出される。

【００１３】

エラストマーポリウレタンフォームは、本発明の範囲内で、その厚さの５０％だけの短時間の変形後に、DIN 53 577に従って、１０分後にその出発厚さの２％を上回る永久変形を示さない、DIN 7726に従うポリウレタンフォームであると理解すべきである。それらは、ポリウレタン硬質フォーム、ポリウレタン半硬質フォームまたはポリウレタン軟質フォームであってよい。

【００１４】

ポリウレタンインテグラルフォームは、その成形方法に制約されてコアよりも高い密度

を有する表面層を有するDIN 7726に従うポリウレタンフォームである。前記コアおよび前記表面層について平均した全見掛け密度は、その際に好ましくは１００ｇ／Ｌ超である。本発明の意味でのポリウレタンインテグラルフォームも、ポリウレタン硬質フォーム、ポリウレタン半硬質フォームまたはポリウレタン軟質フォームであってよい。本発明によるポリウレタンインテグラルフォームについてのさらなる詳細は、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第7章に見出される。

【００１５】

その際に、本発明によるポリウレタンは、好ましい実施態様において、１０～８５０ｇ／Ｌの平均密度を有するポリウレタンフォーム、好ましくはポリウレタン半硬質フォームまたはポリウレタン軟質フォームまたはポリウレタン硬質フォーム、特に好ましくはエラストマーポリウレタン軟質フォーム、ポリウレタン半硬質フォームまたはエラストマーポリウレタンインテグラルフォームである。前記エラストマーポリウレタンインテグラルフォームは、好ましくは、１５０～５００ｇ／Ｌの前記コアおよび前記表面層について平均した密度を有する。前記ポリウレタン軟質フォームは、好ましくは、１０～１００ｇ／Ｌの平均密度を有する。前記ポリウレタン半硬質フォームは、好ましくは７０～１５０ｇ／Ｌの平均密度を有する。

【００１６】

さらに好ましい実施態様において、前記ポリウレタンは、好ましくは８５０ｇ／Ｌ超、好ましくは９００～１４００ｇ／Ｌおよび特に好ましくは１０００～１３００ｇ／Ｌの密度を有する中実ポリウレタンである。その際に、中実ポリウレタンは、発泡剤を添加せずに得られる。少量の発泡剤、例えば、製造に制約されてポリオール中に含まれている水は、その際に本発明の範囲内で発泡剤の添加として理解すべきではない。好ましくは、前記の緻密なポリウレタンを製造するための反応混合物は、水０．２重量％未満、特に好ましくは０．１重量％未満および殊に０．０５重量％未満を含有する。

【００１７】

その際に、本発明によるポリウレタンは、好ましくは、輸送機関、例えば船舶、飛行機、貨物自動車、乗用車またはバス、特に好ましくは乗用車またはバスおよび殊に乗用車の内部空間において使用される。その際に、前記の乗用車およびバスの内部空間は、以下では自動車内装品と呼ばれる。ポリウレタン軟質フォームは、その際に座席クッション材料として、ポリウレタン半硬質フォームは、ドアサイド要素または機器パネルのフォームバッキングとして、ポリウレタンインテグラルフォームは、ステアリングホイール、ギヤノブまたはヘッドレストとして、および中実ポリウレタンは、例えばケーブルシースとして、使用することができる。

【００１８】

本発明による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のあらゆるポリイソシアネートを含む。これらは、従来技術から公知の脂肪族、脂環式および芳香族の２価または多価のイソシアネートならびにそれらの任意の混合物を含む。例は、２，２′－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４′－ジフェニルメタンジイソシアネートおよび４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、モノメリックジフェニルメタンジイソシアネートと前記ジフェニルメタンジイソシアネートの多核同族体との混合物（ポリメリックＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）またはそのオリゴマー、２，４－トリレンジイソシアネートまたは２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）またはそれらの混合物、テトラメチレンジイソシアネートまたはそのオリゴマー、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）またはそのオリゴマー、ナフチレンジイソシアネート（ＮＤＩ）またはそれらの混合物である。

【００１９】

好ましくは、２，４－トリレンジイソシアネートおよび／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）またはそれらの混合物、モノメリックジフェニルメタンジイソシアネートおよび／または前記ジフェニルメタンジイソシアネートの多核同族体（ポリメリ

ックＭＤＩ）およびそれらの混合物が使用される。さらに可能なイソシアネートは、例えば、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第3.2章および第3.3.2章に記載されている。

【００２０】

前記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で使用することができる。これらのポリイソシアネートプレポリマーは、過剰量の前記ポリイソシアネート（成分（ａ－１））を、例えば３０～１００℃の温度で、好ましくは約８０℃で、イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物（ｂ）（成分（ａ－２））および／または連鎖延長剤（ｆ）（成分（ａ－３））と反応させて前記イソシアネートプレポリマーを得ることによって得ることができる。

【００２１】

イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物（ａ－２）および連鎖延長剤（ａ３）は、当業者に公知であり、かつ例えば“Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane”、Carl Hanser-Verlag、第3版、1993、第3.1章に記載されている。そのため、例えば、イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物（ａ－２）として、以下に（ｂ）で記載される、イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物を使用することもできる。

【００２２】

イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物（ｂ）として、イソシアネートに対して反応性の水素原子少なくとも２個を有する公知のあらゆる化合物、例えば２～８の官能価および４００～１５０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量を有するものを使用することができる。そのため、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またはそれらの混合物の群から選択される化合物を使用することができる。

【００２３】

ポリエーテルオールは、例えば、エポキシド、例えばプロピレンオキシドおよび／またはエチレンオキシドから、またはテトラヒドロフランから水素活性なスターター化合物、例えば脂肪族アルコール、フェノール類、アミン、カルボン酸、水または天然物系の化合物、例えばサッカロース、ソルビトールまたはマンニトールを用いて、触媒を使用して製造される。ここでは塩基性触媒または複合金属シアン化物触媒を挙げることができ、これらは例えば、ＰＣＴ／ＥＰ２００５／０１０１２４号、欧州特許出願公開第９０４４４号明細書（EP 90444）または国際公開第０５／０９０４４０号（WO 05/090440）に記載されている。

