

(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2020-504199

(P2020-504199A)

(43) 公表日 令和2年2月6日(2020.2.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 18/00 (2006.01)	C O 8 G 18/00 L	4 J O 3 4
C O 8 G 18/48 (2006.01)	C O 8 G 18/00 H	
C O 8 G 18/76 (2006.01)	C O 8 G 18/48 O 4 1	
C O 8 G 18/79 (2006.01)	C O 8 G 18/76 O 5 7	
C O 8 G 101/00 (2006.01)	C O 8 G 18/79	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-533021 (P2019-533021)	(71) 出願人	515266223
(86) (22) 出願日	平成29年12月18日 (2017.12.18)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
(85) 翻訳文提出日	令和1年8月19日 (2019.8.19)		ゲゼルシャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/083346		COVESTRO DEUTSCHLAN
(87) 国際公開番号	W02018/114820		D AG
(87) 国際公開日	平成30年6月28日 (2018.6.28)		ドイツ連邦共和国51373レーパーケー
(31) 優先権主張番号	16204942.3		ゼン、カイザー・ビルヘルム アレー、6
(32) 優先日	平成28年12月19日 (2016.12.19)		O
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100091982
			弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100105153
			弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの排出を低減する方法

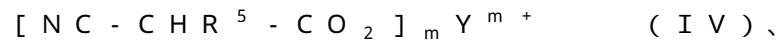
(57) 【要約】

本発明は、以下： $NC-CHR^1-CONR^{12}-X(I)$ 、 $NC-CHR^2-CONR^3$ -アリール(II)、 $NC-CHR^4-CO_2H(III)$ 、 $[NC-CHR^5-CO_2]_mY^{m+}(IV)$ 〔式中、 $-X$ は NR^6R^7 、 OR^8 、 $CONR^9R^{10}$ 、または $COOR^{11}$ を表し、 $-R^1\sim R^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $C_1\sim C_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、 $-Y$ は一価または二価のカチオンを表し、かつ $-m$ は1または2を表す〕からなる群より選択される1つ以上の化合物の存在下でイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物をジ-および/またはポリイソシアネートと反応させることによって、ポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。本発明はさらに、この方法から得ることが可能なポリウレタンに関し、そのようなポリウレタンの、例えば自動車の内装飾品での使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物を、ジ - および / またはポリイソシアネートと、



〔式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物の存在下で反応させることによって、ポリウレタンを製造する方法。

置換されていてもよい置換されていてもよい

【請求項 2】

ポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法であって、

A1 15 ~ < 260 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 任意で、260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

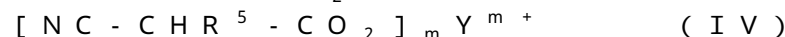
A3 水および / または物理的発泡剤、

A4 任意で、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5



〔式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - および / またはポリイソシアネート

を互いに反応させること含んでなる、方法。

【請求項 3】

1 kg の前記イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物ならびに前記ジ - および / またはポリイソシアネートに対する前記化合物 (I) ~ (IV) の使用量が 1 ~ 100 g、好ましくは 5 ~ 50 g であり (請求項 1)、かつ 1 kg の前記成分 A1 および B に対する前記成分 A5 の使用量が 1 ~ 100 g、好ましくは 5 ~ 50 g (請求項 2) である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

30

40

50

A 1 75 ~ 99.0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 15 ~ < 260 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 0 ~ 10 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

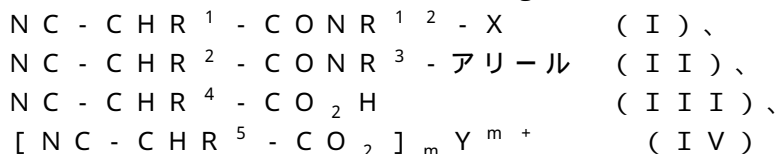
A 3 0.5 ~ 24.5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0.5 ~ 10 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤、

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 kg の成分 A 1 および B 当たり 1 ~ 100 g、好ましくは 1 kg の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 50 g の、



[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよいされていてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート

を互いに反応させること含んでなり、

組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 100 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている、請求項 2 または 3 に記載のポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法。

【請求項 5】

A 1 25 ~ 45 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 15 ~ < 260 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 20 ~ 74 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

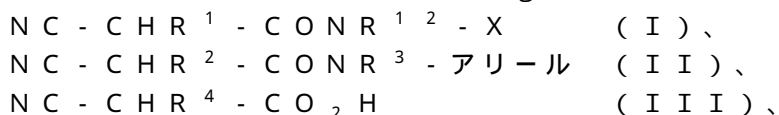
A 3 0.5 ~ 25 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

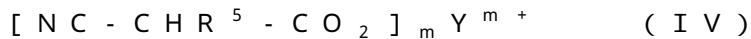
A 4 0.5 ~ 10 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 kg の成分 A 1 および B あたり 1 ~ 100 g、好ましくは 1 kg の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) あたり 5 ~ 50 g の、





〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよいC₁ - C₈アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ
- mは1または2を表す〕

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート、

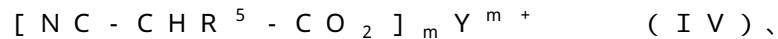
を互いに反応させること含んでなり、

10

組成物中の成分A₁ + A₂ + A₃ + A₄の重量部の総和が合計で100になるように、成分A₁ ~ A₄の報告されているすべての重量部は正規化されている、請求項2または3に記載のポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法。

【請求項6】

ポリウレタン組成物における、またはポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法における、そこから生じるポリウレタン/ポリウレタンフォームのホルムアルデヒド放出を減少させるための、



20

〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよいC₁ - C₈アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ
- mは1または2を表す〕

からなる群より選択される1つ以上の化合物の使用。

【請求項7】

前記化合物(I) ~ (IV)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ がそれぞれ互いに独立して、HまたはC₁ - C₆アルキル基を表す、請求項1 ~ 6のいずれか一項に記載の方法または使用。

30

【請求項8】

R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 が互いに独立してHを表す、請求項7に記載の方法または使用。

【請求項9】

前記イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物(成分A₁)として、少なくとも2つの水酸基含有ポリエーテルが、任意で少なくとも2つの水酸基含有ポリエステルと混ぜて使用される、請求項1 ~ 5、7および8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

40

イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物からなる前記成分(成分A₁)が、少なくとも30重量%の、スターター、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドおよびエチレンオキシドからなるエンドブロックからなる少なくとも1つのポリオキシアルキレン共重合体を含有し、エチレンオキシドからなる前記エンドブロックの合計重量が、すべてのポリオキシアルキレン共重合体の合計重量に対して、平均で3 ~ 20重量%、好ましくは5 ~ 15重量%、特に好ましくは6 ~ 10重量%である、請求項1 ~ 5および7 ~ 9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

前記ジ - および/またはポリイソシアネート成分(成分B)として、

a) 45重量% ~ 90重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、な

50

らびに

b) 10重量%～55重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 0重量%～45重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン

からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される、請求項1～5および7～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

10

前記ジ-および/またはポリイソシアネート成分(成分B)として、

a) 35重量%～45重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 1重量%～5重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 50重量%～64重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン

からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される、請求項1～5および7～10のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項13】

請求項1～5および7～12のいずれか一項に記載の方法によって得られる、ポリウレタン/ポリウレタンフォーム。

【請求項14】

4～600kg/m³(軟質/半軟質ポリウレタンフォーム)、好ましくは60～120kg/m³(軟質ポリウレタンフォーム)、および好ましくは15～55kg/m³(半軟質フォーム)の密度を有する、請求項13に記載のポリウレタン/ポリウレタンフォーム。

【請求項15】

30

家具クッション材、テキスタイルインレイ、マットレス、自動車の座席、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジ、ヘッドライニング、ドアトリム、シートカバー、または構成要素を製造するための、請求項13または14に記載の前記ポリウレタン/ポリウレタンフォームの使用。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

ポリウレタンフォームがアルデヒドを放出する可能性があることは先行技術から知られており、これらのアルデヒドの放出は一般的に望ましくない。これらの放出物は、例えばVDA275(フラスコ法、3時間60)またはVDA276(放出チャンバー試験、65)に従った測定において検出される。

40

【0002】

欧州特許第2138520号と国際公開第2015082316号の両方には、ある特定のシアノアセトアミドがフォームからのホルムアルデヒドの放出を低減するのに適している可能性があることが記載されている。さらに、国際公開第2015082316号には、シアノ酢酸および3-オキシカルボン酸のある特定のエステルがそのために適している可能性があることが記載されている。

【0003】

同様に、アセトヒドラジドなどのヒドラジドもホルムアルデヒドを減少させるのに適した添加剤として記載されている(欧州特許第1674515号)。ヒドラジンとイソシア

50

ネートの反応から得られるポリヒドラゾジカルボンアミドもこの目的に適している。しかし、これらは粒子の形態であり、フォームを硬くするという欠点がある。これは軟質フォームには望ましくない。同じ問題が、フォームからのホルムアルデヒド放出を減少させるために同様に適しているポリウレタ分散液を使用するときにもあてはまる。

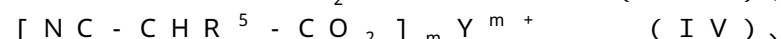
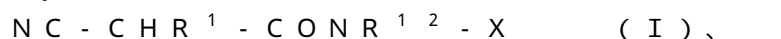
【発明の概要】

【0004】

本発明の目的は、先行技術のポリウレタン／ポリウレタンフォームよりもさらに低いホルムアルデヒド放出を示すポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを提供することである。この目的は以下の方法で達成された。

【0005】

本発明は、以下からなる群より選択される1つ以上の化合物の存在下で、イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物をジ - および / またはポリイソシアネートと反応させることによって、ポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法を提供する。



〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $CONR^9R^{10}$ 、または $COOR^{11}$ を表し、
- $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい置換されていてもよい $C_1 - C_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ
- mは1または2を表す〕。

【0006】

本発明はまた、記載の方法によって得られるポリウレタン／ポリウレタンフォームを提供する。

【0007】

特に本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、ポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法を提供する。

A1 15 ~ < 260 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 任意で 260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 水および / または物理的発泡剤、

A4 任意で、

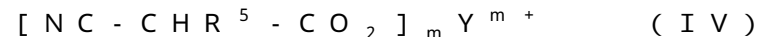
a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および / または難燃剤、

などの補助物質および添加物質、

A5



〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $CONR^9R^{10}$ 、または $COOR^{11}$ を表し、
- $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $C_1 - C_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ

- mは1または2を表す]

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ - および / またはポリイソシアネート。

【0008】

1 kgの成分A1およびBに対する本発明の成分A5の使用量は、1 ~ 100 g、好ましくは5 ~ 50 gである(1 kgの値はA1とBの和に関する)。

【0009】

非常に特に好ましいのは(選択肢I)、以下を互いに反応させること含んでなる、ポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法である。

A1 75 ~ 99.0重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、15 ~ < 260 mg KOH / gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 0 ~ 10重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、260 ~ < 4000 mg KOH / gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 24.5重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の水および / または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、

a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5 1 kgの成分A1およびBあたり1 ~ 100 g、好ましくは1 kgの成分A1およびB(A1とBの和)あたり5 ~ 50 gの、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (II)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^m +$ (IV)

[式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、

- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ

- mは1または2を表す]

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分A1 + A2 + A3 + A4の重量部の総和が合計で100になるように、成分A1 ~ A4の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【0010】

同様に、非常に特に好ましいのは(選択肢II)、以下を互いに反応させること含んでなる、ポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法である。

A1 25 ~ 45重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、15 ~ < 260 mg KOH / gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 20 ~ 74重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、260 ~ < 4000 mg KOH / gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 25重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の水および / または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、

- d) 触媒、
- e) 界面活性添加剤、
- f) 顔料および/または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 k g の成分 A 1 および B あたり 1 ~ 1 0 0 g、好ましくは 1 k g の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) あたり 5 ~ 5 0 g の、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (I I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (I I I)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^m +$ (I V)

10

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 1 0 0 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている。

20

【発明の具体的説明】

【0011】

式 (I) ~ (I V) の化合物 (成分 A 5) が、これまでに知られている化合物よりもアルデヒドスカベンジャーとして驚くほどより有効であることが見出された。したがって、本発明はさらに、ポリウレタン組成物における、またはそれから生じるポリウレタン/ポリウレタンフォームのホルムアルデヒド放出を低減するためのポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームの製造方法における式 (I) ~ (I V) の化合物の使用を提供する。

【0012】

イソシアネート系フォームの製造はそれ自体公知であり、例えば、独国特許出願公開第 1 6 9 4 1 4 2 A 号、独国特許出願公開第 1 6 9 4 2 1 5 A 号、および独国特許出願公開第 1 7 2 0 7 6 8 A 号、ならびに Kunststoff-Handbuch volume VII, Polyurethanes, Vieweg and Hoechtlein 編、Carl Hanser Verlag、ミュンヘン、1 9 6 6 年およびこの本の新版、G. Oertel 編、Carl Hanser Verlag Munich、ウィーン、1 9 9 3 年に記載されている。

30

【0013】

イソシアネート系フォームの製造には、以下により具体的に記載されている成分を使用することができる。

【0014】

成分 1

40

成分 A 1 の出発成分は、1 5 ~ < 2 6 0 m g KOH / g、好ましくは 2 0 ~ 1 5 0 m g KOH / g、特に好ましくは 2 0 ~ 5 0 m g KOH / g、非常に特に好ましくは 2 5 ~ 4 0 m g KOH / g の DIN 5 3 2 4 0 による 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。これらには、例えば、ポリエーテルおよびポリエステル、ならびに均一ポリウレタンおよび多孔質ポリウレタンの製造についてそれ自体知られ、例えば欧州特許出願公開第 0 0 0 7 5 0 2 A 号、8 ~ 1 5 ページに記載されているような少なくとも 2 つ、一般に 2 ~ 8 つであるが好ましくは 2 ~ 6 つのヒドロキシル基を含有するポリカーボネートおよびポリエステルアミドが含まれる。本発明によれば、少なくとも 2 つのヒドロキシル基を含有するポリエーテルおよびポリエステルが好ましい。少なくとも 2 つのヒドロキシル基を含有するポリエーテルが特

50

に好ましい。

【0015】

ポリエーテルポリオール製造は、公知の方法、好ましくは活性水素原子を含有する多官能性出発化合物、例えばアルコールまたはアミンへのアルキレンオキシドの塩基触媒重付加によって行われる。例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリール、ソルビトール、スクロース、分解デンプン、水、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アニリン、ベンジルアミン、o - および p - トルイジン、
、
 - ナフチルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4 - ブチレンジアミン、1, 2 - 、1, 3 - 、1, 4 - 、1, 5 - 、および / または1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、o - 、m - 、および p - フェニレンジアミン、2, 4 - 、2, 6 - トリレンジアミン、2, 2' - 、2, 4 - 、および4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ならびにジエチレンジアミンが挙げられる。

10

【0016】

アルキレンオキシドとして好ましく使用されるのは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、およびそれらの混合物である。アルコキシ化によるポリエーテル鎖の構築は、ただ1つのモノマーエポキシドを用いて、あるいは2つまたは3つの異なるモノマーエポキシドを用いてランダムまたはブロック様式で行うことができる。

【0017】

20

そのようなポリエーテルポリオールを製造する方法は、「Kunststoffhandbuch、第7巻、ポリウレタン」、「Reaction Polymer」、および例えば、米国特許第1922451A号、米国特許第2674619A号、米国特許第1922459A号、米国特許第3190927A号、および米国特許第3346557A号に記載されている。

【0018】

重付加は、例えばDMC触媒作用を用いて実施することもできる。DMC触媒およびポリエーテルポリオールを製造するためのその使用は、例えば米国特許第3404109号、米国特許第3829505号、米国特許第3941849号、米国特許第5158922号、米国特許第5470813号、欧州特許出願公開第700949A号、欧州特許第743093A号、欧州特許第761708A号、国際公開第97/40086A号、国際公開第98/16310A号、および国際公開第00/47649A号に記載されている。

30

【0019】

特に好ましい実施態様では、成分A1は、少なくとも30重量%の、スターター、プロピレンオキシド、および任意でエチレンオキシドからなる少なくとも1つのポリオキシアルキルエンポリマーならびに任意でエチレンオキシドからなるエンドブロックを含有し、エンドブロックの総重量は、すべてのポリオキシアルキルエンポリマーの合計重量に対して、平均で3 ~ 20重量%、好ましくは5 ~ 15重量%、特に好ましくは6 ~ 10重量%である。

【0020】

40

記載の「単純な」ポリエーテルポリオールにくわえて、本発明による方法はポリエーテルカーボネートポリオールを使用してもよい。ポリエーテルカーボネートポリオールは、例えば、H官能性スターター物質の存在下でのエチレンオキシドとプロピレンオキシド、任意でさらなるアルキレンオキシドと二酸化炭素の触媒反応によって得ることができる（例えば欧州特許出願公開第2046861A号参照）。

【0021】

ポリエステルポリオールを製造する方法は同様によく知られており、例えば2つの上記引用文献（「Kunststoffhandbuch、第7巻、ポリウレタン」、「Reaction Polymer」）に記載されているポリエステルポリオールは、とりわけ、多官能カルボン酸またはその誘導体、例えば酸塩化物または無水物と、多官能ヒドロキシル化合物との重縮合によって製造

50

される。

【0022】

使用可能な多官能性カルボン酸としては、例えばアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、またはマレイン酸が挙げられる。

【0023】

使用可能な多官能性ヒドロキシル化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、またはグリセロールが挙げられる。

10

【0024】

さらに、ポリエステルポリオールの製造は、ジオールおよび/またはトリオールをスターターとしてラクトン（例えばカプロラクトン）を開環重合することによっても行うことができる。

【0025】

成分A1の水酸基含有化合物として、ポリマーポリオール、PUDポリオール、およびPIPAポリオールも使用可能である。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好適なモノマーのフリーラジカル重合によって製造された固体ポリマーを一部含有するポリオールである。PUD（ポリ尿素分散液、polyurea dispersion）ポリオールは、例えば、ポリオール、好ましくはポリエーテルポリオール中で、イソシアネートまたはイソシアネート混合物と、ジアミンおよび/またはヒドラジンの場合重合によって製造される。PUD分散液は、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製造されるポリエーテルポリオールでの、75重量%～85重量%の2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）と15～25重量%の2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI）のイソシアネート混合物と、ジアミンおよび/またはヒドラジンの反応によって製造されるのが好ましい。PUD分散液を製造するための方法は、例えば米国特許第4,089,835号および米国特許第4,260,530号に記載されている。PIPAポリオールは、ポリイソシアネート-ポリ付加（polyisocyanate-polyaddition）によってアルカノールアミンで変性されたポリエーテルポリオールであり、ここで、ポリエーテルポリオールは、2.5～4の官能性および3mg KOH/g～112mg KOH/gのヒドロキシル価を有する（数平均分子量500～18000）。PIPAポリオールは、英国特許出願公開第2072204A号、独国特許出願公開第3103757A1号、および米国特許第4374209A号に詳細に記載されている。

20

30

【0026】

成分A2

成分A2として任意で使用されるのは、少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子および260～<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によるOH価を有する化合物である。

40

【0027】

これらには、ヒドロキシル基および任意でアミノ基、チオール基、またはカルボキシル基を有する化合物、好ましくはヒドロキシル基および任意でアミノ基を含有する化合物が含まれる。これらの化合物は、好ましくは2～8つ、特に好ましくは2～4つのイソシアネート反応性水素原子を有する。

