

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7034143号

(P7034143)

(45)発行日 令和4年3月11日(2022.3.11)

(24)登録日 令和4年3月3日(2022.3.3)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 18/00 (2006.01)

C 0 8 G 18/00 L

C 0 8 G 18/76 (2006.01)

C 0 8 G 18/76

C 0 8 L 75/04 (2006.01)

C 0 8 L 75/04

C 0 8 K 5/13 (2006.01)

C 0 8 K 5/13

C 0 8 G 18/08 (2006.01)

C 0 8 G 18/08 0 3 8

請求項の数 5 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-513925(P2019-513925)

(86)(22)出願日 平成29年9月12日(2017.9.12)

(65)公表番号 特表2019-526689(P2019-526689
A)

(43)公表日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/072870

(87)国際公開番号 WO2018/050628

(87)国際公開日 平成30年3月22日(2018.3.22)

審査請求日 令和2年9月11日(2020.9.11)

(31)優先権主張番号 16188519.9

(32)優先日 平成28年9月13日(2016.9.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 515266223

コベストロ、ドイチュラント、アクチエ
ンゲゼルシャフトCOVESTRO DEUTSCHLA
ND AGドイツ連邦共和国5 1 3 7 3レーパーク
ーゼン、カイザー - ビルヘルム アレー
、6 0

(74)代理人 110000796

特許業務法人三枝国際特許事務所

(72)発明者 シュテファン、リントナー

ドイツ連邦共和国レムシャイト、フォン
- ボーデルシュピング - ジードルング、
8 0 アー

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタンフォームのアルデヒド放出を軽減する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタン、特にポリウレタンフォームの製造方法における、結果として生じるポリウレタン/ポリウレタンフォームからのアルデヒド放出を軽減するための、2,4-ジメチル-6-オクチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)および2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)以外のフェノール系酸化防止剤の使用であって、

該フェノール系酸化防止剤が、0.07 ~ 0.3重量部、好ましくは0.08 ~ 0.3重量部、特に好ましくは0.1重量部の量で使用され、かつ該フェノール系酸化防止剤に加え、最大で0.01重量部(0.01重量部)のアミノ基含有酸化防止剤が存在していてもよく、これら2つの成分の報告された量は、それぞれ、15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従ったOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物から選択される、前記製造方法に使用される成分の100重量部に基づく、使用。

【請求項2】

A1 15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従ったOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A2 任意で、280 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 に従ったOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A 3 水および／または物理的発泡剤、

A 4 任意で、

a) 触媒、

b) 表面活性添加物質、

c) 顔料または難燃剤

などの助剤および添加物質、

A 5 2, 4 - ジメチル - 6 - オクチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)および2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)以外の1種以上のフェノール系酸化防止剤、

10

を含有している成分Aの、

B ジ - またはポリイソシアネート

との反応による、ポリウレタンフォームの製造方法であって、

成分A 5が、100重量部の成分A 1に基づき、0.07 ~ 0.3重量部の量で使用され、かつ

成分Aが、酸化防止剤A 5に加えて、100重量部の成分A 1に基づき、最大で0.01重量部(0.01重量部)のアミノ基含有酸化防止剤を含有してもよい、方法。

【請求項3】

成分A 5として、テトラキス[メチレン(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン、N, N' - 1, 6 - ヘキサメチレン - ビス - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド、アルキル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート)(ここでアルキル基は1個の炭素原子、好ましくは6個の炭素原子、特に好ましくは8個の炭素原子、非常に特に好ましくは9個の炭素原子を有する炭素質基を含むものである)(例えば、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート)、エチレン(ビスオキシエチレン)ビス(3, 5 - t - ブチルヒドロキシ - 4 - トリル)プロピオネート、4, 4' - ブチリデンビス(6 - t - ブチル - 3 - メチルフェノール)、および／または、例えば - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロールおよびそれらの混合物などのトコフェロール(ビタミンE)が使用される、請求項2に記載の方法。

20

30

【請求項4】

請求項2または3に記載の方法により得られる、ポリウレタンフォーム。

【請求項5】

家具のクッション材、繊維詰物、マットレス、自動車座席、ヘッドレスト、肘掛け、スポンジ若しくは建築構造部品、又は座席トリムおよびダッシュボードトリムを製造するための、請求項4に記載のポリウレタンフォームの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、大量のフェノール系酸化防止剤を使用した、アルデヒド放出を軽減したポリウレタンの製造方法に関する。本発明はまた、この方法から得られるポリウレタンおよびそのようなポリウレタンの使用(例えば自動車の内装のため)に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは、例えばシートクッションまたは合板のバインダーとして家具産業において、絶縁材として建設業において、パイプ、温水タンクまたは冷蔵庫用の絶縁材として、例えば乗り物構造におけるトリム部品として、非常に幅広い多様な適用可能性を有する。ポリウレタンは、特に自動車構造、例えばスポイラー、屋根構成部品、サスペンション構成部品としての自動車外装トリム、ならびに屋根トリム、カーペットフォームバックキング