【００２４】

ポリエステルオールは、例えば、脂肪族または芳香族のジカルボン酸および多価アルコール、ポリチオエーテルポリオール、ポリエステルアミド、ヒドロキシル基含有ポリアセタールおよび／またはヒドロキシル基含有脂肪族ポリカーボネートから、好ましくはエステル化触媒の存在下で製造される。さらに可能なポリオールは、例えば、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第3.1章に記載されている。

【００２５】

記載されたポリエーテルオールおよびポリエステルオールに加えて、ポリマーポリエーテルオールまたはポリマーポリエステルオールとも呼ばれる、充填剤含有ポリエーテルオールまたはポリエステルオールを使用することができる。そのような化合物は、好ましくは、熱可塑性プラスチック製の、例えばオレフィン系モノマー、例えばアクリロニトリル、スチレン、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸および／またはアクリルアミドから構成される分散粒子を含有する。そのような充填剤含有ポリオールは、公知であり、かつ商業的に入手可能である。それらの製造は、例えば、西独国特許出願公告第１１１１３９４号明細書（DE 1 111 394）、米国特許第３３０４２７３号明細書（US 3 304 273）、米国特許第３３８３３５１号明細書（US 3 383 351）、米国特許第３５２３０９３号明細書（US 3 523 093）、西独国特許出願公告第１１５２５３６号明細書（

ＤＥ１１５２５３６）、西独国特許出願公告第１１５２５３７号明細書（ＤＥ１１５２５３７）、国際公開第２００８／０５５９５２号（ＷＯ２００８/０５５９５２）および国際公開第２００９／１２８２７９号（ＷＯ２００９/１２８２７９）に記載されている。さらに、本発明によるイソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物（ｂ）として、酸成分とアルコール成分との重縮合により得ることができる少なくとも１種のポリエステルオールを使用することができ、ここで、前記酸成分は、マロン酸および／またはそれらの誘導体を含有し、かつ前記アルコール成分は、炭素原子４～１２個を有する脂肪族ジアルコールを含有する。それらの製造は、例えば、国際公開第２０１９／１４９５８３号（ＷＯ２０１９/１４９５８３）に記載されている。

【００２６】

本発明の特に好ましい実施態様において、前記成分（ｂ）は、ポリエーテルオールを含有し、かつさらに好ましくはポリエステルオールを含有しない。

【００２７】

一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$の化合物（ｄ）の触媒作用に基づき、さらなるポリウレタン触媒の使用を減らすことができる。さらなる触媒（ｃ）が使用される場合には、通常のあらゆるポリウレタン触媒を使用することができる。その際に、前記触媒（ｃ）は、使用される場合には、好ましくは組み込み可能なアミン触媒を含有し、特に好ましくは、前記触媒（ｃ）は、組み込み可能なアミン触媒からなる。

【００２８】

前記ポリウレタンの製造に使用することができる通常の触媒として、例えば、アミジン、例えば２，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン、第三級アミン、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－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ－シクロヘキシルモルホリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラメチルブタンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラメチルヘキサンジアミン、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、および好ましくは１，４－ジアザビシクロ－（２，２，２）－オクタンおよびアルカノールアミン化合物、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミンおよびＮ－エチルジエタノールアミンおよびジメチルエタノールアミンが挙げられる。同じように、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）、スズ（ＩＩ）オクトエート、スズ（ＩＩ）エチルヘキサノエートおよびスズ（ＩＩ）ラウレートおよび有機カルボン酸のジアルキルスズ（ＩＶ）塩、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエートおよびジオクチルスズジアセテート、ならびにビスマスカルボキシレート、例えばビスマス（ＩＩＩ）ネオデカノエート、ビスマス－２－エチルヘキサノエートおよびビスマスオクタノエートまたはそれらの混合物が考慮に値する。前記有機金属化合物は、単独で、または好ましくは強塩基性アミンとの組合せで使用することができる。前記成分（ｂ）がエステルである場合には、好ましくはもっぱらアミン触媒が使用される。

【００２９】

組み込み可能なアミン触媒は、少なくとも１個、好ましくは１～８個および特に好ましくは１～２個の、イソシアネートに対して反応性の基、例えば第一級アミノ基、第二級アミノ基、ヒドロキシル基、アミド基または尿素基、好ましくは第一級アミノ基、第二級アミノ基、ヒドロキシル基を有する。組み込み可能なアミン触媒はたいてい、殊に自動車車内領域において使用される低放散ポリウレタンの製造に使用される。そのような触媒は、公知であり、かつ例えば欧州特許出願公開第１８８８６６４号明細書（ＥＰ１８８８６６４）に記載されている。これらは、前記の１個以上のイソシアネートに対して反応性の基に加えて、好ましくは１個以上の第三級アミノ基を有する化合物を含む。好ましくは、前記の

組み込み可能な触媒の第三級アミノ基のうち少なくとも１個は、少なくとも２個の脂肪族炭化水素残基を有し、好ましくは残基１個あたり炭素原子１～１０個、特に好ましくは残基１個あたり炭素原子１～６個を有する。特に好ましくは、前記第三級アミノ基は、メチル残基およびエチル残基から互いに独立して選択される２個の残基、ならびにさらなる有機残基を有する。使用でき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、１－（３－アミノプロピル）ピロリジン、ジメチルアミノプロピルアミン、３－ジメチルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパン－１，３－ジアミン、ジメチル－２－（２－アミノエトキシエタノール）、（１，３－ビス（ジメチルアミノ）－プロパン－２－オール）、Ｎ，Ｎ－ビス－（３－ジメチルアミノ－プロピル）－Ｎ－イソプロパノールアミン、ビス－（ジメチルアミノプロピル）－２－ヒドロキシエチルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－Ｎ－（３－アミノプロピル）－ビス（アミノエチルエーテル）、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン－２－メタノールおよび３－ジメチルアミノイソプロピル－ジイソプロパノールアミンまたはそれらの混合物である。

【００３０】

触媒（ｃ）が使用される場合には、これらは、例えば、前記成分（ｂ）の全重量を基準として、触媒もしくは触媒組合せ物として０．００１～５重量％、殊に０．０５～２重量％の濃度で使用することができる。