【0028】

これらは、例えば低分子量ジオール（例えば1,2-エタンジオール、1,3-もしくは1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール）、トリオール（例えばグリセロ

50

ール、トリメチロールプロパン)、テトラオール(例えばペンタエリトリトール)、ヘキサオール(例えばソルビトール)、またはアミノアルコール(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)でありうる。

【0029】

しかし、それらはまた、短鎖ポリエーテルポリオール、ポリエーテルカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルカーボネートポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリアクリレートポリオール、またはポリカーボネートポリオールでもありうる。

【0030】

これらのポリマーの製造(反応物、方法)については、A1に関して上記したことを参照されたい。

【0031】

成分A2の化合物のさらなる例は、欧州特許出願公開第0007502A号の16~17ページに記載されている。

【0032】

成分A3

成分A3として使用されるのは、水および/または物理的発泡剤である。物理的発泡剤としては、例えば、発泡剤として二酸化炭素および/または揮発性有機物質が使用される。

【0033】

成分A4

成分A4として使用されるのは、

- a) 触媒(活性剤)、
 - b) 乳化剤やフォーム安定剤などの表面活性添加物質(界面活性剤)、特に、例えばTegostab(登録商標)LFシリーズの製品などの放出が少ないもの
 - c) 反応抑制剤(例えば、塩酸などの酸性物質または有機酸ハロゲン化物)、気泡調整剤(cell regulators)(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、リン酸トリクレジル)、エージングおよび風化作用に対する安定剤、可塑剤、静真菌性物質および静菌性物質、充填剤(例えば、硫酸バリウム、珪藻土、カーボンブラックチョーク、または沈降炭酸石灰)、ならびに離型剤などの添加物
- などの補助物質および添加物質である。

【0034】

任意の共使用のためのこれらの補助物質および添加物質は、例えば欧州特許出願公開第0000389A号の18~21ページに記載されている。本発明による任意の共使用のための補助物質および添加物質のさらなる例、ならびにこれらの補助物質および添加物質の使用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年、例えば104~127ページに記載されている。

【0035】

好ましい触媒は、脂肪族第三級アミン(例えばトリメチルアミン、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]ビシクロオクタン)、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や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)、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、例えば欧州特許出願公開第0176013A号を参照)、特に(3-ジメチルアミノプロピルアミン)尿素)、およびスズ触媒(例えば酸化ジブチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸スズ)である。

【0036】

特に好ましい触媒は、a)尿素、尿素の誘導体、および/またはb)上記アミンおよび

10

20

30

40

50

アミノエーテルであり、アミンおよびアミノエーテルは、イソシアネートと化学反応を起こす官能基を含むことを特徴とする。官能基は、ヒドロキシル基、または第一級もしくは第二級アミノ基であることが好ましい。これらの特に好ましい触媒は、強く減少した移動および放出特性を示すという利点を有する。特に好ましい触媒の例としては、(3-ジメチルアミノプロピルアミン)尿素、1, 1' - ((3-(ジメチルアミノ)プロピル)イミノ)ビス-2-プロパノール、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、および3-ジメチルアミノプロピルアミンが挙げられる。

【0037】

成分 A 5

10

成分 A 5 は、次からなる群より選択される化合物を含んでなる：

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (II)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$ (IV)、

〔式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、

- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ

- m は 1 または 2 を表す〕。

20

【0038】

好ましい変形では、ラジカル $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表す。特に好ましい変形では、ラジカル R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 は互いに独立して H を表し、ラジカル R^3 および $\text{R}^6 \sim \text{R}^{12}$ は互いに独立して、H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表す。

【0039】

化合物 (I) ~ (IV) のうち、化合物 (I) および (II) が本発明による方法での使用に好ましい。

【0040】

30

成分 B

成分 B としては、例えば W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie、562、75 ~ 136 ページによって記載されているような脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族、および複素環式ポリイソシアネート、例えば式 (V) のものが使用される：

$\text{Q}(\text{NCO})_n$ (V)

〔式中、

$n = 2 \sim 4$ 、好ましくは $2 \sim 3$ 、

および

Q は、 $2 \sim 18$ 個、好ましくは $6 \sim 10$ 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素ラジカル、 $4 \sim 15$ 個、好ましくは $6 \sim 13$ 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素ラジカル、または $8 \sim 15$ 個、好ましくは $8 \sim 13$ 個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素ラジカルである〕。

40

【0041】

ここで懸念されるのは、例えば、欧州特許出願公開第 0007502 A 号、7 ~ 8 ページに記載されているようなポリイソシアネートである。一般に、容易に工業的に入手可能なポリイソシアネート、例えば 2, 4-および 2, 6-トリレンジイソシアネートならびにこれらの異性体の任意の所望の混合物(「TDI」)、アニリン-ホルムアルデヒド縮合およびそれに続くホスゲン化によって調製されるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「粗製MDI」)、ならびにカルボジイミド基、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、またはピウレット基を含有するポリイソシアネート(

50

「変性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または4,4'-および/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから誘導されるそれらの変性ポリイソシアネートが特に好ましい。成分Bとして好ましくは、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およびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環式MDI」)からなる群から選択される少なくとも1つの化合物が使用される。

【0042】

成分Bとして非常に特に好ましく使用されるのは、次からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物である。

a) 45重量%~90重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 10重量%~55重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 0重量%~45重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン。

【0043】

代替的に非常に特に好ましい実施態様において成分Bとして使用されるのは、次からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物である。

a) 35重量%~45重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 1重量%~5重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 50重量%~64重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン。

【0044】

ポリウレタンフォームを製造する方法の性能

反応成分は、多く場合機械的手段によって、例えば欧州特許出願公開第355000A号に記載されているものを用いて、それ自体知られている一段階法、プレポリマー法、またはセミプレポリマー法によって反応する。本発明に従ってやはり好適な加工装置の詳細は、Vieweg and Hoechtlen編、Carl-Hanser-Verlag、ミュンヘン、1993年、Kunststoff-Handbuch、第VII巻、例えば、139~265ページに記載されている。

【0045】

PURフォームは成型フォームとしてもスラブ材フォームとしても製造することができる。

【0046】

成型フォームは、熱硬化または常温硬化(cold curing)によって製造することができる。

【0047】

したがって本発明は、ポリウレタンフォームを製造する方法を提供し、この方法によって製造されたポリウレタンフォームを提供し、成型品またはスラブ材を製造するための前記フォームの使用を提供し、かつ成型品/スラブ材自体を提供する。

【0048】

本発明に従って得られるポリウレタンフォームは、例えば家具クッション材、布地の挿入物(textile inserts)、マットレス、自動車の座席、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジ、および構造要素、さらには座席および計器パネルのトリムに使用され、70~

10

20

30

40

50

130、好ましくは80から120の指数を有し、密度は4～600kg/m³、好ましくは60～120kg/m³（軟質フォーム）または好ましくは15～55kg/m³（半軟質フォーム）である。

【0049】

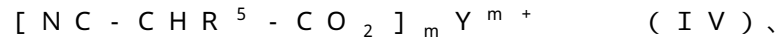
指数（イソシアネート指数）は、化学量論的な、すなわち計算されたイソシアネート基（NCO）量に対する実際に使用されたイソシアネート量のパーセンテージ比を示す。

$$\text{指数} = [(\text{使用イソシアネート量}) : (\text{計算イソシアネート量})] \cdot 100$$

（V I）

【0050】

第1の実施態様では、本発明は、以下からなる群より選択される1つ以上の化合物の存在下でイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物をジ-および/またはポリイソシアネートと反応させることによってポリウレタンを製造する方法に関する：



〔式中、

- XはNR⁶R⁷、OR⁸、CONR⁹R¹⁰、またはCOOR¹¹を表し、

- R¹～R¹²はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよいC₁～C₈アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、

- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ

- mは1または2を表す〕。

【0051】

第2の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、ポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 15～<260mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 任意で、260～<4000mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 水および/または物理的発泡剤、

A4 任意で、

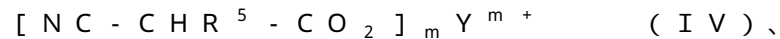
a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および/または難燃剤、

などの補助物質および添加物質、

A5



〔式中、

- XはNR⁶R⁷、OR⁸、CONR⁹R¹⁰、またはCOOR¹¹を表し、

- R¹～R¹²はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよいC₁～C₈アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、

- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ

- mは1または2を表す〕

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ-および/またはポリイソシアネート。

【0052】

本発明の第3の実施態様では、本発明は、1kgのイソシアネート反応性水素原子を

含有する化合物ならびにジ - および / またはポリイソシアネートに対する化合物 (I) ~ (I V) の使用量は、 1 ~ 1 0 0 g 、好ましくは 5 ~ 5 0 g (請求項 1) 、 1 k g の成分 A 1 および B に対する成分 A 5 の使用量は 1 ~ 1 0 0 g 、好ましくは 5 ~ 5 0 g (請求項 2) である、実施態様 1 または 2 による方法に関する。

【 0 0 5 3 】

本発明の第 4 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 2 または 3 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A 1 7 5 ~ 9 9 . 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の 1 5 ~ < 2 6 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 による O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 0 ~ 1 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の 2 6 0 ~ < 4 0 0 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 による O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 3 0 . 5 ~ 2 4 . 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0 . 5 ~ 1 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 k g の成分 A 1 および B 当たり 1 ~ 1 0 0 g 、好ましくは 1 k g の成分 A 1 および B 当たり 5 ~ 5 0 g の、



[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 1 0 0 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【 0 0 5 4 】