50

(carpet foam backing)、ドアトリム、ハンドル、シフトノブおよびシートクッションとしての自動車内装トリムにおいて使用されることが多い。

【0003】

材料は放出をもたらすことが知られている。特に閉鎖空間、例えば建物または乗り物（例えば自動車）の内部は特に影響される。そのような放出の1つの例は、アルデヒド、特にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの放出である。これらの放出はVDA 275（フラスコ法、3時間、60）によるか、またはVDA 276（放出チャンパーテスト、65）による測定で確認される。

【0004】

本発明は、アルデヒドの放出、特にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの放出を少ししか示さないポリウレタン、特にポリウレタンフォームを提供することを目的としている。放出値は $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （VDA 276）を超過しないはずである。また、健康または環境に有害な他の物質、特にVDA 278による放出テストにおいて検出可能な物質の放出も非常に大幅に回避されるはずである。

【発明の概要】

【0005】

驚くべきことに、今般、上述の技術的課題は、大量のフェノール系酸化防止剤が添加される製造方法によって解決されることが見いだされた。

【0006】

従って、本発明は、

A1 15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従ったOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A2 任意で、280 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 に従ったOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A3 水および/または物理的発泡剤、

A4 任意で、

a) 触媒、

b) 表面活性添加物質、

c) 顔料または難燃剤

などの助剤および添加物質、

A5 2, 4 - ジメチル - 6 - オクチルフェノール (2,4-dimethyl-6-octylphenol)、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) および 2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール) 以外の1種以上のフェノール系酸化防止剤、を含有している成分Aの、

B ジ - またはポリイソシアネート

との反応による、ポリウレタンフォームの製造方法であって、

成分A5が、100重量部の成分A1に基づき、0.07重量部、好ましくは0.08重量部、特に好ましくは0.1重量部で使用され、かつ

成分Aが、酸化防止剤A5に加えて、100重量部の成分A1に基づき、最大で0.01重量部 (0.01重量部) のアミノ基含有酸化防止剤を含有してもよい、方法を提供する。

【0007】

また、本発明は、

i) 酸化防止剤A5に加えて、成分Aはアミノ基含有酸化防止剤を含まず、または

ii) 酸化防止剤A5に加えて、成分Aは他の酸化防止剤を含まない、

上記の方法も提供する。

【0008】

また、本発明は、本明細書に記載の方法によって得られるポリウレタンフォームを提供す

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 0 9 】

ポリウレタン生産において使用されるポリオール安定化のため、および生産されたポリウレタンフォームのコア変色を回避するための酸化防止剤の使用は原則として知られている。したがって、米国特許第 4, 0 7 0, 3 0 4 号明細書は、後者の目的のためのフェノール系およびアミン系の酸化防止剤の組み合わせの使用について記載している（第 3 欄、第 4 7 ~ 5 0 行目）。アルデヒド放出を軽減するための大量のフェノール系酸化防止剤の使用は、どのように解釈しても、米国特許第 4, 0 7 0, 3 0 4 号明細書から自明であるとは考えられない。

【 0 0 1 0 】

アミン系酸化防止剤の使用は V D A 2 7 8 に従った放出試験での高い値をもたらす。アミンの放出は環境上および健康 / 衛生上の理由で回避されるか、または少なくとも可能な限り低く維持されるべきである。しかしながら、米国特許第 4, 0 7 0, 3 0 4 号明細書は、このアミン系酸化防止剤の使用を明確に提唱しているため、本発明の主題とは異なる方向に向けた教示を行っている。