【００３１】

ポリマーアミン（ｄ）として、一般式$H_2N-W-NR-[W-NR]_l-[Q-NR]_m-[S-NR]_n-W-NH_2$の化合物が使用され、ここで、前記ポリマーアミン（ｄ）の多分散度は少なくとも１．２である。その際、Ｈは水素原子を表し、かつＮは窒素原子を表す。

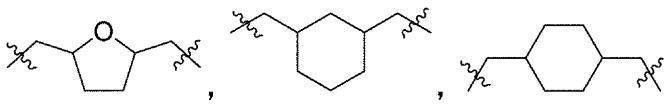
【００３２】

各Ｗは、互いに独立して、炭素原子３～１０個を有する線状または分岐鎖状の炭化水素、好ましくはプロピレン残基またはブチレン残基および殊にプロピレン残基を表す。

【００３３】

各Ｑはエチレン残基を表す。各Ｓは、互いに独立して、置換炭化水素、例えばハロゲン原子または酸素原子で置換されたアルキレン残基を表すか、または環状残基を表す。その例は、残基$CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$または式

【化１】



の残基である。

【００３４】

各Ｒは、互いに独立して、水素または炭素原子１～１０個を有する炭化水素残基を表す。好ましくは、各Ｒは、水素原子、メチル残基、エチル残基またはプロピル残基、特に好ましくはメチル残基または水素を表す。特に好ましくは、前記残基Ｒの少なくとも５０％、特に好ましくは少なくとも７５％および殊に１００％が水素原子を表す。

【００３５】

添字ｌおよびｎは、０～１００の値、ｍは０～５０を表す。その際に、前記添字は、好ましくはポリマーアミン（ｄ）の数平均分子量が、３００～５０００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは４００～３０００ｇ／ｍｏｌおよび殊に６００～１５００ｇ／ｍｏｌであるように選択される。前記ポリマーアミン（ｄ）が、分子量分布を有することにより、ｌ、ｍお

よびｎの値は平均により得られ、そのため分数値を取りうる。その際に、前記数平均分子量は、例えばＧＰＣによって求めることができる。本発明の範囲内で、ＧＰＣ測定は、３本カラムの組合せによって実施された：HFIP-LG Guard、PL HFIPGELおよびPL HFIPGel。溶離液を、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびトリフルオロ酢酸カリウム０．０５重量％を有する１ｍＬ／ｍｉｎの一定流量で搬送した。注入される試料を、プレフィルターMillipore Millex FG（０．２μｍ）を通してポンプ輸送した。５０μＬを、１．５ｍｇ／ｍＬの濃度（溶離液で希釈）で注入した。このカラム流出物を、ＵＶ検出器DRI Agilent 1100を用いてλ＝２３０および２８０ｎｍで測定した。校正を、８００～２２０００００ｇ／ｍｏｌのモル質量を有するＰＭＭＡ標準（PSS、マインツ、ドイツ）を用いて実施した。校正範囲外の値は外挿した。重量平均分子量および数平均分子量の比から計算される多分散度は、その際に、好ましくは少なくとも１．２、特に好ましくは１．３～１０および殊に１．５～５である。

【００３６】

その際に、単位－Ｗ－ＮＲ－、－Ｑ－ＮＲ－および－Ｓ－ＮＲ－は、H_2N－Ｗ－が末端基として存在していることが保証されている限り、前記分子中に任意に、例えば交互、ブロック状または統計的に、好ましくは統計的に配置されていてよい。

【００３７】

前記ポリマーアミン（ｄ）は、ポリアミノ交換反応によって製造することができる。前記ポリマーアミン（ｄ）の製造用の出発物質として使用することができる第一級アミンは、好ましくは末端基としてプロピレンアミン残基を有する。前記のプロピレンアミン基を有するジアミンに加えて、さらなる第一級ジアミンを使用することができる。これらは、線状、分岐状または環状の脂肪族ジアミンを含む。そのようなさらなるジアミンの例は、エチレンジアミン、ブチレンジアミン（例えば１，４－ブチレンジアミンまたは１，２－ブチレンジアミン）、ジアミノペンタン（例えば１，５－ジアミノペンタンまたは１，２－ジアミノペンタン）、ジアミノヘキサン（例えば１，６－ジアミノヘキサン、１，２－ジアミノヘキサンまたは１，５－ジアミノ－２－メチルペンタン）、ジアミノヘプタン（例えば１，７－ジアミノヘプタンまたは１，２－ジアミノヘプタン）、ジアミノオクタン（例えば１，８－ジアミノオクタンまたは１，２－ジアミノオクタン）、ジアミノノナン（例えば１，９－ジアミノノナンまたは１，２－ジアミノノナン）、ジアミノデカン（例えば１，１０－ジアミノデカンまたは１，２－ジアミノデカン）、ジアミノウンデカン（例えば１，１１－ジアミノウンデカンまたは１，２－ジアミノウンデカン）、ジアミノドデカン（例えば１，１２－ジアミノドデカンまたは１，２－ジアミノドデカン）であり、ここで、対応するα，ω－ジアミンは、それらの１，２－異性体に比べて好ましい、３，３′－ジメチル－４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、２，２－ジメチルプロパン－１，３－ジアミン、４，７，１０－トリオキサトリデカン－１，１３－ジアミン、４，９－ジオキサドデカン－１，１２－ジアミン、ポリエーテルアミンおよび３－（メチルアミノ）プロピルアミン。好ましくは、１，２－エチレンジアミンおよび１，４－ブタンジアミンである。その際に、前記反応は、末端基としてプロピレンアミン残基、ブチレンアミン残基、ペンチレンアミン残基、ヘキシレンアミン残基、ヘプチレンアミン残基、オクチレンアミン残基、ノニレンアミン残基および／またはデシレンアミン残基、好ましくはプロピレンアミン残基および／またはブチレンアミン残基が得られるように制御される。これは、例えば、反応混合物への出発化合物の添加順序により制御することができる。

【００３８】

前記ポリアミノ交換反応に好適な触媒は、とりわけ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、およびＰｔの群から、好ましくはＣｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｃｕ、およびＰｄの群から、特に好ましくはＣｏ、Ｎｉ、およびＣｕからなる群から選択される１種以上の遷移金属を含む不均一系触媒である。