本発明の第 5 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 2 または 3 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A 1 2 5 ~ 4 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 1 5 ~ < 2 6 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 による O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 2 0 ~ 7 4 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 2 6 0 ~ < 4 0 0 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 による O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 3 0 . 5 ~ 2 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0 . 5 ~ 1 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および/または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 k g の成分 A 1 および B あたり 1 ~ 1 0 0 g、好ましくは 1 k g の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) あたり 5 ~ 5 0 g の、



10

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリーール基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 1 0 0 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている。

20

【 0 0 5 5 】

本発明の第 6 の実施態様では、本発明は、ポリウレタン組成物における、またはポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法における、そこから生じるポリウレタン / ポリウレタンフォームのホルムアルデヒド放出を減少させるための以下からなる群より選択される 1 つ以上の化合物の使用に関する。



30

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリーール基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]。

【 0 0 5 6 】

本発明の第 7 の実施態様では、本発明は、化合物 (I) ~ (IV) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ がそれぞれ互いに独立して、H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表す実施態様 1 ~ 6 による方法または使用に関する。

【 0 0 5 7 】

本発明の第 8 の実施態様では、本発明は、 R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 が互いに独立して H を表す請求項 7 に記載の方法または使用に関する。

40

【 0 0 5 8 】

本発明の第 9 の実施態様では、本発明は、イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物 (成分 A 1) として、少なくとも 2 つの水酸基含有ポリエーテルが、任意で少なくとも 2 つの水酸基含有ポリエステルと混ぜて使用される実施態様 1 ~ 5、7、または 8 のいずれかによる方法に関する。

【 0 0 5 9 】

本発明の第 1 0 の実施態様では、本発明は、イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物からなる成分 (成分 A 1) が、少なくとも 3 0 重量 % の、スターター、プロピレン

50

オキシドおよびエチレンオキシドおよびエチレンオキシドからなるエンドブロックからなる少なくとも1つのポリオキシアルキレン共重合体を含み、EOからなる前記エンドブロックの合計重量が、すべてのポリオキシアルキレン共重合体の合計重量に対して、平均で3～20重量%、好ましくは5～15重量%、特に好ましくは6～10重量%である実施態様1～5、7～9のいずれかによる方法に関する。

【0060】

本発明の第11の実施態様では、本発明は、ジ-および/またはポリイソシアネート成分(成分B)として、次からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される実施態様1～5または7～10のいずれかによる方法に関する。

a) 45重量%～90重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 10重量%～55重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 0重量%～45重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン。

【0061】

本発明の第12の実施態様では、本発明は、ジ-および/またはポリイソシアネート成分(成分B)として、以下からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される実施態様1～5または7～10のいずれかによる方法に関する。

a) 35重量%～45重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 1重量%～5重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 50重量%～64重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン。

【0062】

本発明の第13の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様4、9、または10によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 75～99.0重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の、20～150mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 0～10重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の、260～<4000mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5～24.5重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の水および/または物理的発泡剤、

A4 0.5～10重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の、

a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および/または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5 1kgの成分A1およびB(A1とBの和)当たり5～50gの、

$\text{NC}-\text{CHR}^1-\text{CONR}^{12}-\text{X}$ (I)、

$\text{NC}-\text{CHR}^2-\text{CONR}^3-\text{アリール}$ (II)、

$\text{NC}-\text{CHR}^4-\text{CO}_2\text{H}$ (III)、

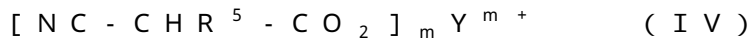
10

20

30

40

50



〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ
- mは1または2を表す〕

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分A1 + A2 + A3 + A4の重量部の総和が合計で100になるように、成分A1 ~ A4の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【0063】

本発明の第14の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様4、9、または10によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 75 ~ 99.0重量部（成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する）の、20 ~ 150mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 0 ~ 10重量部（成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する）の、260 ~ < 4000mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 24.5重量部（成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する）の水および/または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10重量部（成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する）の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および/または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5 1kgの成分A1およびB（A1とBの和）当たり5 ~ 50gの、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (II)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$ (IV)

〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、Hまたは $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ
- mは1または2を表す〕

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分A1 + A2 + A3 + A4の重量部の総和が合計で100になるように、成分A1 ~ A4の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【0064】

本発明の第15の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様4、9、または10によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 75 ~ 99.0重量部（成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する）の、20 ~ 150mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 0 ~ 10重量部（成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する）の、260 ~ < 4

0 0 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 による O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 3 0 . 5 ~ 2 4 . 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0 . 5 ~ 1 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 k g の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 5 0 g の、

- N C - C H R ¹ - C O N R ^{1 2} - X (I)、
- N C - C H R ² - C O N R ³ - アリール (I I)、
- N C - C H R ⁴ - C O ₂ H (I I I)、
- [N C - C H R ⁵ - C O ₂] _m Y ^{m +} (I V)

[式中、

- X は N R ⁶ R ⁷、O R ⁸、C O N R ⁹ R ^{1 0}、または C O O R ^{1 1} を表し、
- R ¹、R ²、R ⁴、および R ⁵ はそれぞれ互いに独立して H を表し、R ³ および R ⁶ ~ R ^{1 2} はそれぞれ互いに独立して H または C ₁ - C ₆ アルキル基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 1 0 0 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【 0 0 6 5 】

本発明の第 1 6 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 4、9、または 1 0 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A 1 7 5 ~ 9 9 . 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 2 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 による O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 0 ~ 1 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 2 6 0 ~ < 4 0 0 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 による O H 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 3 0 . 5 ~ 2 4 . 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0 . 5 ~ 1 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 k g の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 5 0 g の、

- N C - C H R ¹ - C O N R ^{1 2} - X (I)、
- N C - C H R ² - C O N R ³ - アリール (I I)、
- N C - C H R ⁴ - C O ₂ H (I I I)、
- [N C - C H R ⁵ - C O ₂] _m Y ^{m +} (I V)

[式中、

- X は N R ⁶ R ⁷、O R ⁸、C O N R ⁹ R ^{1 0}、または C O O R ^{1 1} を表し、
- R ¹ ~ R ^{1 2} はそれぞれ互いに独立して、H または C ₁ - C ₆ アルキル基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ

10

20

30

40

50

- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 100 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化され、成分 B として、

a) 45 重量% ~ 90 重量% の 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 10 重量% ~ 55 重量% の 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよび / または 2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 0 重量% ~ 45 重量% のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (「多環 MDI」)、および / または 2, 2' - 、 2, 4' - 、 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および / もしくは pMDI をベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン

からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0066】

本発明の第 17 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 4、9、または 10 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 75 ~ 99.0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、20 ~ 150 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 0 ~ 10 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 24.5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5 1 kg の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 50 g の、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (II)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$ (IV)

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、

- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ

- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 100 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化され、成分 B として、

a) 35 重量% ~ 45 重量% の 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 1 重量% ~ 5 重量% の 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよび / または 2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 50 重量% ~ 64 重量% のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (「多

10

20

30

40

50

環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミンからなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0067】

本発明の第18の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様4、9、または10によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 75~99.0重量部(成分A1~A4の重量部の総和に対する)の、20~150mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 0~10重量部(成分A1~A4の重量部の総和に対する)の、260~<4000mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5~24.5重量部(成分A1~A4の重量部の総和に対する)の水および/または物理的発泡剤、

A4 0.5~10重量部(成分A1~A4の重量部の総和に対する)の、

a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および/または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5 1kgの成分A1およびB(A1とBの和)当たり5~50gの、

$\text{NC}-\text{CHR}^1-\text{CONR}^{12}-\text{X}$ (I)、

$\text{NC}-\text{CHR}^2-\text{CONR}^3-\text{アリール}$ (II)、

$\text{NC}-\text{CHR}^4-\text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC}-\text{CHR}^5-\text{CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$ (IV)

[式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 はそれぞれ互いに独立してHを表し、 R^3 および $\text{R}^6\sim\text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立してHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基を表し、

- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ

- mは1または2を表す]

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ-またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分A1+A2+A3+A4の重量部の総和が合計で100になるように、成分A1~A4の報告されているすべての重量部は正規化され、成分Bとして、

a) 45重量%~90重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 10重量%~55重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 0重量%~45重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミンからなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0068】

本発明の第19の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様4、9、または10によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 75~99.0重量部(成分A1~A4の重量部の総和に対する)の、20~

150 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 0 ~ 10 重量部 (成分 A1 ~ A4 の重量部の総和に対する) の、260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 24.5 重量部 (成分 A1 ~ A4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10 重量部 (成分 A1 ~ A4 の重量部の総和に対する) の、

a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5 1 kg の成分 A1 および B (A1 と B の和) 当たり 5 ~ 50 g の、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (II)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$ (IV)

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 はそれぞれ互いに独立して H を表し、 R^3 および $\text{R}^6 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、

- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ

- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A1 + A2 + A3 + A4 の重量部の総和が合計で 100 になるように、成分 A1 ~ A4 の報告されているすべての重量部は正規化され、成分 B として、

a) 35 重量% ~ 45 重量% の 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 1 重量% ~ 5 重量% の 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよび / または 2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 50 重量% ~ 64 重量% のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (「多環 MDI」)、および / または 2, 2' -、2, 4' -、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および / もしくは pMDI をベースとするカルボジミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン

からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0069】

本発明の第 20 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 5、9、または 10 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 25 ~ 45 重量部 (成分 A1 ~ A4 の重量部の総和に対する) の、20 ~ 150 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 20 ~ 74 重量部 (成分 A1 ~ A4 の重量部の総和に対する) の、260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 25 重量部 (成分 A1 ~ A4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10 重量部 (成分 A1 ~ A4 の重量部の総和に対する) の、

a) 触媒、

10

20

30

40

50

- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 k g の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 5 0 g の、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (I I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (I I I)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$ (I V)

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して、H、置換されていてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、

- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ

- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 1 0 0 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【 0 0 7 0 】