【 発明の具体的説明 】

【 0 0 1 1 】

成分の好ましい実施態様および説明

本発明は、特に、

A 1 7 5 ~ 9 9 . 5 重量部、好ましくは 8 9 ~ 9 7 . 7 重量部（成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく）の、 1 5 ~ < 2 8 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A 2 0 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 2 重量部（成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく）の、 2 8 0 ~ < 4 0 0 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A 3 0 . 5 ~ 2 5 重量部、好ましくは 2 ~ 5 重量部（成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく）の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 2 ~ 4 重量部（成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく）の、

a) 触媒、

b) 表面活性添加物質、

c) 顔料または難燃剤

などの助剤および添加物質、

A 5 0 . 0 7 重量部、好ましくは 0 . 0 8 重量部、特に好ましくは 0 . 1 重量部（ 1 0 0 重量部の成分 A 1 に基づく）の、 2, 4 - ジメチル - 6 - オクチルフェノール（ 2,4-dimethyl-6-octylphenol ）、 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、 2, 2' - メチレンビス（ 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール ）および 2, 2' - メチレンビス（ 4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール ）以外の 1 種以上のフェノール系酸化防止剤

を含有している成分 A の、

B ジ - またはポリイソシアネート、

との反応による、ポリウレタンフォームの製造方法であって、

成分 A が、酸化防止剤 A 5 に加えて、 1 0 0 重量部の成分 A 1 に基づき、最大で 0 . 0 1 重量部（ 0 . 0 1 重量部 ）のアミノ基含有酸化防止剤を含有していてもよく、

製造が 5 0 ~ 2 5 0、好ましくは 7 0 ~ 1 3 0、特に好ましくは 7 5 ~ 1 1 5 の指数で行われ、かつ

成分 A 1 ~ A 4 の報告されたすべての重量部が、本願では組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の合計が 1 0 0 になるように標準化される、方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

また、本発明は、

i) 酸化防止剤 A 5 に加えて、成分 A はアミノ基含有酸化防止剤を含まず、または

ii) 酸化防止剤 A 5 に加えて、成分 A は他の酸化防止剤を含まない、

上記の方法も提供する。

【0013】

本発明は、ポリウレタン、特にポリウレタンフォームの製造方法における、結果として生じるポリウレタンフォームからのアルデヒド放出を軽減するための、2,4-ジメチル-6-オクチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)および2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)以外のフェノール系酸化防止剤の使用であって、フェノール系酸化防止剤が、15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従った OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物から選択される、製造方法において使用される成分の 100 重量部に対して、0.07 重量部、好ましくは 0.08 重量部、特に好ましくは 0.1 重量部で使用され、かつ、フェノール系酸化防止剤に加えて、同様に 15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従った OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物から選択される成分の 100 重量部に対して、最大で 0.01 重量部 (0.01 重量部) のアミノ基含有酸化防止剤が存在していてもよい、使用をさらに提供する。

【0014】

また、本発明は、

i) フェノール系酸化防止剤に加えて、アミノ基を含有している酸化防止剤は存在せず、

または

ii) フェノール系酸化防止剤に加えて、他の酸化防止剤は存在しない、

上記の使用も提供する。

【0015】

イソシアネートに基づいたフォームの製造はそれ自体知られていて、例えば、DE - A 1 694 142、DE - A 1 694 215 および DE - A 1 720 768、ならびに Kunststoff-Handbuch 第 VII 巻, Polyurethanes, Vieweg および Hochtlein 編, Carl Hanser Verlag, Munich 1966, および G. Oertel 編, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1993 の本書の新版において記載されている。

【0016】

ここで関係するのは、主にウレタンおよび / またはウレトジオン (uretdione) および / または尿素および / またはカルボジイミド基を含有しているフォームである。本発明による使用は、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において行われることが好ましい。

【0017】

成形体は、好ましくは 15 ~ 120 kg / m³ の間、特に好ましくは 30 ~ 90 kg / m³ の間の密度を有している。

【0018】

イソシアネートに基づいたフォームの生産では、以下により詳しく記載される成分も使用され得る。

【0019】

成分 A 1

成分 A 1 による出発成分は、15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従った OH 価を有する、少なくとも 2 つのイソシアネート反応性水素原子を有している化合物である。これはアミノ含有化合物だけでなく、チオール含有化合物またはカルボキシル化合物、好ましくはヒドロキシル含有化合物、具体的には 2 ~ 8 個のヒドロキシル基を含有している化合物、特に 20 ~ 150 mg KOH / g、好ましくは 20 ~ 50 mg KOH / g、非常に好ましくは 25 ~ 40 mg KOH / g の DIN 53240

10

20

30

40

50

に従ったOH価を有するもの、例えば少なくとも2個、通常は2～8個、好ましくは2～6個のヒドロキシル基を含有しているポリエーテル、ポリエステルならびにポリカーボネートおよびポリエステルアミド、例えば均質かつ多孔質のポリウレタンの製造のためにそれ自体が知られていて、かつ例えばEPA-0007502の第8～15ページに記載されているものを意味すると理解すべきである。本発明において好ましいのは、少なくとも2個のヒドロキシル基を含有しているポリエーテルである。