【００３９】

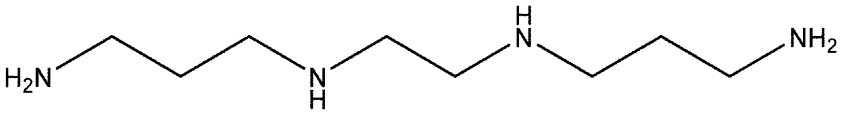
前記ポリアミノ交換反応は、水素の存在下で、例えば、１～４００ｂａｒの水素分圧で

、好ましくは１～２００ｂａｒで、および最も好ましくは１～１００ｂａｒで、および５０～２００℃の範囲内、好ましくは９０～１８０℃の範囲内、および最も好ましくは１３０～１７０℃の範囲内の反応器温度で実施される。

【００４０】

特に好ましい実施態様において、本発明によるポリマーアミン（ｄ）は、モノマー（Ａ）、任意にモノマー（Ｂ）および／または任意にモノマー（Ｃ）のポリアミノ交換反応により得られ、ここで、モノマー（Ａ）は、以下の式で記載することができる：

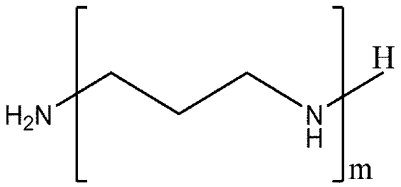
【化２】



モノマー (A)

モノマー（Ｂ）は、以下の式で記載することができ、

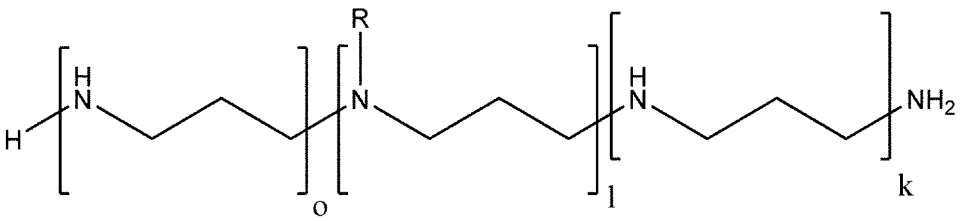
【化３】



モノマー (B)

かつモノマー（Ｃ）は、以下の式で記載することができ、

【化４】



モノマー (C)

ここで、ｋは０～１であり、ｌは１～３であり、ｍは１～４であり、ｏは０～１であり、かつＲは、Ｃ１～Ｃ１８のアルキル鎖を記載する。

【００４１】

モノマー（Ａ）は、Ｎ，Ｎ’－ビス－（３－アミノプロピル）エチレンジアミン（Ｎ４－アミン）であり、純粋な材料として、または粗製混合物としてのいずれかで、アクリロニトリル約２当量を１，３－プロパンジアミン（１，３－ＰＤＡ）に付加することから出発し、引き続き還元して得られる。好ましくは、使用されるＮ４－アミンは、８０重量％超、特に好ましくは９０重量％超および殊に９７重量％超の純度を有する。

【００４２】

モノマー（Ａ）の重要な特性は、Ｃ２－スペーサーで二置換された第二級ジアミンであり、これは、典型的なアミノ交換反応条件中の６員環および７員環（例えばピペラジンまたはホモピペラジン）の形のピペラジン単位への環化を回避し、ひいては高い純度で、より高分子量のポリマーの形成を可能にする。

【００４３】

モノマー（Ｂ）の例は、１，３－ＰＤＡ（ｍ＝１）、およびこれらのオリゴマー、例えばＮ１－（３－アミノプロピル）－プロパン－１，３－ジアミン（ｍ＝２）、Ｎ１，Ｎ１’－（プロパン－１，３－ジイル）ビス（プロパン－１，３－ジアミン）（ｍ＝３）およびＮ１－（３－アミノプロピル）－Ｎ３－（３－（（３－アミノプロピル）アミノ）プロ

ピル）－プロパン－１，３－ジアミン（ｍ＝４）、またはこれらの混合物である。特に好適なのは、モノマー（Ｂ）として１，３－ＰＤＡである。

【００４４】

モノマー（Ｃ）の例は、Ｎ１－メチルプロパン－１，３－ジアミン（ｏ＝０、ｌ＝１、ｋ＝０、Ｒ＝ＣＨ$_3$）、Ｎ１－（３－アミノプロピル）－Ｎ１－メチルプロパン－１，３－ジアミン（ｏ＝１、ｌ＝１、ｋ＝０、Ｒ＝ＣＨ$_3$）、Ｎ１－（３－アミノプロピル）－Ｎ３－メチルプロパン－１，３－ジアミン（ｏ＝０、ｌ＝１、ｋ＝１、Ｒ＝ＣＨ$_3$）、Ｎ，Ｎ－ビス（３－アミノプロピル）メチルアミン（ｏ＝１、ｌ＝１、ｋ＝１、Ｒ＝ＣＨ$_3$）およびｏ＝０～１、ｌ＝１～３およびｋ＝０～１のバリエーションを有するモノマー、およびこれらの混合物である。前記モノマー（Ｃ）のＲ基は、Ｃ１～Ｃ１８アルキル残基、好ましくはＣ１～Ｃ４、および最も好ましくはメチルである。特に好適には、前記モノマー（Ｃ）は、Ｎ，Ｎ－ビス（３－アミノプロピル）メチルアミン（ＢＡＰＭＡ）である。

【００４５】

本発明によるポリマーアミン（ｄ）の製造には、好ましくはモノマー（Ａ）、任意にモノマー（Ｂ）および／または任意にモノマー（Ｃ）が溶液の形で予備混合され、かつ前記反応器中へ搬送される。選択的に、モノマー（Ａ）、任意にモノマー（Ｂ）および／または任意にモノマー（Ｃ）は、好ましくは溶液の形で、互いに独立してポンプ輸送され、かつ前記反応器の直前に合一される。

【００４６】

その際に、化合物（ｄ）は好ましくは、前記成分（ｂ）の重量を基準としてそれぞれ、０．００１～５重量％、特に好ましくは０．０１～２重量％、より好ましくは０．０５～１重量％および殊に０．１～０．５重量％の量で使用される。

