

(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2018-536065

(P2018-536065A)

(43) 公表日 平成30年12月6日 (2018.12.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 18/40 (2006.01)	C O 8 G 18/40 O O 9	3 B O 9 6
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 18/48 O O 4	
C O 8 G 18/44 (2006.01)	C O 8 G 18/44	
C O 8 G 18/63 (2006.01)	C O 8 G 18/63	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-526186 (P2018-526186)	(71) 出願人	515266223
(86) (22) 出願日	平成28年11月17日 (2016.11.17)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
(85) 翻訳文提出日	平成30年7月11日 (2018.7.11)		ゲゼルシャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/078033		COVESTRO DEUTSCHLAN
(87) 国際公開番号	W02017/085201		D A G
(87) 国際公開日	平成29年5月26日 (2017.5.26)		ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバークー
(31) 優先権主張番号	15195288.4		ゼン、カイザー・ビルヘルム アレー、6
(32) 優先日	平成27年11月19日 (2015.11.19)		O
(33) 優先権主張国	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	100082991
			弁理士 佐藤 泰和
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルカーボネートポリオール系ポリウレタンフォーム

(57) 【要約】

本発明は、イソシアネート成分と、少なくとも1種のポリエーテルカーボネートポリオールを含んでなるイソシアネートと反応する成分との反応によりポリウレタンフォームを製造する方法であって、当該反応が尿素またはその誘導体の存在下で行われる方法に関する。さらに本発明は、本発明の方法により製造したポリウレタンフォームおよびその用途にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A 1 40 ~ 100 重量部の、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A 2 60 ~ 0 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価および 0 ~ 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、かつ、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 3 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 20 ~ 0 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価および > 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、かつ、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 4 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 40 ~ 0 重量部の 1 種以上のポリマーポリオール、PHD ポリオールおよび / または PIPA ポリオール、

A 5 成分 A 1 ~ A 4 の定義に該当しない、成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 40 ~ 0 重量部のポリオール、

B 1 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 0.05 ~ 1.5 重量部の尿素および / または尿素の誘導体、

B 2 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 0.03 ~ 1.5 重量部の成分 B 1 を除く触媒であって、この成分 B 2 中のアミン系触媒の含量が成分 B 1 に対して 50 w / w % 以下であってもよい触媒、と

C ジおよび / またはポリイソシアネート、

D 水および / または物理的噴射剤、

E 必要に応じて賦形剤および添加剤

との反応によりポリウレタンフォームを製造する方法であって、

製造が 90 ~ 120 のインデックスで実行され、

記載の成分 A 1、A 2、A 3、A 4、A 5、B 1 および B 2 の全ての重量部が、組成物中の A 1 + A 2 の重量部の合計が 100 となるように正規化され、かつ

B 2 で言及された「アミン系触媒」には尿素もその誘導体も属さない、方法。

【請求項 2】

成分 A に成分 A 3 および / または A 4 が含まれない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

成分 A が、

A 1 65 ~ 75 重量部の、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、並びに

A 2 35 ~ 25 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価および 0 ~ 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、かつ、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール

を含んでなる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

成分 A 1 が、1 種以上の H 官能性スター分子の存在下での、二酸化炭素と 1 種以上のアルキレンオキシドとの共重合によって得られるポリエーテルカーボネートポリオールを含んでなり、該ポリエーテルカーボネートポリオールが好ましくは 15 ~ 25 w / w % の CO₂ 含量を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

成分 A が、

A 1 65 ~ 75 重量部の、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、並びに

A 2 35 ~ 25 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価および 0 ~ 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、かつ、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 3 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 20 ~ 2 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価および > 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、かつ、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール

を含んでなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

成分 A が、

A 1 65 ~ 75 重量部の、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、並びに

A 2 35 ~ 25 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN 53240 に従った水酸基価および 0 ~ 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、かつ、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 4 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 20 ~ 2 重量部の、1 種以上のポリマーポリオール、PHD ポリオールおよび / または PIPA ポリオール

を含んでなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

成分 B 1 を、成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して、0.1 ~ 0.5 重量部、好ましくは 0.25 ~ 0.35 重量部の量で使用する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

尿素のみを成分 B 1 中で使用する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

2, 4 - および / または 2, 6 - TDI を成分 C 中でイソシアネート成分として使用する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法により得ることができる、ポリウレタンフォーム。

【請求項 11】

軟質ポリウレタンフォームである、請求項 10 に記載のポリウレタンフォーム。

【請求項 12】

家具のクッション、繊維インサート (textile insert)、マットレス、自動車用シート、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジ、例えば、ルーフライナー、ドアトリムパネル、シートカバーおよび構造要素などの自動車部品で使用するためのフォームシートを製造するための、請求項 10 または 11 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】

本発明は、イソシアネート成分と、少なくとも 1 種のポリエーテルカーボネートポリオールを含んでなるイソシアネートと反応する成分との反応によりポリウレタンフォーム、好ましくは軟質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、当該反応が尿素またはその誘導体の存在下で行われる方法に関する。さらに本発明は、本発明の方法により製造したポリウレタンフォームおよびその用途にも関する。

【背景技術】

【0002】

環境に優しいという点に照準をあてた製造プロセスという背景から、一般に CO₂ 系出発物質を、例えば、比較的によくの量でのポリエーテルカーボネートポリオールという形

10

20

30

40

50

で使用することが望ましい。

【0003】

ポリエーテルカーボネートポリオールおよびイソシアネートに基づくポリウレタンフォームの製造は公知である（例えば、国際公開第2012/130760A1号、欧州特許出願第0222453号）。典型的には、触媒としてアミン系触媒が使用される。しかし、これらの種のアミン系触媒を使用した場合、発泡が起こると使用しているポリエーテルカーボネートポリオール中に再分離反応が起こり、他の物質への環式プロピレンカーボネートの放出が引き起こされる。これによりフォーム中のCO₂含量が減少する一方、他方では望ましくない放出が引き起こされる。

【発明の概要】

10

【0004】

このため、本発明は、環式プロピレンカーボネートの放出を可能な限り減少させる、ポリウレタンフォームの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

驚くべきことに、この目的は、イソシアネート成分Bと少なくとも1種のポリエーテルカーボネートポリオールを含んでなるイソシアネート反応性成分Aとの反応が尿素またはその誘導体の存在下で行われ、かつアミン系触媒の含量が少なく保たれるポリウレタンフォームの製造方法により達成された。

【0006】

このため、本発明の主題は、

20

A1 40～100重量部の、20mg KOH/g～120mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 60～0重量部の、20mg KOH/g～250mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および0～60w/w%のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

A3 成分A1およびA2の合計重量部に対して20～0重量部の、20mg KOH/g～250mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および>60w/w%のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