【0020】

また、成分A1においてヒドロキシル含有化合物として使用可能なものとしては、ポリマーポリオール、PUDポリオールおよびPIPAポリオールである。ポリマーポリオールは、ベースポリオール中のスチレンまたはアクリロニトリルなどの公的なモノマーの遊離基重合によって生成された固体ポリマー部分を含有しているポリオールである。PUD（ポリ尿素ディスパージョン（polyureadispersion））ポリオールは、例えばイソシアネートまたはイソシアネート混合物の、ポリオール中、好ましくはポリエーテルポリオール中のジアミンおよび/またはヒドラジンのin-situ重合によって生成される。PUD分散物は、75重量%から85重量%の2,4トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）および15～25重量%の2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI）からなるイソシアネート混合物の、ポリエーテルポリオール、好ましくは三官能性スターター（例えばグリセロールおよび/またはトリメチロールプロパン）のアルコキシル化によって生成されたポリエーテルポリオール中のジアミンおよび/またはヒドラジンの反応によって好ましくは生成される。PUD分散体の製造方法は例えばUS4,089,835およびUS4,260,530において記載されている。PIPAポリオールはポリイソシアネート-ポリ付加によってアルカノールアミンと変性したポリエーテルポリオールであって、このポリエーテルポリオールは2.5～4の官能性および3～112mg KOH/gのヒドロキシル価（500～18000の分子量）を有するものである。PIPAポリオールはGB2072204A、DE 3103757A1およびUS4374209Aに広く記載されている。

【0021】

低温硬化法でのポリウレタンフォームの製造については、20～50mg KOH/gのDIN53240に従ったOH価を有する少なくとも2個のヒドロキシル基を含有しているポリエーテルであって、このOH基が>80mol%程度の一級OH基（1H-NMR（例えばBruker DPX 400、重水素化クロロホルム（deuteriochloroform））によって決定）からなるものである、ポリエーテルを使用することが好ましい。OH価は>25～<40mg KOH/gである場合が好ましく、>25～<35mg KOH/gである場合が非常に特に好ましい。

【0022】

成分A2

成分A2として任意で使用されるものとしては、280～<4000mg KOH/g、好ましくは400～3000mg KOH/g、特に好ましくは1000～2000mg KOH/gのDIN53240に従ったOH価を有する少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を有する化合物である。これはヒドロキシル含有化合物および/またはアミノ含有化合物および/またはチオール含有化合物および/またはカルボキシル化合物を意味し、これらは鎖延長剤または架橋剤としての役割を果たすものである。これらの化合物は一般に2～8個、好ましくは2～4個のイソシアネート反応性水素原子を有する。成分A2として使用可能なものとしては、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ソルビトールおよび/またはグリセロールである。成分A2による化合物のさらなる例はEP-A0007502の第16～17ページに記載されている。

【0023】

成分A3

成分A3として、水および/または物理的発泡剤が使用される。物理的発泡剤として使用

10

20

30

40

50

されるのは、例えば二酸化炭素および／または発泡剤としての揮発性有機物質である。

【 0 0 2 4 】

成分 A 4

成分 A 4 として任意で使用されるのは

- a) 触媒 (活性化剤)、
- b) 乳化剤および泡安定剤、特に放出が少ないもの (例えば T e g o s t a b (商 標) L F 2 シリーズの製品) などの表面活性添加物質 (界面活性剤)、
- c) 反応遅延剤 (例えば塩酸または有機ハロゲン化アシルなどの酸性物質) などの添加物質、セル調整剤 (例えばパラフィンまたは脂肪族アルコールまたはジメチルポリシロキサン)、顔料、染料、難燃剤 (例えば T C P P)、老朽化および風化の影響に対する安定剤、可塑剤、静真菌性物質および静菌性物質、フィラー (例えば硫酸バリウム、珪藻土、カーボンプラックまたは白亜 (whiting)) および離型剤などの助剤および添加物質である

【 0 0 2 5 】

付随的に使用してもよいこれらの助剤および添加物質は、例えば、E P - A 0 0 0 0 3 8 9 の第 1 8 ~ 2 1 ページに記載されている。本発明に従った任意の付随的な使用のための助剤および添加物質のさらなる例、ならびにこれら助剤および添加物質が使用される方法および機能に関する詳細は、Kunststoff-Handbuch, 第 VII 巻, G. Oertel 編, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第 3 版, 1993, 例えば 104-127 ページに記載されている。