【００４７】

本発明によるポリウレタンが、ポリウレタンフォームとして存在する場合には、本発明による反応混合物は、さらに発泡剤（ｅ）を含有する。その際に、ポリウレタンの製造に公知のあらゆる発泡剤を使用することができる。これらは、化学発泡剤および／または物理発泡剤を含むことができる。そのような発泡剤は、例えば、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第3.4.5章に記載されている。化学発泡剤は、その際に、イソシアネートとの反応によりガス状生成物を形成する化合物であると理解される。そのような発泡剤の例は、水またはカルボン酸である。物理発泡剤は、その際に、前記ポリウレタン製造の供給原料中に溶解または乳化されており、かつ前記ポリウレタン形成の条件下で蒸発する化合物であると理解される。それらは、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素および他の化合物、例えば過フッ化アルカン、例えばペルフルオロヘキサン、クロロフルオロカーボン、およびエーテル、エステル、ケトン、アセタールおよび／または液体二酸化炭素である。その際に、前記発泡剤は、それぞれ任意の量で使用することができる。好ましくは、前記発泡剤は、生じるポリウレタンフォームが、１０～８５０ｇ／Ｌ、特に好ましくは２０～８００ｇ／Ｌおよび殊に２５～５００ｇ／Ｌの密度を有する量で使用される。特に好ましくは、水を含む発泡剤が使用される。

【００４８】

連鎖延長剤および架橋剤（ｆ）として、イソシアネートに対して反応性の基を少なくとも２個有し、かつ４００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量を有する化合物を使用することができ、ここで、イソシアネートに対して反応性の水素原子を２個有する分子は、連鎖延長剤と呼ばれ、かつイソシアネートに対して反応性の水素を２個より多く有する分子は、架橋剤と呼ばれる。しかしながら、その際に、前記連鎖延長剤または架橋剤を省くこともできる。しかしながら、機械的性質、例えば硬さを変更するには、連鎖延長剤、架橋剤または任意にそれらの混合物の添加も有利であると判明していることがある。

【００４９】

連鎖延長剤および／または架橋剤が使用される場合には、これらは通常、成分（ｂ）～

（ｆ）の全重量を基準としてそれぞれ、０．５～６０重量％、好ましくは１～４０重量％および特に好ましくは１．５～２０重量％の量で使用される。

【００５０】

連鎖延長剤および／または架橋剤（ｆ）が使用される場合には、ポリウレタンの製造の際に公知の連鎖延長剤および／または架橋剤を使用することができる。これらは、好ましくは、イソシアネートに対して反応性の官能基を有する低分子量化合物、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、グリコールおよびジアミンである。さらに可能な低分子量の連鎖延長剤および／または架橋剤は、例えば、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第3.2章および第3.3.2章に記載されている。

【００５１】

さらに、助剤および／または添加物（ｇ）を使用することができる。その際に、ポリウレタンの製造に公知のあらゆる助剤および添加物を使用することができる。例えば、表面活性物質、フォーム安定剤、セル調整剤、離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、酸化防止剤、加水分解保護剤、静真菌作用および静菌作用のある物質が挙げられる。そのような物質は、公知であり、かつ例えば、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第3.4.4章および第3.4.6～3.4.11章に記載されている。

【００５２】

殊に化合物（ｄ）および酸化防止剤の組合せは、有機物質、例えばアルデヒドの放散をさらに低下させる。酸化防止剤の例は、フェノール系物質、例えば２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、ベンゼンプロパノール酸、３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシ－Ｃ７～Ｃ９分岐状アルキルエステル、アミン系酸化防止剤、例えばＮ，Ｎ′－ジイソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン、チオ相乗剤、例えばジラウリル－５－チオジプロピオネート、ホスフィットおよびホスホニット、例えばトリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、ベンゾフラノンおよびインドリノン、他の酸化防止剤、例えばＯ－、Ｎ－およびＳ－ベンジル化合物、トリアジン化合物、β－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸のアミド、置換および非置換の安息香酸のエステル、ニッケル化合物およびβ－チオジプロピオン酸のエステルまたはこれらの酸化防止剤のうち２種以上の混合物である。そのような酸化防止剤は、例えば、国際公開第２０１７／１２５２９１号（ＷＯ2017125291）に記載されており、かつ例えば、商品名Irganox 1076、Irganox 245、Irganox 2000、Irganox E201（ビタミンＥ）、Irganox 5057またはIrgafos 38で商業的に入手可能である。

【００５３】

一般に、本発明によるポリウレタンの製造の際に、前記ポリイソシアネート（ａ）、前記ポリオール（ｂ）、触媒（ｃ）、化合物（ｄ）および、使用される場合には、前記発泡剤（ｅ）および連鎖延長剤（ｆ）および／または架橋剤（ｇ）は、前記ポリイソシアネート（ａ）のＮＣＯ基の、前記成分（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）および任意に（ｅ）、（ｆ）および（ｇ）の反応性水素原子の合計に対する当量比が、０．７５～１．５：１、好ましくは０．８０～１．２５：１であるような量で反応される。前記の気泡状プラスチックが、少なくとも部分的にイソシアヌレート基を含有する場合には、通常、１．５～２０：１、好ましくは１．５～８：１の前記ポリイソシアネート（ａ）のＮＣＯ基の、前記成分（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）および任意に（ｅ）、（ｆ）および（ｇ）の反応性水素原子の合計に対する比が使用される。１：１の比は、その際に１００のイソシアネート指数に相当する。好ましい実施態様において、その際に、ポリイソシアネート（ａ）を含有するイソシアネート成分は、イソシアネートに対して反応性の基を有するポリマー化合物（ｂ）、触媒（ｃ）、ポリマーアミン（ｄ）および発泡剤（ｅ）を含有するポリオール成分と反応される。特に好ましい実施態様において、前記ポリオール成分は、発泡剤である水を含有する。