30

A4 成分A1およびA2の合計重量部に対して40～0重量部の1種以上のポリマーポリオール、PHDポリオールおよび/またはPIPAポリオール、

A5 成分A1～A4の定義に該当しない、成分A1およびA2の合計重量部に対して40～0重量部のポリオール、

B1 成分A1およびA2の合計重量部に対して0.05～1.5重量部の尿素および/または尿素の誘導体、

B2 成分A1およびA2の合計重量部に対して0.03～1.5重量部の成分B1を除く触媒であって、この成分B2中のアミン系触媒が成分B1に対して50w/w%以下であってもよい触媒、と

C ジおよび/またはポリイソシアネート、

40

D 水および/または物理的噴射剤、

E 必要に応じて賦形剤および添加剤との反応によりポリウレタンフォーム、好ましくは軟質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、

この製造が90～120のインデックスで実行され、

この記載の成分A1、A2、A3、A4、A5、B1およびB2の全ての重量部が、組成物中のA1+A2の重量部の合計が100となるように正規化される、方法である。

【0007】

尿素もその誘導体もB2で言及された「アミン系触媒」に属さない。

【0008】

成分A1～A5は、「1種以上」の引用された化合物をそれぞれ指す。成分の化合物を

50

より多く使用することは示された化合物の重量部の合計量に相当する。

【0009】

一つの実施態様(I)では、成分Aは、

A1 40 ~ 100重量部、好ましくは60 ~ 100重量部、特に好ましくは80 ~ 100重量部の、20mg KOH/g ~ 120mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 60 ~ 0重量部、好ましくは40 ~ 0重量部、特に好ましくは20 ~ 0重量部の、20mg KOH/g ~ 250mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および0 ~ 60w/w%のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

A5 成分A1 ~ A4の定義に該当しない、成分A1およびA2の合計重量部に対して40 ~ 0重量部のポリオール

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A3およびA4が含まれない。

この場合、成分A1、A2、A3およびA5の記載の範囲および好ましい範囲は、互いに自由に組み合わせることができる。

【0010】

好ましい実施態様(Ia)では、成分Aは、

A1 65 ~ 75重量部の、20mg KOH/g ~ 120mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 35 ~ 25重量部の、20mg KOH/g ~ 250mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および0 ~ 60w/w%のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A3およびA4が含まれない。

【0011】

特に好ましい実施態様(Ib)では、成分Aは、

A1 65 ~ 75重量部の、20mg KOH/g ~ 120mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および15 ~ 25w/w%のCO₂含量を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 35 ~ 25重量部の、20mg KOH/g ~ 250mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および0 ~ 60w/w%のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A3およびA4が含まれない。

【0012】

非常に特に好ましい実施態様(Ic)では、成分Aは、

A1 65 ~ 72重量部の、20mg KOH/g ~ 120mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および18 ~ 22w/w%のCO₂含量を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 32 ~ 28重量部の、20mg KOH/g ~ 250mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および0 ~ 60w/w%のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A3およびA4が含まれない。

【0013】

代替の実施態様(II)では、成分Aは、

A1 40 ~ 100重量部、好ましくは60 ~ 100重量部、特に好ましくは80 ~ 100重量部の、20mg KOH/g ~ 120mg KOH/gのDIN5

10

20

30

40

50

3 2 4 0 に従った水酸基価を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、
 A 2 6 0 ~ 0 重量部、好ましくは 4 0 ~ 0 重量部、特に好ましくは 2 0 ~ 0 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 2 5 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および 0 ~ 6 0 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 3 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 2 0 ~ 0 . 0 1 重量部、好ましくは 1 0 ~ 0 . 0 1 重量部、特に好ましくは 1 0 ~ 1 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 2 5 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および > 6 0 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

10

A 5 成分 A 1 ~ A 4 の定義に該当しない、成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 4 0 ~ 0 重量部のポリオール

を含んでなり、

好ましくは成分 A に成分 A 3 が含まれない。

この場合、成分 A 1、A 2、A 3 および A 5 の記載の範囲および好ましい範囲は、互いに自由に組み合わせることができる。

【 0 0 1 4 】

好ましい実施態様 (I I a) では、成分 A は、

A 1 6 5 ~ 7 5 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 1 2 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、および

20

A 2 3 5 ~ 2 5 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 2 5 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および 0 ~ 6 0 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 3 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 2 0 ~ 2 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 2 5 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および > 6 0 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分 A に成分 A 4 が含まれない。

30

【 0 0 1 5 】

特に好ましい実施態様 (I I b) では、成分 A は、

A 1 6 5 ~ 7 5 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 1 2 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および 1 5 ~ 2 5 w / w % の C O ₂ 含量を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A 2 3 5 ~ 2 5 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 2 5 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および 0 ~ 6 0 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 3 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 2 0 ~ 2 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 2 5 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および > 6 0 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

40

を含んでなり、

好ましくは成分 A に成分 A 4 が含まれない。

【 0 0 1 6 】

非常に特に好ましい実施態様 (I I c) では、成分 A は、

A 1 6 7 ~ 7 2 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 1 2 0 m g K O H / g の D I N 5 3 2 4 0 に従った水酸基価および 1 8 ~ 2 2 w / w % の C O ₂ 含量を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A 2 3 3 ~ 2 8 重量部の、
 2 0 m g K O H / g ~ 2 5 0 m g K O H / g の D

50

IN53240に従った水酸基価および 0 ~ 60 w/w %のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

A3 成分A1およびA2の合計重量部に対して 20 ~ 2重量部の、20 mg KOH/g ~ 250 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および > 60 w/w %のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A4が含まれない。

【0017】

一層より好ましい実施態様(II d)では、成分Aは、

A1 67 ~ 72重量部の、20 mg KOH/g ~ 120 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および 18 ~ 22 w/w %のCO₂含量を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 33 ~ 28重量部の、20 mg KOH/g ~ 250 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および 0 ~ 60 w/w %のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

A3 成分A1およびA2の合計重量部に対して 10 ~ 2重量部の、20 mg KOH/g ~ 250 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および > 60 w/w %のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A4が含まれない。

【0018】

さらに代わりの実施態様(III)では、成分Aは、

A1 40 ~ 100重量部、好ましくは 60 ~ 100重量部、特に好ましくは 80 ~ 100重量部の、20 mg KOH/g ~ 120 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 60 ~ 0重量部、好ましくは 40 ~ 0重量部、特に好ましくは 20 ~ 0重量部の、20 mg KOH/g ~ 250 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および 0 ~ 60 w/w %のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

A4 成分A1およびA2の合計重量部に対して 40 ~ 0.01重量部、好ましくは 20 ~ 0.01重量部、特に好ましくは 20 ~ 1重量部の、1種以上のポリマーポリオール、PHDポリオールおよび/またはPIPAポリオール、

A5 成分A1 ~ A4の定義に該当しない、成分A1およびA2の合計重量部に対して 40 ~ 0重量部のポリオール

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A3が含まれない。

ここでは、成分A1、A2、A3およびA5の記載の範囲および好ましい範囲は、互いに自由に組み合わせることができる。

【0019】

好ましい実施態様(III a)では、成分Aは、

A1 65 ~ 75重量部の、20 mg KOH/g ~ 120 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価を有する1種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A2 35 ~ 25重量部の、20 mg KOH/g ~ 250 mg KOH/gのDIN53240に従った水酸基価および 0 ~ 60 w/w %のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない1種以上のポリエーテルポリオール、