【 0 0 2 6 】

使用可能な触媒は、例えば、脂肪族第三級アミン (例えばトリエチルアミン、テトラメチルブタンジアミン)、脂環式第三級アミン (例えば 1 , 4 - ジアザ [2 . 2 . 2] ピシクロオクタン、脂肪族アミノエーテル (例えばジメチルアミノエチルエーテルおよび N , N , N - トリメチル - N - ヒドロキシエチルピスアミノエチルエーテル、脂環式アミノエーテル (例えば N - エチルモルホリン)、脂肪族アミジン、脂環式アミジン、尿素、尿素の誘導体 (例えばアミノアルキル尿素 ; 例えば E P - A 0 1 7 6 0 1 3 を参照のこと、特に (3 - ジメチルアミノプロピルアミン) 尿素) および錫触媒 (例えばジブチル錫オキシド、ジラウリン酸ジブチル錫、オクタン酸錫) である。

【 0 0 2 7 】

好ましい触媒は

-) 尿素、尿素の誘導体および／または
-) イソシアネートとの化学反応を経る官能基を各々含有しているアミンおよびアミノエーテル。官能基は好ましくはヒドロキシル基、第一級または第二級のアミノ基である。これらの特に好ましい触媒は、それらが非常に縮小された移動および放出の特性を示すという利点を有する。

【 0 0 2 8 】

特に好ましい触媒の例には : (3 - ジメチルアミノプロピルアミン) 尿素、 (2 - (2 - ジメチルアミノエトキシ) エタノール、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、N , N , N - トリメチル - N - ヒドロキシエチルピスアミノエチルエーテルおよび 3 - ジメチルアミノプロピルアミンが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

錫触媒は使用されないことが好ましい。

【 0 0 3 0 】

成分 A 5

本発明によれば、成分 A 5 はフェノール系酸化防止剤を含む。

【 0 0 3 1 】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、テトラキス [メチレン (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン)、N , N ' - 1 , 6 - ヘキサメチレン - ビス - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド、アルキル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート

10

20

30

40

50

）が挙げられ、このアルキル基は 1 個、好ましくは 6 個、特に好ましくは 8 個、非常に特に好ましくは 9 個の炭素原子を有する炭素質基を含むものであり（例えば、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート) 、エチレン (ビスオキシエチレン) ビス (3 , 5 - t - ブチルヒドロキシ - 4 - トリル) プロピオネート、4 , 4 ' - ブチリデンビス (6 - t - ブチル - 3 - メチルフェノール、および / または、例えば - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロールおよびそれらの混合物などのトコフェロール (ビタミン E) が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

成分 A 5 として好ましく使用されるのは 3 8 0 g / m o l 、特に好ましいのは 4 0 0 g / m o l 、非常に特に好ましいのは 5 0 0 g / m o l の分子量を有する化合物である。成分 A 5 として好ましく使用されるのは 2 5 個の炭素原子、特に好ましくは 2 6 個の炭素原子、非常に特に好ましくは 3 0 個の炭素原子を有している化合物である。

10

【 0 0 3 3 】

本発明による成分 A 5 の、1 0 0 重量部の成分 A 1 に対する使用量は、0 . 0 7 重量部、好ましくは 0 . 0 8 重量部、特に好ましくは 0 . 1 重量部である。成分 A 5 の最大使用量は、1 0 0 重量部の成分 A 1 に基づき、好ましくは 0 . 4 重量部、特に好ましくは 0 . 3 重量部、非常に特に好ましくは 0 . 2 5 重量部である。

【 0 0 3 4 】

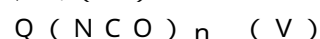
一つの特の実施態様において、成分 A は、酸化防止剤 A 5 に加え、1 0 0 重量部の成分 A 1 に基づき、> 0 . 0 5 ~ 4 . 0 重量部、好ましくは > 0 . 1 ~ 1 . 0 重量部、特に好ましくは > 0 . 2 ~ 0 . 4 重量部のトリスジプロピレングリコールホスファイトを含有している。

20

【 0 0 3 5 】

成分 B

成分 B として使用されるのは、脂肪族、脂環式、アリール脂肪族 (araliphatic) 、芳香族および複素環式のポリイソシアネートであり、例えば W. Siefken により、Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, 75 ~ 136 において記載されているようなもの、例えば、式 (V) のもの：



30

[式中、

n = 2 ~ 4 、好ましくは 2 ~ 3 であり、

Q は、2 ~ 1 8 個、好ましくは 6 ~ 1 0 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、4 ~ 1 5 個、好ましくは 6 ~ 1 3 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、または 8 ~ 1 5 個、好ましくは 8 ~ 1 3 個の炭素原子を有するアリール脂肪族炭化水素基である]