【００５４】
本発明によるポリウレタンを製造するための特別な出発物質（ａ）～（ｇ）は、本発明によるポリウレタンとして熱可塑性ポリウレタン、軟質フォーム、半硬質フォーム、硬質フォームまたはインテグラルフォームが製造される際に、それぞれ、量的および質的にごくわずかに相違するのみである。そのため、例えば、中実ポリウレタンの製造には、発泡剤は使用されず、ならびに熱可塑性ポリウレタンには、主に厳密に二官能性の出発物質が使用される。さらに、例えば、少なくとも２個の反応性水素原子を有するより高分子量の化合物の官能価および鎖長を介して、本発明によるポリウレタンの弾性および硬さを変えることができる。そのような変形例は、当業者に公知である。
【００５５】
中実ポリウレタンを製造するための出発物質は、例えば、欧州特許出願公開第０９８９１４６号明細書（EP 0989146）または欧州特許出願公開第１４６００９４号明細書（EP 1460094）、軟質フォームを製造するための出発物質は、ＰＣＴ／ＥＰ２００５／０１０１２４号および欧州特許出願公開第１５２９７９２号明細書（EP 1529792）に、半硬質フォームを製造するための出発物質は、“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”、Carl Hanser Verlag、第3版、1993、第5.4章に、硬質フォームを製造するための出発物質は、ＰＣＴ／ＥＰ２００５／０１０９５５号におよびインテグラルフォームを製造するための出発物質は、欧州特許出願公開第３６４８５４号明細書（EP 364854）、米国特許第５５０６２７５号明細書（US 5506275）または欧州特許出願公開第８９７４０２号明細書（EP 897402）に記載されている。これらの文献に記載された出発物質に、ついで、それぞれさらに前記化合物（ｄ）が添加される。
【００５６】
本発明による方法によれば、本発明による方法により得ることができるポリウレタンも、本発明の対象である。本発明によるポリウレタンは、好ましくは閉鎖空間において、例えば居住用建物における熱絶縁材料、例えば管および冷蔵庫用の絶縁材として、家具製造において、例えば装飾要素としてまたは座席クッション材料として、マットレスとして、ならびに乗物の内部空間において、例えば自動車内部空間において、例えばステアリングホイール、ダッシュボード、ドアパネル、カーペットフォームバッキング、音響フォーム、例えばヘッドライナー、ならびにヘッドレストまたはギヤノブとして使用される。その際に、本発明によるポリウレタンについては、殊にそのホルムアルデヒド放散量は、添加剤なしの参考製品に比べて明らかに、しかし従来技術からのアルデヒドを低下させるための添加剤に比べても低下されている。さらに、本発明によるポリウレタンは、VDA 278およびVDA 277による極めて少量の揮発性有機化合物（ＶＯＣ）を発散するに過ぎない。最後に、本発明によるポリウレタンは、卓越したエージング挙動および耐熱性を示す。
【００５７】
本発明は、以下に、実施例に基づいて説明される。
【実施例】
【００５８】
アミン添加剤Ａ１～Ａ５を製造するために、以下のアミンを使用した：
Ｎ，Ｎ′－ビス－（３－アミノプロピル）エチレンジアミン（Ｎ４－アミン）
Ｎ，Ｎ－ビス－（３－アミノプロピル）メチルアミン（ＢＡＰＭＡ）
１，３－プロピレンジアミン（１，３－ＰＤＡ）。
【００５９】
アミン添加剤Ａ１：ポリエチレン／－プロピレンコポリアミン（ポリ（Ｎ４－ｃｏ－ＰＤＡ）コポリマー（Ａ１）の合成
１，３－ＰＤＡをＮ４－アミンと３：１重量％の比で予備混合したものを水素ガス１５ＮＬ／ｈと一緒に、金属コバルトからなる固定層触媒の充填物、１０ｍｍの内径および３．１７ｍｍの内部サーモウェルを有する管形反応器に連続的にポンプ輸送する。その反応圧力は５０ｂａｒであり、前記反応器温度は１７５℃である。予備混合した出発材料を、０．２ｋｇ／Ｌｃａｔ×ｈの速度で搬送した。所望の生成物は、さらなる後処理工程なし

に直接、澄明な流出物として得られた。得られた生成物は、３２５０ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を有する。

【００６０】

アミン添加剤Ａ２：ポリエチレン／－プロピレンコポリアミン（ポリ（Ｎ４－ｃｏ－ＰＤＡ）コポリマー（Ａ２）の合成

１，３－ＰＤＡをＮ４－アミンと３：１重量％の比で予備混合したものを水素ガス１５ＮＬ／ｈと一緒に、金属コバルトからなる固定層触媒の充填物、１０ｍｍの内径および３．１７ｍｍの内部サーモウェルを有する管形反応器に連続的にポンプ輸送する。その反応圧力は５０ｂａｒであり、前記反応器温度は１６７℃である。予備混合した出発材料を、０．３ｋｇ／Ｌｃａｔ×ｈの速度で搬送した。流出物を、５０ｍｂａｒおよび６０℃で２時間蒸留し、かつ生成物は、澄明な流出物として得られた。得られた生成物は、７０２ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を有する。

【００６１】

アミン添加剤Ａ３：ポリエチレン／－プロピレンコポリアミン（ポリＮ４－ポリマー（Ａ３）の合成

Ｎ４－アミンを水素ガス１５ＮＬ／ｈと一緒に、金属コバルトからなる固定層触媒の充填物、１０ｍｍの内径および３．１７ｍｍの内部サーモウェルを有する管形反応器に連続的にポンプ輸送する。その反応圧力は５０ｂａｒであり、前記反応器温度は１７０℃である。予備混合した出発材料を、０．２７ｋｇ／Ｌｃａｔ×ｈの速度で搬送した。所望の生成物は、さらなる後処理工程なしに直接、澄明な流出物として得られた。得られた生成物は、７００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を有する。

【００６２】

アミン添加剤Ａ４：ポリプロピレン／－２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランコポリアミン（ポリ（ＰＤＡ－ｃｏ－２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン）コポリマー（Ａ４）の合成

１，３－ＰＤＡを２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランと３：１重量％の比で予備混合したものを水素ガス１５ＮＬ／ｈと一緒に、金属コバルトからなる固定層触媒の充填物、１０ｍｍの内径および３．１７ｍｍの内部サーモウェルを有する管形反応器に連続的にポンプ輸送する。その反応圧力は５０ｂａｒであり、前記反応器温度は１７０℃である。予備混合した出発材料を、０．２８ｋｇ／Ｌｃａｔ×ｈの速度で搬送した。所望の生成物は、さらなる後処理工程なしに直接、澄明な流出物として得られた。得られた生成物は、１０１０ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を有する。