A4 成分A1およびA2の合計重量部に対して 20 ~ 2重量部の、1種以上のポリマーポリオール、PHDポリオールおよび/またはPIPAポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分 A に成分 A 3 が含まれない。

【0020】

特に好ましい実施態様 (I I I b) では、成分 A は、

A 1 65 ~ 75 重量部の、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g の DIN53240 に従った水酸基価および 15 ~ 25 w / w % の CO₂ 含量を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A 2 35 ~ 25 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN53240 に従った水酸基価および 0 ~ 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 4 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 20 ~ 2 重量部の、1 種以上のポリマーポリオール、PHD ポリオールおよび / または PIPA ポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分 A に成分 A 3 が含まれない。

【0021】

非常に特に好ましい実施態様 (I I I c) では、成分 A は、

A 1 67 ~ 72 重量部の、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g の DIN53240 に従った水酸基価および 18 ~ 22 w / w % の CO₂ 含量を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A 2 33 ~ 28 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN53240 に従った水酸基価および 0 ~ 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 4 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 20 ~ 2 重量部の、1 種以上のポリマーポリオール、PHD ポリオールおよび / または PIPA ポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分 A に成分 A 3 が含まれない。

【0022】

一層より好ましい実施態様 (I I I d) では、成分 A は、

A 1 67 ~ 72 重量部の、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g の DIN53240 に従った水酸基価および 18 ~ 22 w / w % の CO₂ 含量を有する 1 種以上のポリエーテルカーボネートポリオール、

A 2 33 ~ 28 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の DIN53240 に従った水酸基価および 0 ~ 60 w / w % のエチレンオキシド含量を有し、カーボネート単位を含まない 1 種以上のポリエーテルポリオール、

A 4 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 10 ~ 2 重量部の、1 種以上のポリマーポリオール、PHD ポリオールおよび / または PIPA ポリオール、

を含んでなり、

好ましくは成分 A に成分 A 3 が含まれない。

【発明の具体的説明】

【0023】

本発明による方法で使用する成分は下記でより詳細に記載する。

【0024】

成分 A 1

成分 A 1 は、1 種以上の H 官能性スター分子の存在下での、二酸化炭素と 1 種以上のアルキレンオキシドとの共重合によって得られる、1 種以上の DIN53240 に従った水酸基価 (OH 価) が、20 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g、好ましくは

20 mg KOH / g ~ 100 mg KOH / g、特に好ましくは 25 mg KOH / g ~ 90 mg KOH / g であるポリエーテルカーボネートポリオールを含んでなり、このポリエーテルカーボネートポリオールは好ましくは 15 ~ 25 w / w % の CO₂ 含量を有するものである。好ましくは、成分 A 1 は、平均官能価が 1 ~ 6、好ましくは 1 ~

10

20

30

40

50

4、特に好ましくは 2 ~ 3 である 1 種以上の H 官能性スターター分子の存在下での、 2 w / w % ~ 3 0 w / w % の二酸化炭素と 7 0 w / w % ~ 9 8 w / w % の 1 種以上のアルキレンオキシドの共重合によって得られるポリエーテルカーボネートポリオールを含んでなる。本発明の文脈内では、「H 官能性」とはアルコキシ化活性 H 原子を有する出発化合物を意味する。

【0025】

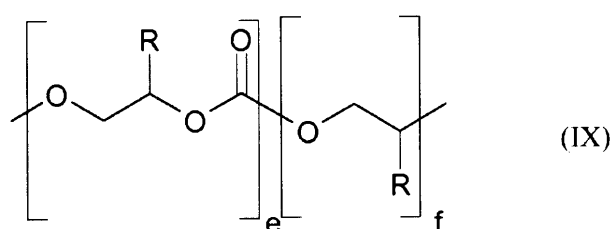
好ましくは、二酸化炭素と 1 種以上のアルキレンオキシドの共重合は、少なくとも 1 種の DMC 触媒（二重金属シアニド触媒）の存在下で行われる。

【0026】

好ましくは、本発明に従い使用するポリエーテルカーボネートポリオールは、式（IX）：

10

【化 1】



20

で模式的に示すカーボネート基の間にエーテル基を有する。式（IX）に従った模式図では、R は、各々が例えば、O、S、Si 等のヘテロ原子を含有していてもよい、アルキル、アルキルアリールまたはアリールなどの有機ラジカルを表す一方、e および f は整数を表す。式（IX）によるスキームで示されるポリエーテルカーボネートポリオールは、示される構造を有するブロックが原則的にはポリエーテルカーボネートポリオール中に再び存在し得ることを単純に意味するが、ブロックの配列、数および長さが変わり得るし、式（IX）に示されたポリエーテルカーボネートポリオールに限定されない。式（IX）に関して、これは e / f 比が好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 20、特に好ましくは 1.5 : 1 ~ 1 : 10 であることを意味する。

30

【0027】

ポリエーテルカーボネートポリオール中に組み込まれた CO₂（「二酸化炭素由来単位」；「CO₂ 含量」）の比率は、¹H NMR スペクトル中の特徴的なシグナルを評価することで決定することができる。以下の例では、1, 8 - オクタンジオールで開始した CO₂ / プロピレンオキシド / ポリエーテルカーボネートポリオール中の二酸化炭素由来単位の比率の決定を説明する。

【0028】

40

ポリエーテルカーボネートポリオールに組み込まれた CO₂ の比率およびプロピレンカーボネートのポリエーテルカーボネートポリオールに対する比は、¹H NMR（好適な装置は Bruker より入手可能：DPX 400、400 MHz、パルスプログラム zg30、遅延時間 d1 : 1.0 秒、スキャン数 64 回）によって決定することができる。各サンプルは重水素化クロロホルム中に溶解させる。¹H - NMR（TMS = 0 ppm に対して）での関連する共鳴は、以下のとおりである：

4.5 ppm で共鳴を有する環式カーボネート（副生成物として生成した）；5.1 ~ 4.8 ppm で共鳴を有するポリエーテルカーボネートポリオール中に組み込まれた二酸化炭素から得られたカーボネート；2.4 ppm で共鳴を有する未反応プロピレンオキシド（PO）；1.2 ~ 1.0 ppm で共鳴を有するポリエーテルポリオール（すなわち、

50

二酸化炭素が組み込まれていない) ; 1 . 6 ~ 1 . 5 2 p p mで共鳴を有するスターター分子 (存在する場合) として組み込まれた 1 , 8 - オクタンジオール。

【 0 0 2 9 】

反応混合物中のポリマー中に組み込まれたカーボネート (L C ') の重量比率 (w / w %) を式 (I) :

【 数 1 】

$$LC' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (I)$$

に従って算出し、N (「分母」 N) の値は、式 (I I) :

【 数 2 】

$$N = [F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2-1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6-1,52) * 146 \quad (II)$$

を用いて算出され、

式中では、以下の略語を使用した :