本発明の第 2 1 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 5、9、または 1 0 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A 1 2 5 ~ 4 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 2 0 ~ 1 5 0 m g KOH / g の DIN 5 3 2 4 0 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 2 0 ~ 7 4 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、 2 6 0 ~ < 4 0 0 0 m g KOH / g の DIN 5 3 2 4 0 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 3 0 . 5 ~ 2 5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0 . 5 ~ 1 0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 k g の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 5 0 g の、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (I I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (I I I)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$ (I V)

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して H を表し、またはそれぞれ互いに独立して H もしくは $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、

- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ

- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 1 0 0 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【 0 0 7 1 】

本発明の第 2 2 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 5、9、または 10 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A 1 25 ~ 45 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、20 ~ 150 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 20 ~ 74 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 3 0.5 ~ 2.5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0.5 ~ 1.0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 kg の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 50 g の、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (II)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^m +$ (IV)

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 はそれぞれ互いに独立して H を表し、 R^3 および $\text{R}^6 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、
- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ
- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 100 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化されている。

【 0 0 7 2 】

本発明の第 2 3 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 5、9、または 10 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A 1 25 ~ 45 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、20 ~ 150 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A 2 20 ~ 74 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

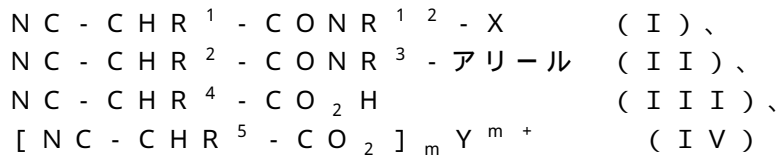
A 3 0.5 ~ 2.5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A 4 0.5 ~ 1.0 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A 5 1 kg の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 50 g の、



〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立してHを表し、またはそれぞれ互いに独立してHもしくは $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ
- mは1または2を表す]

10

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

Bジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分A1 + A2 + A3 + A4の重量部の総和が合計で100になるように、成分A1 ~ A4の報告されているすべての重量部は正規化され、成分Bとして、

a) 45重量% ~ 90重量%の4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 10重量% ~ 55重量%の2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 0重量% ~ 45重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2, 2'-、2, 4'-、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン

20

からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0073】

本発明の第24の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様5、9、または10によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 25 ~ 45重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、20 ~ 150mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

30

A2 20 ~ 74重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、260 ~ < 4000mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 25重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の水および/または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10重量部(成分A1 ~ A4の重量部の総和に対する)の、

- a) 触媒、
- b) 界面活性添加物質、
- c) 顔料および/または難燃剤

などの補助物質および添加物質

40

A5 1kgの成分A1およびB(A1とBの和)当たり5 ~ 50gの、



〔式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、
- $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立してHを表し、またはそれぞれ互いに独立してHもしくは $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、
- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ

50

- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 100 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化され、成分 B として、

a) 35 重量% ~ 45 重量% の 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 1 重量% ~ 5 重量% の 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよび / または 2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 50 重量% ~ 64 重量% のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (「多環 MDI」)、および / または 2, 2' - 、 2, 4' - 、 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および / もしくは pMDI をベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン

からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0074】

本発明の第 25 の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様 5、9、または 10 によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 25 ~ 45 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、20 ~ 150 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 20 ~ 74 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、260 ~ < 4000 mg KOH / g の DIN 53240 による OH 価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5 ~ 2.5 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の水および / または物理的発泡剤、

A4 0.5 ~ 10 重量部 (成分 A 1 ~ A 4 の重量部の総和に対する) の、

a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および / または難燃剤

などの補助物質および添加物質、

A5 1 kg の成分 A 1 および B (A 1 と B の和) 当たり 5 ~ 50 g の、

$\text{NC} - \text{CHR}^1 - \text{CONR}^{12} - \text{X}$ (I)、

$\text{NC} - \text{CHR}^2 - \text{CONR}^3 - \text{アリール}$ (II)、

$\text{NC} - \text{CHR}^4 - \text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC} - \text{CHR}^5 - \text{CO}_2]_m \text{Y}^m +$ (IV)

[式中、

- X は NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 はそれぞれ互いに独立して H を表し、 R^3 および $\text{R}^6 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立して H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基を表し、

- Y は一価または二価のカチオンを表し、かつ

- m は 1 または 2 を表す]

からなる群より選択される 1 つ以上の化合物、ならびに

B ジ - またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分 A 1 + A 2 + A 3 + A 4 の重量部の総和が合計で 100 になるように、成分 A 1 ~ A 4 の報告されているすべての重量部は正規化され、成分 B として、

a) 45 重量% ~ 90 重量% の 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 10 重量% ~ 55 重量% の 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよび / または 2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 0重量%～45重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミンからなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0075】

本発明の第26の実施態様では、本発明は、以下を互いに反応させること含んでなる、実施態様5、9、または10によるポリウレタン、好ましくはポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

A1 25～45重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の、20～150mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A2 20～74重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の、260～<4000mg KOH/gのDIN53240によるOH価を有するイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物、

A3 0.5～25重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の水および/または物理的発泡剤、

A4 0.5～10重量部(成分A1～A4の重量部の総和に対する)の、

a) 触媒、

b) 界面活性添加物質、

c) 顔料および/または難燃剤

などの補助物質および添加物質

A5 1kgの成分A1およびB(A1とBの和)当たり5～50gの、

$\text{NC}-\text{CHR}^1-\text{CONR}^{12}-\text{X}$ (I)、

$\text{NC}-\text{CHR}^2-\text{CONR}^3-\text{アリール}$ (II)、

$\text{NC}-\text{CHR}^4-\text{CO}_2\text{H}$ (III)、

$[\text{NC}-\text{CHR}^5-\text{CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$ (IV)

[式中、

- Xは NR^6R^7 、 OR^8 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、または COOR^{11} を表し、

- R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 はそれぞれ互いに独立してHを表し、 R^3 および $\text{R}^6\sim\text{R}^{12}$ はそれぞれ互いに独立してHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基を表し、

- Yは一価または二価のカチオンを表し、かつ

- mは1または2を表す]

からなる群より選択される1つ以上の化合物、ならびに

B ジ-またはポリイソシアネート。

ここで、組成物中の成分A1+A2+A3+A4の重量部の総和が合計で100になるように、成分A1～A4の報告されているすべての重量部は正規化され、成分Bとして、

a) 35重量%～45重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

b) 1重量%～5重量%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびに

c) 50重量%～64重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(「多環MDI」)、および/または2,2'-、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをベースとする、および/もしくはpMDIをベースとするカルボジイミド、ウレトジオン、またはウレトジオンイミン

からなるジフェニルメタンジイソシアネート混合物が使用される。

【0076】

本発明の第27の実施態様では、本発明は、実施態様1～5または7～26にいずれかによる方法によって得られるポリウレタン/ポリウレタンフォームに関する。

【0077】

10

20

30

40

50

本発明の第28の実施態様では、本発明は、 $4 \sim 600 \text{ kg/m}^3$ （軟質／半軟質ポリウレタンから（from））、好ましくは $60 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ （軟質ポリウレタンフォーム）および好ましくは $15 \sim 55 \text{ kg/m}^3$ （半軟質フォーム）の密度を有する実施態様27によるポリウレタン／ポリウレタンフォームに関する。

【0078】

本発明の第29の実施態様では、本発明は、家具クッション材、テキスタイルインレイ、マットレス、自動車の座席、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジ、ヘッドライニング、ドアトリム、シートカバー、または構成要素を製造するための実施態様27または28によるポリウレタン／ポリウレタンフォームに関する。

【実施例】

10

【0079】

試験方法

DIN EN ISO 3386 - 1に従ってフォームの膨張方向（expansion direction）で、フォームの圧縮強さ、ダンピング、および見かけ密度を決定した。試験片は体積が $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ であった。2 kPaの予荷重が確立された。前進速度は50 mm / 分であった。

【0080】

ヒドロキシル価はDIN 53240に従って測定した。

【0081】

連続気泡含有量はAccupyc 1330ガス置換ピクノメーターで測定した。

20

【0082】

報告されているガラス転移点は、DIN EN ISO 6721 - 2 B（ねじり振り子法）によるtan δの最大値である。

【0083】

アルデヒド放出の測定

VDA 275は、Verband der Automobilindustrie（VDA）組織の標準化された試験方法である。出願日現在のバージョンがここで使用されている。

a) 測定方法1（VDA 275によるボトル法）

容量1リットルのガラスボトルに50ミリリットルの水を入れる。 $40 \times 10 \times 2 \text{ cm}^3$ の寸法を有するフォームシートは、フォームがボトルの底で水溶液と接触しないように蓋から自由に吊り下げて固定される。ボトルを閉じて再循環空気乾燥キャビネットに60で3時間保存する。ボトルを室温に冷やし、フォームを取り出す。水溶液のアリコート、3 mMリン酸酸性化アセトニトリル中の0.3 mmol / リットルのジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）の溶液と反応させる。水溶液の組成は、以下に記載されるアルデヒドのヒドラゾンについてのLC-MS / MSによって分析される。各フォーム品質について3本のボトルを分析する。各試験実行に対して、フォームのないさらなる3本のボトルを同時分析する。測定値から平均基準値を引く。フォーム1キログラム当たりのそれぞれのアルデヒドの放出はこれに基づいて推定される。これはフォームのkg当たりのアルデヒドのmgで報告されている。

30

40

b) 測定方法2（改変ボトル法）

容量1リットルのガラスボトルに、25ミリリットルの水と、3ミリモルのリン酸酸性化アセトニトリル中の0.3ミリモル / リットルのジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）の25ミリリットルの溶液を入れる。DNPHの含有量はボトル当たり7.5 μmolである。 $40 \times 10 \times 4 \text{ cm}^3$ の寸法を有するフォームシートは、フォームがボトルの底で水溶液と接触しないように蓋から自由に吊り下げて固定される。ボトルを閉じて再循環空気乾燥キャビネットに65で3時間保存する。ボトルを室温に冷やし、フォームを取り出し、水溶液の組成をLC / MS - MSによって下記のアルデヒドのヒドラゾンについて分析する。各フォーム品質について3本のボトルを分析する。各試験実行に対して、フォームのないさらなる3本のボトルを同時分析する。測定値から平均基準値を引く。フォ