【００６３】

アミン添加剤Ａ５：ポリエチレン／－プロピレンＢＡＰＭＡ－コポリアミン（ポリ（Ｎ４－ｃｏ－ＰＤＡ－ｃｏ－ＢＡＰＭＡ）コポリマー（Ａ５）の合成

１，３－ＰＤＡをＮ４－アミンおよびＢＡＰＭＡと４：３：３重量％の比で予備混合したものを水素ガス１５ＮＬ／ｈと一緒に、前記金属コバルトからなる固定層触媒の充填物、１０ｍｍの内径および３．１７ｍｍの内部サーモウェルを有する管形反応器に連続的にポンプ輸送する。その反応圧力は５０ｂａｒであり、前記反応器温度は１７０℃である。予備混合した出発材料を、０．２８ｋｇ／Ｌｃａｔ×ｈの速度で搬送した。所望の生成物は、さらなる後処理工程なしに直接、澄明な流出物として得られた。得られた生成物は、７７０ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を有する。

【００６４】

アミン添加剤Ｖ１：トリ－ｎ－プロピレンテトラアミン（ＴＰＴＡ）

アミン添加剤Ｖ２：Ｎ，Ｎ′－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン（Ｎ４－アミン）

アミン添加剤Ｖ３：トリ－ｎ－プロピレンテトラアミン５０重量％およびＮ，Ｎ′－ビス－（３－アミノプロピル）エチレンジアミン５０重量％の混合物。

【００６５】

前記ポリウレタンフォームを製造するために、以下の出発物質を使用した：

ポリオール１：２７ｍｇＫＯＨ／ｇの平均ＯＨ価、２．５の平均官能価およびポリエーテルの全重量を基準として７８重量％のプロピレンオキシド含有率を有する、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドをベースとするグリセリン開始ポリエーテルポリオール。

【００６６】

ポリオール２：３５ｍｇＫＯＨ／ｇの平均ＯＨ価、２．７の平均官能価およびポリエーテルの全重量を基準として８５重量％のプロピレンオキシド含有率を有する、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドをベースとするグリセリン開始ポリエーテルポリオール。

【００６７】

ポリオール３：４２ｍｇＫＯＨ／ｇの平均ＯＨ価、２．７の平均官能価およびポリエーテルの全重量を基準として２５重量％のプロピレンオキシド含有率を有する、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドをベースとするグリセリン開始ポリエーテルポリオール。

【００６８】

ポリオール４：５５ｍｇＫＯＨ／ｇの平均ＯＨ価を有する、アジピン酸、１，４－ブタンジオール、イソフタル酸およびモノエチレングリコールから形成されるポリエステルポリオール。

【００６９】

ＴＥＯＡ　トリエタノールアミン

Ｉｓｏｐｕｒ（登録商標）ＳＵ-１２０２１　ＩＳＬ-Ｃｈｅｍｉｅ社の黒色ペースト

乳化剤：マレイン酸－オレフィンコポリマーのハーフエステル

Ｊｅｆｆｃａｔ（登録商標）ＺＦ１０：Ｈｕｎｔｓｍａｎ社のアミン触媒。

【００７０】

イソシアネート１：３１．５重量％のＮＣＯ含有率および２．７の平均官能価を有する、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート（ＰＭＤＩ）。

【００７１】

イソシアネート２：２３重量％のＮＣＯ含有率および２の平均官能価を有する、メチレンジフェニルジイソシアネート、ジプロピレングリコールおよび２５０ｍｇＫＯＨ／ｇの平均ＯＨ価、２の官能価およびポリエーテルの全重量を基準として８３重量％のプロピレンオキシド含有率を有するポリエーテルポリオールからなるプレポリマー。

【００７２】

イソシアネート３：２９．５重量％のＮＣＯ含有率および２．２の平均官能価を有する、メチレンジフェニルジイソシアネートおよび対応するカルボジイミドからなる混合物。

【００７３】

前記ポリオール成分を、以下の成分を混合することにより製造した：

ポリオール１　５０．０重量部

ポリオール２　３４．３重量部

ポリオール３　２．０重量部

ポリオール４　６．０重量部

ＴＥＯＡ　０．５重量部

乳化剤　０．５重量部

Ｉｓｏｐｕｒ（登録商標）ＳＵ-１２０２１　０．５重量部

水　２．９重量部

Ｊｅｆｆｃａｔ（登録商標）ＺＦ１０　０．３重量部

添加剤Ａ１～Ａ５、もしくはＶ１～Ｖ３　０．１重量部。

【００７４】

前記イソシアネート成分を、以下の成分を混合することにより製造した：

イソシアネート１　３０．０重量部

イソシアネート２　３５．０重量部

イソシアネート３　３５．０重量部。

【００７５】

前記ポリオール成分および前記イソシアネート成分を１００のイソシアネート指数で互いに混合し、かつ密閉型中へ添加したので、１２０ｇ／Ｌの平均密度を有する成形品が得られた。前記成形品を、製造直後に気密遮光包装し、かつ放散量の測定まで製造後３～１０日間、２５℃で貯蔵した。以下に例１～５および比較例１～３と呼ぶ、得られたポリウレタン半硬質フォームの場合に、引き続き、その放散量値を以下のとおり測定した：

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを測定するために、ＡＳＴＭ Ｄ-５１１６-０６に類似して行った。そのチャンバーサイズは、４．７リットルであった。ポリウレタン試料として、前記フォームの内部からの１１０ｍｍ×１００ｍｍ×２５ｍｍのサイズを有する試験片を使用した。前記測定チャンバー中の温度は、前記測定中に６５℃であり、その相対空気湿度は５０％であった。その空気交換速度は毎時３．０リットルであった。前記ポリウレタンからの揮発性アルデヒドを有する排ガス流を、１２０分にわたって、２，４－ジニトロフェニルヒドラジン（ＤＮＰＨ）でコーティングされたシリカを有するカートリッジに導通した。前記ＤＮＰＨカートリッジを、引き続き、アセトニトリルおよび水の混合物で溶離させた。溶出液中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度を、ＨＰＬＣ－ＵＶ－Ｖｉｓを用いて測定した。この構成によれば、ホルムアルデヒド放散量の検出限界（ＮＧ）は５μｇ／ｍ^{3}以下であり、かつアセトアルデヒド放散量については６μｇ／ｍ^{3}以下である。