F (4 . 5) = 環式カーボネートの 4 . 5 p p mにおける共鳴面積 (resonance area) (1 つの H 原子に対応)

F (5 . 1 ~ 4 . 8) = ポリエーテルカーボネートポリオールの 5 . 1 ~ 4 . 8 p p mにおける共鳴面積および環式カーボネートの 1 つの H 原子。

F (2 . 4) = 遊離、未反応 P O の 2 . 4 p p mにおける共鳴面積

F (1 . 2 ~ 1 . 0) = ポリエーテルポリオールの 1 . 2 ~ 1 . 0 p p mにおける共鳴面積

F (1 . 6 ~ 1 . 5 2) = 存在する場合、 1 , 8 - オクタンジオール (スターター) の 1 . 6 ~ 1 . 5 2 p p mにおける共鳴面積。

【 0 0 3 0 】

因子 1 0 2 は、C O ₂ (モル質量 4 4 g / モル) およびプロピレンオキシド (モル質量 5 8 g / モル) のモル質量の総和から得られ、因子 5 8 は、プロピレンオキシドのモル質量から得られ、因子 1 4 6 は、使用されるスターター 1 , 8 - オクタンジオール (存在する場合) のモル質量から得られる。

【 0 0 3 1 】

反応混合物中の環式カーボネート (C C ') の重量比率 (w / w %) は式 (I I I) :

10

20

30

40

【数 3】

$$CC' = \frac{F(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (III)$$

10

[式中、N の値は式 (I I) を用いて算出される。]
を用いて算出した。

【 0 0 3 2 】

反応混合物中の組成値からのポリマー比率 (CO_2 を含まない条件下で行われる活性化工程の間に、スターターと酸化プロピレンから構築されたポリエーテルポリオール、ならびに CO_2 存在下で起こる活性化工程の間および共重合の間に、スターター、酸化プロピレンおよび二酸化炭素から構築されたポリエーテルカーボネートポリオールからなる) に基づく組成を算出するため、反応混合物 (すなわち、環式プロピレンカーボネートおよび任意の未反応プロピレンオキシド) の非ポリマー成分を計算により除いた。ポリエーテルカーボネートポリオール中のカーボネート繰り返し単位の重量比率を、因子 $F = 44 / (44 + 58)$ を用いて二酸化炭素の重量比率に換算した。ポリエーテルカーボネートポリオール中の CO_2 含量の値を、共重合および CO_2 の存在下での任意の活性化工程で形成されたポリエーテルカーボネートポリオール分子の比率に正規化する (即ち、スターター (存在する場合、1, 8 - オクタンジオール) および CO_2 非含有条件下でスターターと添加されたエポキシドとの反応から得られたポリエーテルカーボネートポリオール分子の比率はここでは考慮しなかった) 。

20

【 0 0 3 3 】

例えば、A 1 のポリエーテルカーボネートポリオールの製造は、以下を含んでなる：

() H 官能性スターター物質または少なくとも 2 つの H 官能性スターター物質の混合物を初めに充填し、任意の水および / または他の揮発性化合物を昇温および / または減圧により除去 (「乾燥」) し、ここでは、DMC 触媒を、H 官能性スターター物質または少なくとも 2 つの H 官能性スターター物質の混合物に乾燥前または後に添加し、

30

() 1 種以上のアルキレンオキシドの部分量 (活性化および共重合に使用されるアルキレンオキシドの総量に対して) を、工程 () から得られた混合物に添加して活性化を行い、ここではアルキレンオキシドの部分量のこの添加はおそらく CO_2 の存在下で起こり得、かつ、ここでは後の発熱化学反応および / または反応器内の圧力降下が原因で起こる温度ピーク (「ホットスポット」) をそれぞれ待ち、かつここでは活性化のための工程 () を繰り返し行ってもよく、

() 1 種以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素を工程 () で得られた混合物に添加し、ここでは工程 () で使用したアルキレンオキシドは工程 () で使用するアルキレンオキシドと同じでも異なってもよい。

40

【 0 0 3 4 】

概して、2 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキレンオキシド (エポキシド) を、ポリエーテルカーボネートポリオール A 1 を製造するために使用してもよい。2 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1 - ブテンオキシド、2, 3 - ブテンオキシド、2 - メチル - 1, 2 - プロペンオキシド (イソブテンオキシド)、1 - ペンテンオキシド、2, 3 - ペンテンオキシド、2 - メチル - 1, 2 - ブテンオキシド、3 - メチル - 1, 2 - ブテンオキシド、1 - ヘキセンオキシド、2, 3 - ヘキセンオキシド、3, 4 - ヘキセンオキシド、2 - メチル - 1, 2 - ペンテンオキシド、4 - メチル - 1, 2 - ペンテンオキシド、2 - エチル - 1, 2 - ブテン

50

オキシド、1-ヘブテンオキシド、1-オクテンオキシド、1-ノネンオキシド、1-デセンオキシド、1-ウンデセンオキシド、1-ドデセンオキシド、4-メチル-1,2-ペンテンオキシド、ブタジエンモノオキシド、イソブレンモノオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロヘブテンオキシド、シクロオクテンオキシド、スチレンオキシド、メチルスチレンオキシド、ビネンオキシド、モノ-、ジ-およびトリグリセリド類などの1回以上エポキシ化した脂肪類、エポキシ化脂肪酸類、エポキシ化脂肪酸の $C_{1} \sim C_{24}$ エステル類、エピクロロヒドリン、グリシドール、およびグリシドールの誘導体、例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートなど、およびエポキシ官能性アルコキシシラン類、例えば3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン(3-glycidyloxypropyltriethoxysilane)、3-グリシジルオキシプロピルトリプロボキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルエチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリイソプロボキシシランなどからなる群から選択される1種以上の化合物である。好ましくは、使用するアルキレンオキシドは、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドおよび/または1,2-ブチレンオキシドであり、プロピレンオキシドが特に好ましい。

10

【0035】

本発明の好ましい実施態様では、使用するプロピレンオキシドとエチレンオキシドの総量中のエチレンオキシドの比率は、0かつ90w/w%であり、好ましくは0かつ50w/w%であり、特に好ましくはエチレンオキシドは含まれない。