50

ーム1キログラム当たりのそれぞれのアルデヒドの放出はこれに基づいて推定される。これはフォームのkg当たりのアルデヒドのmgで報告されている。

【0084】

試験の説明

ポリウレタンフォームの製造は、ポリオール配合物Aとイソシアネート成分Bとを混合することによって行われる。

【0085】

報告されているOH価は、出願日現在のバージョンのDIN53240に従って得られる。

【0086】

試験シリーズ1：例えば吸音用の軟質フォームの成型

原材料の説明

A1-1：4.8kg/molのモル重量、35mg KOH/gのOH価、および<50重量%のエチレンオキシドの含有量を有するグリセロール開始ポリアルキレンオキシドと、4kg/molのモル重量および28mg KOH/gのOH価を有するプロピレングリコール開始ポリアルキレンオキシドとの、重量比が55：45のポリエーテル混合物

A2-1：トリエタノールアミン

A3-1：水

A4-1：Isopur N 黒色ペースト、から(from)市販

A4-2：Tegostab B8734 LF2 フォーム安定剤、Evonik Nutrition & Care, Essenから市販

A4-3：気泡開放剤(cell-opener)として使用される37mg KOH/gのOH価および50重量%のエチレンオキシド含有量を有するグリセロール開始ポリアルキレンオキシド

A4-4：Jeffcat (登録商標) DPA (Huntsmanから市販)とDabco (登録商標) NE300 (Air Productsから市販)との、(重量による)比が6：1の触媒混合物

A5-1：DEG (ジエチレングリコール) 中のシアノ酢酸67%

B-1：1.24kg/lの密度、323g/kgのイソシアネート含有量、および0.05Pa・sの粘度を有するMDI異性体と同族体の混合物。4,4'-MDIの含有量は55重量%である。2,2'-MDI、2,4'-MDI、および4,4'-MDIの合計は70重量%である。

【0087】

【表1】

ポリオール配合物A

	比較	本発明
	90V	90A
ポリエーテル混合物(A1-1)	91.7	87.8
気泡開放剤(A4-3)	1.5	1.5
色ペースト(A4-1)	0.2	0.2
整泡剤(A4-2)	0.8	0.7
架橋剤(A2-1)	0.6	0.6
発泡剤(A3-1)	3.8	3.7
触媒(A4-4)	1.4	2.6
DEG中の67%シアノ酢酸(A5-1)	—	2.9

【0088】

フォームの製造

イソシアネート基のイソシアネート反応性基に対する比に100を乗じたものが、指数

として記載されている。以下の試験は常に同じ指数を用いて製造されたフォームを比較する。2つの試験シリーズにおいて、100未満の指数（過剰のイソシアネート反応性基）および100を超える指数が確立された。

【0089】

【表2】

指数90	ポリオール成分使用 量 グラム	イソシアネ ート使用量 グラム	イソシアネ ート使用量 グラム	
フォーム90V	100	59		
フォーム90A	100		61	10

【0090】

【表3】

指数105	ポリオール成分 使用量 グラム	イソシアネ ート使用量 グラム	イソシアネ ート使用量 グラム	
フォーム105V	100	69		
フォーム105A	100		71	20

【0091】

フォームを製造するために、必要量のポリオールを最初にシートメタル底部を有する厚紙ビーカー（容量：約850ml）に入れ、標準的な攪拌ディスク（ $d = 64\text{ mm}$ ）を取り付けた攪拌手段（Pendraulik）を用いて4200rpmで45秒間空気を充填した。

【0092】

イソシアネート/イソシアネート混合物/プレポリマーを好適なビーカーに量り取り、再び空にする（流出時間：3秒）。まだ湿った内壁を有するこのビーカーの風袋を測り、報告されているイソシアネート量で再充填する。イソシアネートをポリオール配合物に添加する（流出時間：3秒）。混合物を、攪拌手段（Pendraulik）を用いて5秒間激しく混合する。混合の開始時にストップウォッチを開始し、そこから特徴的な反応時間を読み取る。約93gの反応混合物を、 1.6 dm^3 の体積および23の温度を有するテフロンフィルム裏打ちアルミニウムの箱型に注ぐ。その型を閉じてロックする。6分後、型のロックを解除し、減圧し、型の蓋が成型によって上げられた高さ[mm]によって型の圧力を定性的に評価する。離型されたフォームクッションを、反応の完全性および外被と細孔構造について定性的に評価する。

【0093】

反応速度はビーカーに残った反応混合物を用いて決定する。

【0094】

混合物の膨張が観察できたとき、クリームタイムが達成されている。

【0095】

木のへらで軽くたたくことによって、上昇するフォームの表面からひも（string）を引くことができたとき、ファイバertimeが達成されている。代替的に、塊がスパチュラ上に形成する。

【0096】

フォームが最終的に膨張しなくなったとき、ライズタイムが達成されている。ここで、いくつかの系は再び上昇する前にいくらかたるむ傾向があるということが留意されるべきである。

【0097】

10

20

30

40

【表 4】

反応速度論		90V	90A	105V
		比較	本発明	比較
クリームタイム	秒	10	8	10
ファイバertime	秒	50	55	52
ライズタイム	秒	69	80	80

【0098】

フォームの調整

製造後、フォームはすべて、20～23 のドラフトチャンバーに7日間保存した。

10

【0099】

一部のフォームはアルミホイルで包装し、アルデヒド放出を測定する前に90 の循環空気乾燥キャビネットに保存した。これらのフォームは「エージングを経た (aged)」と記す。

【0100】

フォームの機械的特性評価

圧縮強さは発泡方向に平行な40%圧縮で測定した。2kPaの予荷重が確立された。前進速度は50mm/分であった。

【0101】

【表 5】

20

見かけの密度	90V	105V	90A	
	比較	比較	本発明	
エージング前	49	50	48	Kg/m ³
110℃で7日後	49	50	49	Kg/m ³

【0102】

【表 6】

40%圧縮での圧縮強さ	90V	105V	90A	
	比較	比較	本発明	
エージング前	8.4	11.7	8.7	kPa
110℃で7日後	8.2	11.7	8.6	kPa

30

【0103】

【表 7】

40%圧縮でのダンピング	90V	105V	90A	
	比較	比較	本発明	
エージング前	0.42	0.47	0.38	
110℃で7日後	0.41	0.47	0.39	

【0104】

40

アルデヒド放出

測定方法1 (VDA 275によるボトル法)

【表 8】

VDA 275	90V	105V	90A
	比較	比較	本発明
ホルムアルデヒド mg/kg	4.2	3.6	3.8

【0105】

指数を大きくするとアルデヒド放出が減少するというよく知られた効果が見られる。同

50

じ指数では、本発明によるフォームは中程度から著しく減少したアルデヒド放出を示す。

【0106】

試験方法2（改変ボトル法）

【0107】

【表9】

ホルムアルデヒド		90V	105V	90A
		比較	比較	本発明
エージング前	mg/kg	7.0	6.1	5.3
90℃で7日後	mg/kg	8.8	9.8	7.8

10

【0108】

改変法はホルムアルデヒドの透明度（visibility）を上げる。驚くべきことに、エージングによって、初期の好ましい（positive）、高い指数の効果が反転する。

【0109】

エージング前後のシアノ酢酸の添加はホルムアルデヒドの放出に良い効果をもたらす。

【0110】

試験シリーズ2：例えば吸音用の半硬質スラブ材フォーム

（欧州特許第1674515号からのデリミテーション（delimitation））

原材料の説明

20

（A1/A2）-1：1.8kg/molの当量および31mg KOH/gのOH価を有するグリセロール/ソルビトール共開始（co-started）ポリアルキレンオキシド、0.1kg/molの当量および560mg KOH/gのOH価を有するグリセロール開始ポリアルキレンオキシド、ならびに0.2kg/molの当量および280mg KOH/gのOH価を有するプロピレングリコール開始ポリアルキレンオキシドとの、重量比が38：50：12のポリエーテル混合物

A2-2：グリセロール

A3-1：水

A4-5：ポリエーテル-ポリジメチルシリコンフォーム安定剤

A4-6：触媒：オレイン酸とジメチルアミノプロピルアミン（1：1モル）の反応

30

生成物

A5-2：アセチルヒドラジド

A5-3：シアノアセトヒドラジド

A5-4：DHBH：ヒドラジン水和物と環状炭酸プロピレン（1：2モル）の反応

生成物

A5-5：CMPA：2-シアノ-N-メチル-N-フェニルアセトアミド

A5-6：KCA：シアノ酢酸カリウム

B-2：1.22kg/lの密度、322g/kgのイソシアネート含有量、および0.05Pa・sの粘度を有するMDI異性体と同族体の混合物。4,4'-MDIの含有量は47重量%である。2,2'-MDI、2,4'-MDI、および4,4'-MDIの合計は70%である。

40

【0111】

【表 1 0】

	ポリオール配 合物の重量%
ポリエーテル混合物 (A 1 / A 2) - 1	8 2 . 0
ポリエーテル-ポリジメチルシリコーン整泡剤 A 4 - 5	1 . 5
架橋剤 A 2 - 2	7 . 0
発泡剤 A 3 - 1	6 . 5
触媒 A 4 - 6	3 . 0