【 0 0 3 6 】

ここで考慮されるのは、例えば E P A 0 0 0 7 5 0 2 の第 7 - 8 ページに記載されたようなポリイソシアネートである。一般的にはすぐに産業上得られるポリイソシアネート (例えば 2 , 4 - 、2 , 6 - トリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の任意の所望される混合物 (「 T D I 」)) ; アニリン - ホルムアルデヒド縮合および後のホスゲン化によって調製されるようなポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (「粗 M D I 」) 、カルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基またはビウレット基 (「変性ポリイソシアネート」または「プレポリマー」) を含むポリイソシアネート、特に 2 , 4 - および / または 2 , 6 - トリレンジイソシアネートに由来するか、あるいは 4 , 4 ' - および / または 2 , 4 ' - および / または 2 , 2 ' - ジフェニルメタレンジイソシアネートに由来する変性ポリイソシアネート特に好ましい。成分 B として好ましく使用されるものとしては、トリレン 2 , 4 - および 2 , 6 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン 4 , 4 ' - および 2 , 4 ' - および 2 , 2 ' - ジイソシアネートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (「ポリ環式 M D I 」) からなる群から選択される

40

50

少なくとも１種の化合物、特に好ましくは、ジフェニルメタン４，４'-および２，４'-および２，２'-ジイソシアネートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート（「ポリ環式MDI」）からなる群から選択される少なくとも１種の化合物である。ジフェニルメタンジイソシアネートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート（pMDI）の混合物は、５０重量％～１００重量％の間、好ましくは６０重量％～９５重量％の間、特に好ましくは７５重量％～９０重量％の間のモノマー含有量を好ましくは有する。使用されるポリイソシアネートのNCO含有量は好ましくは２５重量％、好ましくは３０重量％、特に好ましくは３１．４重量％を超過すべきである。使用されるMDIは、好ましくは少なくとも３重量％、好ましくは少なくとも１５重量％の２，４'-ジフェニルメタンジイソシアネート含有量を有するべきである。

10

【００３７】

ポリウレタンフォームの製造方法の実施：

反応成分を、それ自体が知られたワンステップ法である、例えばEP-A 355 000に記載されているような、機械的手法を用いることが多いプレポリマー法またはセミプレポリマー法により反応させた。本発明に従い好適な処理装置の詳細は、Kunststoff-Handbuch,第VII巻, ViewegおよびHochtlen編, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1993,例えば139～265ページに記載されている。

【００３８】

PURフォームは成型されたフォームまたはスラブストックフォームとして製造し得る。それらは成型フォームとして製造される場合が好ましい。

20

【００３９】

成型されたフォームは、高温または低温の硬化法で製造してもよく、低温硬化法が好ましい。

【００４０】

したがって本発明はポリウレタンフォームの製造方法、この方法によって製造されたポリウレタンフォーム、成型体を製造するための当該フォームの使用、および成型体自体に関する。

【００４１】

本発明に従い得られるポリウレタンフォームは、例えば家具のクッション材、繊維詰物（textile padding）、マットレス、自動車座席、ヘッドレスト、肘掛け、スポンジおよび建築構造部品、ならびに座席トリムおよびダッシュボードトリムのために使用が見出され、５０～２５０、好ましくは７０～１３０、特に好ましくは７５～１１５の指数を有する、

30

【００４２】

指数（イソシアネート指数）は、実際に使用されたイソシアネート量の、化学量論的（即ち計算された）イソシアネート基（NCO）量に対するパーセンテージ比率を示す：

指数：[（使用したイソシアネート量）：（計算されたイソシアネート量）]・１００（VI）

以上に説明してきたように、本発明は、以下の発明を包含する。

〔１〕 ポリウレタン、特にポリウレタンフォームの製造方法における、結果として生じるポリウレタン／ポリウレタンフォームからのアルデヒド放出を軽減するための、2,4-ジメチル-6-オクチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)および2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)以外のフェノール系酸化防止剤の使用であって、

40

該フェノール系酸化防止剤が、 0.07重量部、好ましくは 0.08重量部、特に好ましくは 0.1重量部の量で使用され、かつ該フェノール系酸化防止剤に加え、最大で0.01重量部（ 0.01重量部）のアミノ基含有酸化防止剤が存在していてもよく、これら２つの成分の報告された量は、それぞれ、 15～<280mg KOH/gのDIN53240に従ったOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物から選択される、前記製造方法に使用される成分の100重量部に基づく、使用。