20

【0036】

アルコキシ化活性H原子を有する化合物は好適なH官能性スターター物質として使用できる。活性H原子を有するアルコキシ化活性基は、例えば、-OH、-NH₂(第一級アミン)、-NH-(第二級アミン)、-SHおよび-CO₂Hであり、-OHおよび-NH₂が好ましく、-OHが特に好ましい。使用するH官能性スターター物質は、例えば、水、一価または多価アルコール類、多価アミン類、多価チオール類、アミノアルコール類、チオールアルコール類、ヒドロキシエステル類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリエステルエーテルポリオール類、ポリエーテルカーボネートポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリカーボネート類、ポリエチレンイミン類、ポリエーテルアミン類(例えば、いわゆるHuntzmanのJeffamines(登録商標)、例えば、D-230、D-400、D-2000、T-403、T-3000、T-5000など、または相当するBASF製品、例えば、ポリエーテルアミンD230、D400、D200、T403、T5000など)、ポリテトラヒドロフラン類(例えば、BASFのPolyTHF(登録商標)、例えば、PolyTHF(登録商標)250、650S、1000、1000S、1400、1800、2000など)、ポリテトラヒドロフランアミン類(BASF製品ポリテトラヒドロフランアミン1700)、ポリエーテルチオール類、ポリアクリレートポリオール類、ヒマシ油、リシノール酸のモノ-またはジグリセリド、脂肪酸のモノグリセリド類、化学的に修飾した脂肪酸のモノ-、ジ-および/またはトリグリセリド類、および平均して分子1つ当たり少なくとも2個のOH基を含有する $C_{1} \sim C_{24}$ アルキル脂肪酸エステル類からなる群から選択される1種以上の化合物である。平均して分子1つ当たり少なくとも2個のOH基を含有する $C_{1} \sim C_{24}$ アルキル脂肪酸エステル類は、例えば、Lupranol Balance(登録商標)(BASF AG)、Merginol(登録商標)製品群(Hobum Oleochemicals GmbH)、Sovermol(登録商標)製品群(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)およびSoyol(登録商標)TM製品群(USSC Co.)として市販されている。

30

40

【0037】

使用してもよい単官能性スターター化合物はアルコール類、アミン類、チオール類およびカルボン酸類である。使用してもよい単官能性アルコール類は次のものである：メタノ

50

ール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、*t* - ブタノール、3 - ブテン - 1 - オール、3 - ブチン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール、プロパルギルアルコール (propargyl alcohol)、2 - メチル - 2 - プロパノール、1 - *t* - ブトキシ - 2 - プロパノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、4 - オクタノール、フェノール、2 - ヒドロキシビフェニル、3 - ヒドロキシビフェニル、4 - ヒドロキシビフェニル、2 - ヒドロキシピリジン、3 - ヒドロキシピリジン、4 - ヒドロキシピリジン。考慮に値する単官能性アミン類は次のものである：ブチルアミン、*t* - ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、アニリン、アジリジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン。単官能性チオール類としては次のものを使用できる：エタンチオール、1 - プロパンチオール、2 - プロパンチオール、1 - ブタンチオール、3 - メチル - 1 - ブタンチオール、2 - ブテン - 1 - チオール、チオフェノール。言及してもよい単官能性カルボン酸は次のものである：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、脂肪酸、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸など、安息香酸およびアクリル酸。

10

【0038】

H 官能性スターター物質として好適な多価アルコール類は、例えば、二価アルコール類（例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - ブテンジオール、1, 4 - ブチンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、メチルペンタンジオール類（例えば3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール）、1, 6 - ヘキサジオール；1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、ビス - (ヒドロキシメチル) - シクロヘキサン類（例えば1, 4 - ビス - (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン）、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール類、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール類、ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコール類）；三価アルコール類（例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ヒマシ油）；四価アルコール類（例えば、ペンタエリスリトール）；多価アルコール類（例えば、ソルビトール、ヘキシトール、ショ糖、デンプン、デンプン加水分解物、セルロース、セルロース加水分解物、ヒドロキシ官能化脂肪類および油類、特に、ヒマシ油）、および種々の量の γ - カプロラク톤を含有するこれらの前述のアルコール類の全修飾製品である。トリメチロールプロパン、グリセリン、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートおよびヒマシ油などの三価アルコールも同様に H 官能性スターターの混合物中で使用できる。

20

30

【0039】

また、H 官能性スターター物質は、ポリエーテルポリオールの物質分類、特に、分子量 M_n が 100 ~ 4000 g / モル、好ましくは 250 ~ 2000 g / モルの範囲であるものから選択できる。繰り返しエチレンオキシド単位およびプロピレンオキシド単位から形成されたポリエーテルポリオールが好ましく、好ましくは、プロピレンオキシド単位の比率は 35 ~ 100 % であり、特に好ましくはプロピレンオキシド単位の比率は 50 ~ 100 % である。これらは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダムコポリマー、グラジエントコポリマー、交互またはブロックコポリマーまたはコポリマーであり得る。繰り返しプロピレンオキシド単位および / またはエチレンオキシド単位から形成された好適なポリエーテルポリオールは、例えば、Desmophen (登録商標)、Accclaim (登録商標)、Arcol (登録商標)、Baycoll (登録商標)、Bayfill (登録商標)、Bayflex (登録商標)、Baygal (登録商標)、PET (登録商標) および Covestro Deutschland AG からのポリエーテルポリオール類（例えば Desmophen (登録商標) 3600 Z、Desmophen (登録商標) 190

40

50

0 U、Acclaim (登録商標) Polyol 2200、Acclaim (登録商標) Polyol 4000 I、Arcol (登録商標) Polyol 1004、Arcol (登録商標) Polyol 1010、Arcol (登録商標) Polyol 1030、Arcol (登録商標) Polyol 1070、Baycoll (登録商標) BD1110、Bayfill (登録商標) VPPU0789、Baygal (登録商標) K55、PET (登録商標) 1004、Polyether (登録商標) S180) である。さらに好適なホモポリエチレンオキシドは、例えば、BASF SEからのPluriol (登録商標) Eブランドであり、好適なホモポリプロピレンオキシドは、例えば、BASF SEからのPluriol (登録商標) Pブランドであり、好適なエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド混合コポリマーは、例えば、BASF SEからのPluronic (登録商標) PEまたはPluriol (登録商標) RPEブランドである。

10

【0040】

またH官能性スターター物質は、ポリエステルポリオール物質分類、特に、分子量 M_n が200~4500 g/mol、好ましくは400~2500 g/molの範囲であるものから選択できる。使用するポリエステルポリオールは少なくとも二官能性ポリエステルである。ポリエステルポリオールは好ましくは交互の酸およびアルコール単位からなる。使用する酸成分は、例えば、コハク酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、アジピン酸、フタル酸無水物、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物または言及した酸および/または無水物の混合物である。使用するアルコール成分は、例えば、エタングリオール、1,2-プロ

20

【0041】

使用するH官能性スターター物質は、さらにポリカーボネートポリオール(例えば、ポリカーボネートジオール)特に、例えば、ホスゲン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルもしくは炭酸ジフェニルと二官能性および/もしくは多官能性アルコールまたはポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールの反応により製造される、分子量 M_n が150~4500 g/mol、好ましくは500~2500の範囲のものであってもよい。ポリカーボネートポリオールの例は、例えば、欧州特許出願公開第1359177号で見つけることができる。使用してもよいポリカーボネートジオールの例としては、Covestro Deutschland AGのDesmophen (登録商標) C製品群、例えば、Desmophen (登録商標) C1100またはDesmophen (登録商標) C2200が挙げられる。

30

【0042】

同様に、ポリエーテルカーボネートポリオールをH官能性スターター物質として使用できる。特に、上記方法に従って製造されたポリエーテルカーボネートポリオールを使用する。この目的のため、H官能性スターター物質として使用するこれらのポリエーテルカーボネートポリオールは別々の反応工程で予め製造する。