10

【 0 1 1 2 】

ポリオール配合物中の添加剤 A 5

【 0 1 1 3 】

【表 1 1】

型	90V2 比較 CH ₃ -CO-NH-NH ₂ A5-2	90V3	90C 本発明 NC-CH ₂ -CO-NH-CO-NH ₂ A5-3	90D	90V4 比較 DHBH A5-4	90V5	90E 本発明 CMPA A5-5	90F KCA A5-6
単位 g / k g	7.1	7.1	7.7	7.1	7.7	-	7.7	7.7
の含有量								
単位 mm o l / k	96	96	61	56	33	-	44	63
g の含有量								
としての添加	発泡剤中の 溶液	架橋剤中の溶 液	固体	架橋剤中の懸濁 液	液体		固体	発泡剤中の 溶液

10

20

30

40

含有量は重量％で表示されている。D H B Hはヒドラジン水和物と環状炭酸プロピレン（1：2モル）の反応生成物であり、K C Aはシアノ酢酸カリウム $K^+ [NC-CH_2-CO_2]^-$ である。C M P Aは2-シアノ-N-メチル-N-フェニルアセトアミド $NC-CH_2-CO-N(CH_3)(C_6H_5)$ である。

【0115】

フォームはすべて、90の指数で製造されている。

【0116】

フォームの機械的特性評価

【表12】

		90V2 比較	90V3	90B 本発明	90C	90V4 比較	90V5	90D 本発明	90E	10
密度	Kg/m ³	26	24	24	25	24	21	27	22	
ε		6.6%	6.1%	7.0%	7.4%	5.2%	5.4%	5.3%	3.2%	
モジュラス	kPa	103	91	112	122	112	94	122	79	
最大力	kPa	82	79	93	101	92	82	124		

【0117】

圧縮強さは発泡方向に平行な10%圧縮で測定した。

【0118】

本発明の実施例は、アセチルヒドラジドの使用と比較してわずかに良好な弾性で幾分高い硬度を示す。これは自動車のヘッドライニングなどのサンドイッチ部品のコアプライ（core ply）として使用するのに有利である。 20

【0119】

連続気泡含有量はAccuPyc1330ガス置換ピクノメーターで測定した。

【0120】

【表13】

	比較		本発明		比較		本発明			30
	90V2	90V3	90B	90C	90V4	90V5	90D	90E		
平均値	88%	89%	90%	92%	89%	87%	88%	90%		

【0121】

本発明の実施例は、アセチルヒドラジドの使用と比較して幾分高い連続気泡含有量を示す。これは吸音用途に使用するのに有利である。

【0122】

試験方法2（改変ボトル法）による放出量

【0123】

【表14】

		比較		本発明		比較		本発明		40
		90V2	90V3	90B	90C	90V4	90V5	90D	90E	
ホルムアルデヒド	mg/kg	3.7	3.6	0.7	0.3	4.8	4.4	2.2	1.3	
標準と比べた偏り		-16%	-18%	-84%	-93%			-50%	-70%	
ΔFA/添加剤	mmol/mol	-7	-8	-61	-73			-49	-49	

【0124】

結果は文献を裏付ける。アセチルヒドラジドは原則としてフォームからのホルムアルデ 50

ヒド放出を減らすのに適している。しかし、シアノアセチル尿素および他のシアノ酢酸誘導体は有意により効果的である。

【 0 1 2 5 】

9 0 D および 9 0 E の実験では、アセトアルデヒドの放出は 0.6 mg / kg (比較 9 0 V 5) から、それぞれ 0.5 および 0.3 mg / kg に減少した。

【 0 1 2 6 】

試験シリーズ 3 : 例えばヘッドライニング用半硬質スラブ材フォーム

(欧州特許第 2 1 3 8 5 2 0 号からのデリミテーション (delimitation))

原材料の説明

(A 1 / A 2) - 2 : 1.8 kg / mol の当量および 31 mg KOH / g の OH 価を有するグリセロール / ソルビトール共開始 (c o - s t a r t e d) ポリアルキレンオキシド、 0.1 kg / mol の当量および 560 mg KOH / g の OH 価を有するグリセロール開始ポリアルキレンオキシド、ならびに 0.2 kg / mol の当量および 280 mg KOH / g の OH 価を有するプロピレングリコール開始ポリアルキレンオキシドとの、重量比が 3 9 : 4 9 : 1 2 のポリエーテル混合物

A 2 - 2 : グリセロール

A 3 - 1 : 水

A 4 - 5 : シリコンフォーム安定剤

A 4 - 6 : オレイン酸とジメチルアミノプロピルアミン (1 : 1 モル) の反応生成物

A 5 - 3 : シアノアセトヒドラジド

A 5 - 7 : シアノアセトアミド

B 2 - 2 : 1.22 kg / リットル の密度、 322 g / kg のイソシアネート含有量、および $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度を有する MDI 異性体と同族体の混合物。4 , 4 ' - MDI の含有量は 4 7 重量 % である。2 , 2 ' - MDI 、 2 , 4 ' - MDI 、 および 4 , 4 ' - MDI の合計は 7 0 % である。

【 0 1 2 7 】

【 表 1 5 】

	ポリオール配合物の重量%
ポリエーテル混合物 (A 1 / A 2) - 2	82.75
シリコン整泡剤 A 4 - 5	0.75
架橋剤 A 2 - 2	7.00
発泡剤 A 3 - 1	6.50
触媒 A 4 - 6	3.00

【 0 1 2 8 】

シアノアセトアミドは気泡開放剤として知られている。したがって、シアノアセトアミドを含有したフォームが不安定であり、ある場合には崩壊したことは驚くべきことではない。フォーム 8 0 V 2 、 9 0 V 6 、 および 1 0 0 V 2 の場合、発泡剤含有量は 0.5 重量部増加し、1.5 重量部の J e f f c a t D P A を添加してほぼ同等の見かけ密度を得た。

【 0 1 2 9 】

添加剤 A 5 の使用量

比較試験 8 0 V 1 、 9 0 V 6 、 1 1 0 V 1 、 および 1 1 0 V 1 では、添加剤を使用しなかった。

【 0 1 3 0 】

【表 16】

	80V2	90V7	110V2	80A	90F	100A	110A
添加剤	シアノアセトアミド (比較)		A5	シアノアセトヒドラジド (本発明)			
	-7						
g/kgの フォーム	8.3	7.7	7.2	8.0	7.4	6.9	6.5
mmol/kgの フォーム	98	92	86	80	75	70	66

10

【0131】

フォームの速度論的特性評価

【表 17】

クリームタイム（秒）		指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0	
添加剤	無	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1	
		比較	3 5	2 7	2 5	4 3	
		名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2		
添加剤	シアノアセトアミド	比較	2 2	2 4	2 3		
		名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A	
添加剤	シアノアセトヒドラジド	本発明	2 2	2 5	2 5	2 8	20

20

【0132】

【表 18】

ファイバertime (秒)		指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0	
添加剤	無	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1	
		比較	1 7 0	1 7 0	1 7 5	2 1 5	
		名称	8 0 V 2		1 0 0 V 2		
添加剤	シアノアセトアミド	比較	2 9 0		2 5 5		
		名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A	30
		本発明	1 8 0	2 0 0	2 1 0	2 2 5	
添加剤	シアノアセトヒドラジド						

30

【0133】

【表 19】

ライズタイム (秒)		指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0	
添加剤	無	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1	
		比較	2 2 5	2 6 7	2 8 5	2 7 7	
		名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2		40
添加剤	シアノアセトアミド	比較	3 3 0	2 7 5	3 0 0		
		名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A	
		本発明	2 4 6	2 5 0	2 5 5	3 0 5	
添加剤	シアノアセトヒドラジド						

40

【0134】

シアノアセチルヒドラジドを添加剤として使用することを含んでなる試験は、100の指数においてフォームの崩壊という結果になる。指数が110の試験は行わなかった。

【0135】

フォームの機械的特性評価

【表 2 0】

単位 kg/m^3 のコアみかけの密度	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
エージング前	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1
添加剤 無	比較	2 5	2 8	3 2	3 2
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	3 1	3 1	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	2 6	3 0	3 0	2 9

10

単位 kg/m^3 のコアみかけの密度	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
9 0℃で7日後	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1
添加剤 無	比較	2 8	2 8	2 9	2 9
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	2 8	3 0	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	2 5	2 8	2 8	3 1

20

【0 1 3 6】

【表 2 1】

単位 MP a の圧縮弾性率	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1
添加剤 無	比較	0. 1 1	0. 1 3	0. 1 7	0. 1 7
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	0. 1 4	0. 1 4	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	0. 1 0	0. 1 4	0. 1 5	0. 1 4

30

【0 1 3 7】

【表 2 2】

単位 MP a の圧縮弾性率	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
9 0℃で7日後	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1
添加剤 無	比較	0. 1 4	0. 1 3	0. 1 6	0. 1 5
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	0. 1 2	0. 1 5	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	0. 1 0	0. 1 4	0. 1 3	0. 1 7

40

【0 1 3 8】

【表 2 3】

単位%の連続気泡含有量	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0	
AccuPyc 1330 ガス置換ピクノメーター	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1	
添加剤 無	比較	4 7	6 0	6 6	6 9	
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2		
添加剤 シアノアセトアミド	比較	8 1	8 8	崩壊		
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A	
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	6 0	5 2	4 7	4 3	10

【0 1 3 9】

【表 2 4】

単位℃のDSCによるガラス転移温度	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0	
	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1	
添加剤 無	比較	2 4 4	2 0 4	2 0 2	2 2 9	
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2		
添加剤 シアノアセトアミド	比較	1 8 7	1 7 3	崩壊		
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A	20
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明		2 4 0	2 4 7	2 2 8	

【0 1 4 0】

ホルムアルデヒド放出量（量はすべて、mg/kgのフォーム）

【表 2 5】

エージング前	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0	
試験法 1	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1	
添加剤 無	比較	1. 5	1. 1	0. 9	1. 2	30
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2		
添加剤 シアノアセトアミド	比較	0. 4	0. 3	崩壊		
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A	
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	0. 2	0. 5	0. 3	0. 2	