【００７６】

第１表：それぞれの添加剤Ａ１～Ａ５、ならびにＶ１～Ｖ２を記載された濃度において添加した場合の前記半硬質フォームからの前記チャンバー中で測定されたホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド放散量、ならびにＶＯＣおよびＦＯＧ放散量（ＶＤＡ ２７８に従って測定）、それぞれ上記の混合物Ａの重量％で記載される。

【００７７】

第１表

【表１】

	ポリオール成分中の添加剤の重量%	FA 放散量 (μg/m^3)	AA 放散量 (μg/m^3)
参考	---	677	257
+A1	0.1	<NG	261
+A2	0.1	<NG	219
+A3	0.1	<NG	210
+A4	0.1	<NG	230
+A5	0.1	<NG	255
+V1	0.1	31	462
+V2	0.1	<NG	451
+V3	0.1	18	472

【００７８】

第１表は、前記混合物Ａ中の本発明による添加剤Ａ１～Ａ５の使用により、そのホルムアルデヒド放散量が、著しく低下し、かつアセトアルデヒド放散量が、変わらないままであるか、またはわずかに低下することを示す。添加剤Ｖ１～Ｖ３は、確かに同様にそのホルムアルデヒド放散量の低下をもたらすが、そのアセトアルデヒド放散量の上昇もまねく。

【００７９】

第２表：それぞれの添加剤Ａ５、Ｖ１～Ｖ３を記載された濃度で添加した場合の半硬質フォームのＶＯＣおよびＦＯＧ放散量（VDA 278に従って測定）、上記の混合物Ａの重量％でそれぞれ記載される。

【００８０】

第２表

【表２】

以下の添加剤を有するフォーム	ポリオール成分中の添加剤の重量%	VOC 放散量 ($\mu g/m^3$)	FOG 放散量 ($\mu g/m^3$)
+A5	0.1	27/26	104
+V1	0.1	32/36	182
+V2	0.1	37/39	296
+V3	0.1	46/43	307

【００８１】

第２表は、前記混合物Ａ中の本発明による添加剤の使用により、ＶＯＣならびにＦＯＧ放散量が、添加剤Ｖ１～Ｖ３を有する対応するフォームのレベルを下回ることを示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/065391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/12(2006.01)i; ***C08G 18/16***(2006.01)i; ***C08G 18/28***(2006.01)i; ***C08G 18/30***(2006.01)i; ***C08G 18/32***(2006.01)i; ***C08G 18/40***(2006.01)i; ***C08G 18/42***(2006.01)i; ***C08G 18/48***(2006.01)i; ***C08G 18/64***(2006.01)i; ***C08G 18/66***(2006.01)i; ***C08G 18/72***(2006.01)i; ***C08G 18/76***(2006.01)i; ***C08G 18/79***(2006.01)i; ***C08G 73/02***(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 2021122869 A1 (MICHAUD GUILLAUME [FR] ET AL) 29 April 2021 (2021-04-29)	1-8, 10-13
A	page 13; example C1; tables 1-3 paragraph [0114] paragraph [0107] Claims 31-32	9,14
X	US 2020231806 A1 (NISHIKITA NAOKO [JP] ET AL) 23 July 2020 (2020-07-23)	1-14
	page 6; table 1 page 8; example 1; table 3	

☐ 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
17 August 2022	**25 August 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 **Wohnhaas, Christian** Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/065391

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2021122869 A1	29 April 2021	EP 3774971 A1	17 February 2021
		FR 3079839 A1	11 October 2019
		US 2021122869 A1	29 April 2021
		WO 2019193278 A1	10 October 2019
US 2020231806 A1	23 July 2020	CN 110945077 A	31 March 2020
		EP 3663357 A1	10 June 2020
		JP 2019026753 A	21 February 2019
		US 2020231806 A1	23 July 2020
		WO 2019026897 A1	07 February 2019

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/065391

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/12 C08G18/16 C08G18/28 C08G18/30 C08G18/32
C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48 C08G18/64 C08G18/66
C08G18/72 C08G18/76 C08G18/79 C08G73/02

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 A	US 2021/122869 A1 (MICHAUD GUILLAUME [FR] ET AL) 29. April 2021 (2021-04-29) Seite 13; Beispiel C1; Tabellen 1-3 Absatz [0114] Absatz [0107] Ansprüche 31-32 -----	1-8, 10-13 9,14
X	US 2020/231806 A1 (NISHIKITA NAOKO [JP] ET AL) 23. Juli 2020 (2020-07-23) Seite 6; Tabelle 1 Seite 8; Beispiel 1; Tabelle 3 -----	1-14

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"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
17. August 2022	25/08/2022

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	Wohnhaas, Christian

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/065391

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2021122869 A1	29-04-2021	EP 3774971 A1	17-02-2021
		FR 3079839 A1	11-10-2019
		US 2021122869 A1	29-04-2021
		WO 2019193278 A1	10-10-2019
US 2020231806 A1	23-07-2020	CN 110945077 A	31-03-2020
		EP 3663357 A1	10-06-2020
		JP 2019026753 A	21-02-2019
		US 2020231806 A1	23-07-2020
		WO 2019026897 A1	07-02-2019

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,IQ,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

弁理士　森田 拓
(74)代理人　100116403
弁理士　前川 純一
(74)代理人　100134315
弁理士　永島 秀郎
(74)代理人　100162880
弁理士　上島 類
(72)発明者　ジェリコ トモヴィッチ
オランダ国 アイントホーフェン アイントホーフェン ユニヴァーシティ オブ テクノロジー ピー．オー．ボックス ５１３
(72)発明者　マクシミリアン ヨースト
ドイツ連邦共和国 レムフェアデ エラストグランシュトラーセ ６０
(72)発明者　アレクサンダー ミヒャエル ハイドル
ドイツ連邦共和国 マンハイム ブレンターノシュトラーセ １８
(72)発明者　オイゲン リスト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８

Ｆターム（参考）　4J034　DA01 DA03 DB03 DB07 DF01 DF16 DF20 DF22 DG03 DG04
DN03 HA01 HA06 HA07 HC03 HC12 HC13 HC22 HC46 HC52 HC61
HC63 HC67 HC71 JA42 KA01 KB05 KD03 KD07 KD12 KE02 QB19
QC01 RA03