40

【0043】

好ましいH官能性スターター物質は一般式(IV)：



[式中、xは1~20の数、好ましくは2~20の偶数である。]

のアルコールである。式(IV)のアルコールの例は、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカ

50

ンジオールおよび 1, 12 - ドデカンジオールである。さらに好ましい H 官能性スターター物質は、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、式 (I V) のアルコールと ϵ - カプロラクトンとの反応生成物、例えば、トリメチロールプロパンと ϵ - カプロラクトンとの反応生成物、グリセロールと ϵ - カプロラクトンとの反応生成物、およびペンタエリスリトールと ϵ - カプロラクトンとの反応生成物である。また、水、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヒマシ油、ソルビトールおよび繰り返しポリアルキレンオキシド単位から形成されたポリエーテルポリオールも H 官能性スターター物質として好ましく使用する。

【0044】

H 官能性スターター物質は、特に好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、二官能性および三官能性ポリエーテルポリオール類（このポリエーテルポリオールはジもしくはトリ H 官能性スターター物質とプロピレンオキシドから、またはジもしくはトリ H 官能性スターター物質、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドから形成されたものである）からなる群から選択される 1 種以上の化合物である。ポリエーテルポリオールの数平均分子量 M_n は、好ましくは 62 ~ 4500 g / モルの範囲、特に 62 ~ 3000 g / モルの範囲であり、非常に特に好ましくは分子量が 62 ~ 1500 g / モルである。好ましくは、ポリエーテルポリオールの官能価は 2 ~ 3 である。

【0045】

本発明の好ましい実施態様では、ポリエーテルカーボネートポリオール A 1 は、複合金属シアン化物触媒（DMC 触媒）を用いて、H 官能性スターター物質に二酸化炭素およびアルキレンオキシドを付加することにより得ることができる。DMC 触媒を用いた、アルキレンオキシドおよび CO_2 を H 官能性スターター物質に付加することによるポリエーテルカーボネートポリオールの製造は、例えば、欧州特許出願公開第 0222453 号、国際公開第 2008 / 013731 号および欧州特許出願公開第 2115032 号で公知である。

【0046】

原則として、DMC 触媒は、エポキシド類のホモ重合法の先行技術、から公知である（例えば、米国特許第 3404109 号、米国特許第 3829505 号、米国特許第 3941849 号および米国特許第 5158922 号参照）。例えば、米国特許第 5470813 号、欧州特許出願公開第 700949 号、欧州特許出願公開第 743093 号、欧州特許出願公開第 761708 号、国際公開第 97 / 40086 号、国際公開第 98 / 16310 号および国際公開第 00 / 47649 号に記載された DMC 触媒は、エポキシド類のホモ重合において非常に高い活性を有し、非常に低い触媒濃度（25 ppm 以下）でポリエーテルポリオールおよび / またはポリエーテルカーボネートポリオールの製造を可能とする。典型例は、欧州特許出願公開第 700949 号に記載の高活性 DMC 触媒であり、これは二重金属シアン化物化合物（例えば、ヘキサシアノコバルト（III）酸亜鉛）および有機錯体配位子（例えば、t - ブタノール）のほかに、数平均分子量 M_n が 500 g / モル超であるポリエーテルも含有する。

【0047】

DMC 触媒の使用量は、それぞれポリエーテルカーボネートポリオールの重量に対して、通常、1 w / w %、好ましくは 0.5 w / w %、特に好ましくは 500 ppm、特に 300 ppm である。

【0048】

本発明の好ましい実施態様では、ポリエーテルカーボネートポリオール A 1 のカーボネート基（「二酸化炭素由来単位」）の含量は、 CO_2 として計算して、2.0 かつ 30.0 w / w %、好ましくは 5.0 かつ 28.0 w / w %、特に好ましくは 10.0

0 かつ 25.0 w/w %である。

【0049】

本発明の方法のさらなる実施態様では、A1のポリエーテルカーボネートポリオール水酸基価は、20 mg KOH/g ~ 250 mg KOH/gであり、例えばトリメチロールプロパンおよび/またはグリセロールおよび/またはプロピレングリコールおよび/またはソルビトールなどのヒドロキシ官能性スター分子の存在下、2.0重量% ~ 30.0重量%の二酸化炭素および70重量% ~ 98重量%のプロピレンオキシドの共重合により得ることができる。水酸基価はDIN53240に従って決定してもよい。

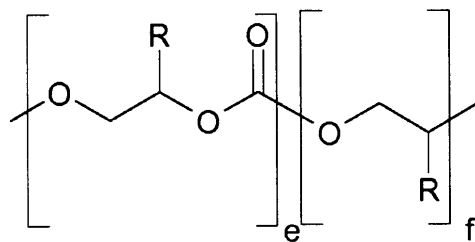
【0050】

本発明の方法のさらに好ましい実施態様に従えば、比e/fが2:1 ~ 1:20、特に1.5:1 ~ 1:10である式(I)で表されるブロックを有するポリエーテルカーボネートポリオールA1を使用する。

【0051】

さらなる実施態様では、e/f比が2:1 ~ 1:20である式(IX)：

【化2】



(IX)

によるブロックを含有しているポリエーテルカーボネートポリオールA1を使用する。

【0052】

本発明のさらなる実施態様では成分A1を100重量部の量で使用する。

【0053】

成分A2

成分A2は、DIN53240に従った水酸基価が20 mg KOH/g ~ 250 mg KOH/g、好ましくは20 ~ 112 mg KOH/g、特に好ましくは20 mg KOH/g ~ 80 mg KOH/gであるポリエーテルポリオールを含んでなり、カーボネート単位を含まない。A2による化合物の製造は、1種以上のアルキレンオキシドをH官能性スター化合物に接触付加することにより達成してもよい。

【0054】

使用してもよいアルキレンオキシド(エポキシド)は2 ~ 24個の炭素原子を有するアルキレンオキシドである。2 ~ 24個の炭素原子を有するアルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、2-メチル-1,2-プロペンオキシド(イソブテンオキシド)、1-ペンテンオキシド、2,3-ペンテンオキシド、2-メチル-1,2-ブテンオキシド、3-メチル-1,2-ブテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、2,3-ヘキセンオキシド、3,4-ヘキセンオキシド、2-メチル-1,2-ペンテンオキシド、4-メチル-1,2-ペンテンオキシド、2-エチル-1,2-ブテンオキシド、1-ヘプテンオキシド、1-オクテンオキシド、1-ノネンオキシド、1-デセンオキシド、1-ウンデセンオキシド、1-ドデセンオキシド、4-メチル-1,2-ペンテンオキシド、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロヘプテンオキシド、シクロオクテンオキシド、スチレンオキシド、メチルスチレンオキシド、ピネンオキシド、モノ-、ジ-およびトリグリセリド類などのモノ-またはポリエポキシ化した脂肪類、エポキシ化脂肪酸類、エポキシ化脂肪酸のC₁ ~ C₂₄エステル類、