50

[2] A 1 15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従った OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A 2 任意で、280 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 に従った OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A 3 水および / または物理的発泡剤、

A 4 任意で、

a) 触媒、

b) 表面活性添加物質、

c) 顔料または難燃剤

などの助剤および添加物質、

A 5 2, 4 - ジメチル - 6 - オクチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) および 2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール) 以外の 1 種以上のフェノール系酸化防止剤、

を含有している成分 A の、

B ジ - またはポリイソシアネート

との反応による、ポリウレタンフォームの製造方法であって、

成分 A 5 が、100 重量部の成分 A 1 に基づき、0.07 重量部の量で使用され、かつ成分 A が、酸化防止剤 A 5 に加えて、100 重量部の成分 A 1 に基づき、最大で 0.01 重量部 (0.01 重量部) のアミノ基含有酸化防止剤を含有してもよい、方法。

[3] 前記フェノール系酸化防止剤に加えて、アミノ基含有酸化防止剤が存在していない、[2 に記載の方法または [1] に記載の使用。

[4] 前記フェノール系酸化防止剤に加えて、他の酸化防止剤が存在していない、[2] に記載の方法または [1] に記載の使用。

[5] 前記成分 A が、

A 1 75 ~ 99.5 重量部、好ましくは 89 ~ 97.7 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく) の、15 ~ < 280 mg KOH / g の DIN 53240 に従った OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A 2 0 ~ 10 重量部、好ましくは 0.1 ~ 2 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく) の、280 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 に従った OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有している化合物、

A 3 0.5 ~ 2.5 重量部、好ましくは 2 ~ 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0 ~ 10 重量部、好ましくは 0.2 ~ 4 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の合計重量部に基づく) の、

a) 触媒、

b) 表面活性添加物質、

c) 顔料または難燃剤

などの助剤および添加物質、

A 5 0.07 重量部 (100 重量部の成分 A 1 に基づく) の、2, 4 - ジメチル - 6 - オクチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) および 2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール) 以外の 1 種以上のフェノール系酸化防止剤

を含有し、かつ、

製造が 50 ~ 250、好ましくは 70 ~ 130、特に好ましくは 75 ~ 115 の指数で行われ、かつ

成分 A 1 ~ A 4 の報告されたすべての重量部が、本願では組成物中の成分 A 1 + A 2 +

10

20

30

40

50

A 3 + A 4 の重量部の合計が 1 0 0 になるように標準化される、[1] ~ [4] のいずれかに記載の方法。

[6] 成分 A 5 が、1 0 0 重量部の成分 A 1 に基づき、0 . 0 8 重量部、好ましくは 0 . 1 重量部の量で使用される、[2] ~ [5] のいずれかに記載の方法。

[7] 成分 A 5 として、3 8 0 g / m o l、特に好ましくは 4 0 0 g / m o l、非常に特に好ましくは 5 0 0 g / m o l の分子量を有する化合物が使用される、[2] ~ [6] のいずれかに記載の方法。

[8] 成分 A 5 として、2 5 個の炭素原子、特に好ましくは 2 6 個の炭素原子、非常に特に好ましくは 3 0 個の炭素原子を有する化合物が使用される、[2] ~ [7] のいずれかに記載の方法。

[9] 成分 A 5 として、テトラキス[メチレン(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン)、N, N' - 1, 6 - ヘキサメチレン - ビス - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド、アルキル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート)(ここでアルキル基は 1 個の炭素原子、好ましくは 6 個の炭素原子、特に好ましくは 8 個の炭素原子、非常に特に好ましくは 9 個の炭素原子を有する炭素質基を含むものである)(例えば、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート))、エチレン(ビスオキシエチレン)ビス(3, 5 - t - ブチルヒドロキシ - 4 - トリル)プロピオネート 4, 4' - ブチリデンビス(6 - t - ブチル - 3 - メチルフェニル、および/または、例えば - トコフェロール、- トコフェロール、- トコフェロール、- トコフェロールおよびそれらの混合物などのトコフェロール(ビタミン E))が使用される、[2] ~ [8] のいずれかに記載の方法。

[1 0] 成分 A が、成分 A 5 に加えて、1 0 0 重量部の成分 A 1 に基づき、> 0 . 0 5 ~ 4 . 0 重量部、好ましくは > 0 . 1 ~ 1 . 0 重量部、特に好ましくは > 0 . 0 2 ~ 0 . 4 重量部のトリスジプロピレングリコールホスファイトを含有している、[2] ~ [9] のいずれかに記載の方法。