【0 1 4 1】

【表 2 6】

90℃で7日後	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0	40
試験法 1	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1	
添加剤 無	比較	3. 6	3. 2	3. 4	3. 2	
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	1 1 0 V 3	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	1. 6	2. 5	崩壊		
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A	
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	0. 9	0. 9	1. 3	1. 2	

【0 1 4 2】

【表 2 7】

エージング前	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
試験法 2	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1
添加剤 無	比較	4. 5	6. 1	6. 2	6. 7
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	0. 3	0. 5	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	0. 5	0. 8	0. 7	0. 6

10

【0 1 4 3】

【表 2 8】

9 0℃で7日後	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
試験法 2	名称	8 0 V 1	9 0 V 6	1 0 0 V 1	1 1 0 V 1
添加剤 無	比較	1 5. 0	1 3. 6	1 8. 0	1 3. 9
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	3. 2	3. 9	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	3. 0	3. 0	3. 0	4. 3

20

【0 1 4 4】

ホルムアルデヒド減少量（量はすべて、ホルムアルデヒドのミリモル / モルの添加剤）

【表 2 9】

エージング前、試験法 1	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	1 1	9	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	1 6	8	9	1 5

30

【0 1 4 5】

【表 3 0】

9 0℃で7日後	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
試験法 1	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	1 1 0 V 3
添加剤 シアノアセトアミド	比較	2 0	8	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	3 4	3 1	3 0	3 0

40

【0 1 4 6】

【表 3 1】

エージング前、試験法 2	指数	8 0	9 0	1 0 0	1 1 0
	名称	8 0 V 2	9 0 V 7	1 0 0 V 2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	4 3	6 1	崩壊	
	名称	8 0 A	9 0 F	1 0 0 A	1 1 0 A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	5 0	7 1	7 9	9 2

【0 1 4 7】

50

【表 3 2】

90℃で7日後	指数	80	90	100	110
試験法2	名称	80V2	90V7	100V2	
添加剤 シアノアセトアミド	比較	120	105	崩壊	
	名称	80A	90F	100A	110A
添加剤 シアノアセトヒドラジド	本発明	150	141	214	145

【0148】

10

結果は文献を裏付ける。シアノアセトアミドはホルムアルデヒドの放出を減らすのに適している。

【0149】

シアノアセチルヒドラジドがホルムアルデヒド放出を減らすのに同様に適しているだけではないことは明らかである。これは特にエージング後に当てはまる。

【0150】

シアノアセチルヒドラジドの使用によって、より広い指数範囲でフォームを製造することも可能になる。フォームはより簡単に顧客の要求に合わせられるので、これは工業的使用にとって非常に有利である。

【0151】

20

試験シリーズ4：軟質成型フォーム

(欧州特許第2138520号からのデリミテーション(delimitation))

原材料の説明

A1-2: 6.1 kg/mol のモル重量、28 mg KOH/g のOH価、および<50重量%のエチレンオキシド含有量を有するグリセロール開始ポリアルキレンオキシド

A2-3: ジエタノールアミン

A3-1: 水

Evonik Nutrition & Care、Essenから市販のTegostab (登録商標) B8734 LF2 フォーム安定剤

30

A4-3: 37 mg KOH/g のOH価および50重量%のエチレンオキシド含有量を有するグリセロール開始ポリアルキレンオキシド(気泡開放剤)

A4-7: Jeffcat (登録商標) ZR50 (Huntsmanから市販)とDabco (登録商標) NE300 (Air Productsから市販)の(重量)比が4:1の触媒混合物

A5-3: シアノアセトヒドラジド

A5-7: シアノアセトアミド

B1-3: 1.24 kg/リットルの密度、325 g/kg のイソシアネート含有量、および0.03 Pa*sの粘度を有するMDI異性体と同族体の混合物。4,4'-MDIの含有量は60重量%である。2,2'-MDI、2,4'-MDI、および4,4'-MDIの合計は83重量%である。

40

【0152】

【表 3 3】

	比較	比較	本発明	
	9 0 V 8	9 0 V 9	9 0 G	
ポリエーテル A 1 - 2	9 3 1	9 3 1	9 4 5	g / k g
気泡開放剤 A 4 - 3	1 9	1 9	1 9	g / k g
架橋剤 A 2 - 3	1 1	1 1	1 1	g / k g
発泡剤 A 3 - 1	3 3	3 3	3 3	g / k g
触媒 A 4 - 7	5	5	5	g / k g
シアノアセトアミド A 5 - 7	0	1	0	g / k g
シアノアセトヒドラジド A 5 - 3	0	0	1	g / k g

10

【 0 1 5 3 】

2 つの成分 A と B が 1 0 0 の指数を反応させた。

【 0 1 5 4 】

シアノアセトアミド A 5 - 7 およびシアノアセトヒドラジド A 5 - 3 の使用量はそれぞれ 7 . 1 および 6 . 0 m m o l / k g のフォームである。

【 0 1 5 5 】

例に記載された投入材料は、常温硬化 (cold-cure) 法における軟質成型ポリウレタンフォームの製造に慣用の加工方法で一段階過程において互いに反応させる。2 4 の温度で反応混合物を、6 0 に加熱し、予め離型剤 (P U R A E 1 4 2 9 H N V (C h e m - T r e n d)) でコーティングされた金属型 (容積 9 . 7 d m ³) に入れる。使用量は、所望の見かけ密度および型容量に応じて採用される。成型物を型から取り出し、4 分後にしぼり出した。4 時間後、成型物をアルミニウム複合フィルム中に密封した。

20

【 0 1 5 6 】

ホルムアルデヒド放出量を方法 2 に従って決定した。

【 0 1 5 7 】

【表 3 4】

	9 0 V 8	9 0 V 9	9 0 G	
	比較	比較	本発明	
ホルムアルデヒド	3 . 0	1 . 8	1 . 5	m g / k g
添加剤を含まないフォームと比較した違い	基準	1 . 2	1 . 5	m g / k g
具体的な減少	基準	5 . 6	8 . 3	m m o l / m o l

30

【 0 1 5 8 】

アセトアルデヒド放出は、添加剤なしで 0 . 6 m g / k g である。両添加剤はアセトアルデヒドの放出を 0 . 3 m g / k g の検出限界未満にまで減少させる。

【 0 1 5 9 】

ここでも、シアノアセトアミドがホルムアルデヒドの放出を減らすのに適していることが明らかである。

40

【 0 1 6 0 】

ここでも、シアナセチヒドラジドがさらにもっと効果的である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/083346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/66 C08G18/71 C08G18/30 C08G18/32 C08G18/48
C08K5/315

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

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	EP 2 138 520 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30 December 2009 (2009-12-30) cited in the application claims 1-7; compound II -----	1-15
X	WO 2015/082316 A1 (BASF SE [DE]) 11 June 2015 (2015-06-11) cited in the application claim 1; compounds A4, A5, A6 -----	1-15

☐ 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

9 March 2018

Date of mailing of the international search report

19/03/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/083346

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2138520	A2	30-12-2009	CA 2670190 A1 28-12-2009
			CN 101613447 A 30-12-2009
			DE 102008030763 A1 31-12-2009
			EP 2138520 A2 30-12-2009
			ES 2526550 T3 13-01-2015
			JP 5519963 B2 11-06-2014
			JP 2010007072 A 14-01-2010
			US 2009326089 A1 31-12-2009

WO 2015082316	A1	11-06-2015	CN 105764946 A 13-07-2016
			EP 3077436 A1 12-10-2016
			JP 2017502111 A 19-01-2017
			KR 20160098299 A 18-08-2016
			US 2016304686 A1 20-10-2016
			WO 2015082316 A1 11-06-2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/083346

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/66 C08G18/71 C08G18/30 C08G18/32 C08G18/48
C08K5/315

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C08K

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	EP 2 138 520 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30. Dezember 2009 (2009-12-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7; Verbindung II -----	1-15
X	WO 2015/082316 A1 (BASF SE [DE]) 11. Juni 2015 (2015-06-11) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Verbindungen A4, A5, A6 -----	1-15

☐ 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. März 2018

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/03/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Buestrich, Ralf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/083346

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2138520	A2	30-12-2009	CA 2670190 A1 28-12-2009
			CN 101613447 A 30-12-2009
			DE 102008030763 A1 31-12-2009
			EP 2138520 A2 30-12-2009
			ES 2526550 T3 13-01-2015
			JP 5519963 B2 11-06-2014
			JP 2010007072 A 14-01-2010
			US 2009326089 A1 31-12-2009

WO 2015082316	A1	11-06-2015	CN 105764946 A 13-07-2016
			EP 3077436 A1 12-10-2016
			JP 2017502111 A 19-01-2017
			KR 20160098299 A 18-08-2016
			US 2016304686 A1 20-10-2016
			WO 2015082316 A1 11-06-2015

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 101:00

(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, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(74)代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(72)発明者 ロルフ、アルパッハ

ドイツ連邦共和国ケルン、フーフェラントシュトラッセ、6 9

(72)発明者 ペトラ、ベナー

ドイツ連邦共和国レーパーカーゼン グルーネバルトシュトラッセ、1 4

(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

F ターム(参考) 4J034 DA01 DB03 DB04 DB05 DF01 DF02 DF03 DF11 DF12 DF16
 DF20 DF22 DF27 DG03 DG04 DG05 DG08 DG09 DG10 DG12
 DG16 DG23 DP18 DQ05 DQ16 DQ18 DQ28 DR01 HA01 HA06
 HA07 HB05 HB06 HB07 HB08 HB09 HC12 HC33 HC34 HC35
 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 JA43 KA01 KB02 KC17
 KD01 KD02 KD03 KD08 KD11 KD12 KE02 MA14 NA01 NA03
 QA01 QA02 QA03 QA05 QB01 QC01 RA03 RA12