エピクロロヒドリン、グリシドール、およびグリシドールの誘導体、例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートなど、およびエポキシ官能性アルコキシシラン類、例えば3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン(3-glycidyioxypropyltriethoxysilane)、3-グリシジルオキシプロピルトリプロボキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルエチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリイソプロボキシシランなどからなる群から選択される1種以上の化合物である。特に好ましいのは、プロピレンオキシドおよび/または1,2-ブチレンオキシドを過剰に使用することである。アルキレンオキシドは、反応混合物に個々に供給しても、混合物として供給しても、または逐次的に供給してもよい。コポリマーはランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってもよい。アルキレンオキシドを逐次的に計量投入する場合、生成される生成物(ポリエーテルポリオール)はブロック構造を有するポリエーテル鎖を含んでなる。

10

20

30

40

50

【0055】

H官能性スター化合物の官能価は、2~6であり、好ましくはヒドロキシ官能性(OH官能性)である。ヒドロキシ官能性スター化合物の例は、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ビスフェノールF、ビスフェノールA、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ホルムアルデヒドおよびフェノールまたはメラミンまたは尿素のメチロール基含有縮合物である。これらは混合物として使用することもできる。使用するスター化合物は好ましくは1,2-プロピレングリコールおよび/またはグリセロールおよび/またはトリメチロールプロパンおよび/またはソルビトールである。

【0056】

A2のポリエーテルポリオールのエチレンオキシド含量は、0~60w/w%、好ましくは0~40w/w%、特に好ましくは0~25w/w%である。

【0057】

成分A3

成分A3は、DIN53240に従った水酸基価が20mg KOH/g~250mg KOH/g、好ましくは20~112mg KOH/g、特に好ましくは20mg KOH/g~80mg KOH/gであるポリエーテルポリオールを含んでなる。

【0058】

原則的に、成分A3の製造は、ポリエーテルポリオール中のエチレンオキシドの含量を>60w/w%、好ましくは>65w/w%に調節する成分A2と同じように行なう。

【0059】

アルキレンオキシドおよびH官能性スター化合物としては、成分A2に記載したものと同一の物質が考慮に値する。

【0060】

しかしながら、H官能性スター化合物として好ましく考慮に値する物質は、官能価が3~6、特に好ましくは3であるものであって、その結果、ポリエーテルトリオールが製造される。官能価が3である好ましいスター化合物はグリセロールおよび/またはトリメチロールプロパンであり、特に好ましいのはグリセロールである。

【0061】

好ましい実施態様では、成分A3は、エチレンオキシド比率が68~73w/w%であり、かつヒドロキシル価が35~40mg KOH/gである、グリセリンで開始した三官能性ポリエーテルである。

【 0 0 6 2 】

成分 A 4

成分 A 4 はポリマーポリオール、PHD ポリオールおよびPIPA ポリオールを含んでなる。

- ポリマーポリオールは、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、ポリエーテルポリオールおよび/またはポリエーテルカーボネートポリオールなどの塩基性ポリオール中でのラジカル重合によって製造された固体ポリマーの割合を含有しているポリオールである。

- PHD (ポリ尿素分散) ポリオールは、例えば、イソシアネートあるい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で、ジアミンおよび/またはヒドラジンとの場合重合によって製造される。好ましくは、PHD 分散物は、75 ~ 85 w/w % の 2, 4 - トリレンジイソシアネート (2, 4 - TDI) と 15 ~ 25 w/w % の 2, 6 - トリレンジイソシアネート (2, 6 - TDI) の混合物から用いられるイソシアネート混合物を、ポリエーテルポリオール、好ましくは三官能性スター (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) のアルコキシ化によって生産されたポリエーテルポリオールおよび/またはポリエーテルカーボネートポリオール中で、ジアミンおよび/またはヒドラジンと反応させることにより製造される (ポリエーテルカーボネートポリオールの場合は、二酸化炭素の存在下で)。PHD 分散物を製造する方法は、例えば、米国特許第 4, 089, 835 号および米国特許 4, 260, 530 号に記載されている。

- PIPA ポリオールは、アルカノールアミンまたは好ましくはトリエタノールアミンで修飾されたポリイソシアネート - ポリ付加によるポリエーテルポリオールおよび/またはポリエーテルカーボネートポリオールであり、このポリエーテル (カーボネート) ポリオールの官能価は 2.5 ~ 4 であり、かつヒドロキシル価は 3 mg KOH / g ~ 112 mg KOH / g (分子量 500 ~ 18000) である。好ましくは、ポリエーテルポリオールは「EO キャップされている (EO-capped)」、即ち、ポリエーテルポリオールは末端エチレンオキシド基を含有している。PIPA ポリオールは、英国特許出願第 2072204 A 号、独国特許出願第 3103757 A 1 号および米国特許第 4374209 A 号に詳細に記載されている。

【 0 0 6 3 】

成分 A 5

熟練者に馴染みがあり、かつ成分 A 1 ~ A 4 の定義に該当せず、かつ平均 OH 官能価が > 1.5 であるすべてのポリヒドロキシ化合物を成分 A 5 として使用することができる。

【 0 0 6 4 】

これらは、例えば低分子のジオール類 (例えば、1, 2 - エタンジオール、1, 3 - または 1, 2 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール)、トリオール類 (例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン) およびテトラオール類 (例えば、ペンタエリトリール)、ポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオールまたはポリアクリレートポリオールおよび成分 A 1 ~ A 4 の定義に該当しないポリエーテルポリオールもしくはポリカーボネートポリオールであり得る。また、例えば、エチレン - ジアミンで開始するポリエーテルおよびトリエタノールアミンで開始するポリエーテルを使用することができる。これらの化合物は成分 B 2 の定義下に入る化合物に属さない。

【 0 0 6 5 】

成分 B 1

成分 B 1 は尿素および尿素の誘導体を含んでなる。引用してもよい尿素の誘導体は例えば、次のものである: (3 - ジメチルアミノプロピルアミン) - 尿素および 1, 3 - ビス [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] 尿素などのアミノアルキル尿素。また尿素と尿素の誘導体の混合物を使用してもよい。

【 0 0 6 6 】

成分 B 1 中では尿素のみを使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

成分 B 1 の使用量は、成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して、 0 . 0 5 ~ 1 . 5 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 5 重量部、特に好ましくは 0 . 2 5 ~ 0 . 3 5 重量部である。

【 0 0 6 8 】

成分 B 2

成分 B 2 は成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して、 0 . 0 3 ~ 1 . 5 重量部、好ましくは 0 . 0 3 ~ 0 . 5 重量部、特に好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 3 重量部、非常に特に好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 3 重量部である。

【 0 0 6 9 】

好ましくは、成分 B 2 中のアミン系触媒の含量は、成分 B 1 に対して 5 0 w / w % 以下、特に好ましくは成分 B 1 に対して 2 5 w / w % 以下である。非常に特に好ましくは、成分 B 2 にアミン系触媒は含まれない。