[1 1] 成分 B が、2, 4 - および 2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - および 2, 4' - および 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「ポリ環式 M D I」)、ならびに 2, 4 - および/または 2, 6 - トリレンジイソシアネートに由来するか、4, 4' - および/または 2, 4' - および/または 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートに由来する、カルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基またはビウレット基を含むポリイソシアネートからなる群から選択されるものである、[2] ~ [1 0] のいずれかに記載の方法。

[1 2] [2] ~ [1 1] のいずれかに記載の方法により得られる、ポリウレタンフォーム。

[1 3] 5 0 ~ 2 5 0、好ましくは 7 0 ~ 1 3 0、特に好ましくは 7 5 ~ 1 1 5 の指数を有する、[1 2] に記載のポリウレタンフォーム。

[1 4] 成型フォームである、[1 2] または [1 3] に記載のポリウレタンフォーム。

[1 5] 家具のクッション材、繊維詰物、マットレス、自動車座席、ヘッドレスト、肘掛け、スポンジおよび建築構造部品、ならびに座席トリムおよびダッシュボードトリムを製造するための、[1 2] ~ [1 4] のいずれかに記載のポリウレタンフォームの使用。

【実施例】

【0043】

軟質成型ポリウレタンフォームの製造

以下の表の例に記載された投入材料は、低温硬化法における軟質成型ポリウレタンフォームの製造に慣習的なワンステージプロセスにおいて互いに反応させられる。反応混合物は 6 0 に加熱し、かつ離型剤(P U R A E 1 4 2 9 H N V (C h e m - T r e n d))で事前にコーティングを施した金型に導入し、次いで型を閉じた。使用量は所望する見掛け密度および型容積に従って選択する。9 . 7 リットルの型を使用した。成型体の密度は

10

20

30

40

50

50 kg/m³である。成型体は4分後に離型し、絞り出した。4時間後に成型体をアルミニウム複合フィルム内に密閉し、次いで放出試験に供した。

【0044】

投入材料：

ポリオールA：27 mg KOH/gのDIN 53240に従ったOH価を有する、グリセロールで開始するポリオール。触媒としてKOHを使用してグリセロールを最初にプロポキシ化(propoxylated)し(85%)、次にエトキシ化(15%)した。製品は、85 mol%の第一級OH基(¹H NMR (Bruker DPX 400 (重水素化クロロホルム))を使用して決定)を含有。

ポリオールB：EO富化ポリオール：Desmophen 41WB01; Covestroの製品

Tegostab B8715LF2:Evonikの製品

Irganox 1076: BASFの製品; オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート CAS番号2082-79-3

Niax色安定剤CS-22LF: Momentiveの製品。化学特性: トリスジプロピレングリコールホスファイト

Jeffcat ZR50: Huntsmanの製品

Dabco NE 300: Air Productsの製品

MDI: 約82重量%の単量体ジフェニルメタンジイソシアネート含有量を有する、ジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニレンポリメチレン・ポリイソシアネート(pMDI)との混合物。2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含有量は約19重量%である。NCO含有量は32.6重量%である。

【0045】

試験仕様

VDA 276: 1 m³の試験室内の自動車内装の部品からの有機的放出の決定(ドイツ自動車工業会(German Automotive Industry Association: VDA)の試験標準)。条件フェーズ1

【0046】

10

20

30

40

50

【表 1】

結果：

	比較 1	2	3	4	5
ポリオール A	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
ポリオール B	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
水（添加）	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ジエタノールアミン	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Tegostan B8715LF2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Irganox 1076	0.04	0.12	0.20	0.12	0.12
Niax CS-22LF、色安定剤				0.1	0.3
Jeffcat ZR50	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Dabco NE300	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イソシアネート					
MD I	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3
指数（100 NCO/OH）	100	100	100	100	100
結果 VDA 276-1					
ホルムアルデヒド [μ g/kg]	179	156	136	77	41
アセトアルデヒド [μ g/kg]	23	18	14	20	27
アクロレイン [μ g/kg]	23	19	18	10	3
プロピオンアルデヒド [μ g/kg]	36	36	32	40	41

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 K 5/17 (2006.01)

C 0 8 K 5/17

C 0 8 G 101/00 (2006.01)

C 0 8 G 101:00

(56)参考文献

米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 0 3 8 8 0 (U S , A 1)

特開 2 0 0 8 - 1 1 5 3 2 5 (J P , A)

特表 2 0 0 8 - 5 3 6 9 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8