【 0 0 7 0 】

例えば、カルボン酸のスズ (i i) 塩は成分 B 2 の触媒として使用することができ、好ましくはこの根底にあるカルボン酸はそれぞれ 2 ~ 2 0 個の炭素原子を有する。2 - エチルヘキサン酸のスズ (i i) 塩 (即ち、スズ (i i) - (2 - エチルヘキサノエート) またはオクタン酸スズ)、2 - ブチルオクタン酸のスズ (i i) 塩、2 - ヘキシルデカン酸のスズ (i i) 塩、ネオデカン酸のスズ (i i) 塩、イソノナン酸のスズ (i i) 塩、オレイン酸のスズ (i i) 塩、リシノール酸のスズ (i i) 塩およびスズ (i i) ラウレートが特に好ましい。

【 0 0 7 1 】

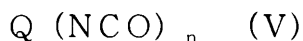
アミン系触媒を言及してもよく、それらは少量で使用する事が可能である (上記を参照のこと) : 脂肪族第三級アミン類 (例えば、トリメチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、3 - ジメチルアミノプロピルアミン、n , n - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) - n - イソプロパノールアミン)、脂環式第三級アミン類 (例えば、1 , 4 - ジアザビシクロ (2 , 2 , 2) オクタン)、脂肪族アミノエーテル類 (例えば、ビスジメチルアミノエチルエーテル、2 - [2 - (ジメチルアミノ) エトキシ] エタノールおよび n , n , n - トリメチル - n - ヒドロキシエチル - ビスアミノエチルエーテル)、脂環式アミノエーテル類 (例えば、n - エチルモルホリン)、脂肪族アミジン類ならびに脂環式アミジン類。

【 0 0 7 2 】

成分 C

好適なジ - および / またはポリイソシアネートとしては、式 (V) :

【 化 3 】



[式中、

n = 2 ~ 4、好ましくは 2 ~ 3 であり、

Q は、C 原子を 2 ~ 1 8 個、好ましくは 6 ~ 1 0 個有する脂肪族炭化水素残部、C 原子を 4 ~ 1 5 個、好ましくは 6 ~ 1 3 個有する脂環式炭化水素残部または C 原子を 8 ~ 1 5 個、好ましくは 8 ~ 1 3 個有する芳香脂肪族炭化水素残部を表わす。]

によって表される、例えば、W. SiefkenがJustus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pp . 75 to 136で記載するような、脂肪族、脂環式で、芳香脂肪族、芳香族および複素環式のポリイソシアネートが含まれる。

【 0 0 7 3 】

ポリイソシアネートは、例えば欧州特許出願第 0 0 0 7 5 0 2 号、7 ~ 8 ページに記載されたものである。概して、技術的に容易に入手可能なポリイソシアネートが好ましく、

10

20

30

40

50

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異性体の任意の所望する混合物（「TDI」）；アニリン - ホルムアルデヒド縮合および後続の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、尿素基もしくはビウレット基を有するポリイソシアネート（「修飾されたポリイソシアネート」）、特に、トリレン2, 4 - および / または 2, 6 - ジイソシアネート、あるいは 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に由来する修飾されたポリイソシアネートである。使用するポリウレタンは好ましくは、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ならびに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化合物である。好ましくは、2, 4 - および / または 2, 6 - トリレンジイソシアネートを使用する。

10

【0074】

本発明による方法のさらなる実施態様では、イソシアネート成分Bは、55 ~ 90重量%の2, 4 - TDIおよび10 ~ 45重量%の2, 6 - TDIからなるトリレンジイソシアネート異性体混合物を含んでなる。

【0075】

本発明の方法のさらなる実施態様では、イソシアネート成分Bは、100%の2, 4 - トリレンジイソシアネートを含んでなる。

20

【0076】

本発明の方法の一つの実施態様では、インデックスは 90 ~ 120 である。好ましくは、インデックスの範囲は 100 ~ 115、特に好ましくは 102 ~ 110 である。インデックスは、化学量論量（即ち、イソシアネート基（NCO）のOH当量の計算した量の反応について算出）で実際に使用するイソシアネート量の比パーセントを示す。

【数4】

$$\text{インデックス} = (\text{使用したイソシアネートの量}) : (\text{算出されたイソシアネートの量}) \\ \cdot 100 \quad (\text{VI})$$

30

【0077】

成分D

成分Dとしては、水および / または物理的噴射剤を使用する。使用する物理的噴射剤には、例えば、二酸化炭素および / または揮発性有機物質が含まれる。好ましくは、成分Dとして水を使用する。

【0078】

成分E

成分Eとして賦形剤および添加剤を使用し、その例としては、以下のものである：

a) 乳化剤および起泡安定剤などの界面活性添加剤、具体的には、低放出量のもの、例えば、Tegostab（登録商標）BFシリーズ製品、

40

b) 添加剤、例えば、反応遅延剤（例えば、塩化水素酸または有機酸ハロゲン化物などの酸性反応の薬剤）、細胞レギュレーター（例えば、パラフィンまたは脂肪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またはリン酸アンモニウム）、老朽化および気候による影響に対するさらなる安定化剤、酸化防止剤、可塑剤、静真菌性および静菌性の物質、フィラー（例えば、硫酸バリウム、珪藻土、カーボンブラックまたは白亜）ならびに分離剤。

【0079】

使用が可能なこれらの賦形剤および添加剤は、例えば、欧州特許出願公開第0000389号、18 ~ 21ページに記載されている。本発明に従い添加してもよい賦形剤および添加剤のさらなる例、同様にこれらの賦形剤および添加剤の使用法および効果の詳細は、

50

Kunststoff-Handbuch、第 V I I 巻、G. Oertel より出版、Carl-Hanser-Verlag、Munich、第 3 版、1993、例えば 1 0 4 ~ 1 2 7 ページに記載されている。

【 0 0 8 0 】

例えば、欧州特許出願公開第 3 5 5 0 0 0 号に記載されているように、ポリウレタンフォームを製造するためには、大抵の場合機械を使用して行われる、公知の選別法 (grading process) に従い反応成分を反応させる。本発明により考慮に値する加工装置の詳細は、Kunststoff-Handbuch、第 V I I 巻、Vieweg and Hoechtlen 編、Carl-Hanser-Verlag、Munich 1993、例えば 1 3 9 ~ 2 6 5 ページに記載されている。

【 0 0 8 1 】

ポリウレタンフォームは、好ましくはポリウレタン軟質フォームとして出現し、成形されたフォームまたはフォームのブロック体として、好ましくはフォームのブロック体として製造できる。従って、本発明の主題には、ポリウレタンフォームの製造方法、この方法に従って製造されたポリウレタンフォーム、この方法に従って製造された軟質ポリウレタンフォームブロックまたはポリウレタンフォーム成形品および成形部品を製造するためのポリウレタン軟質フォームの使用、同様に成形部品自体の使用が含まれる。

【 0 0 8 2 】

本発明に従い得ることができるポリウレタンフォーム、好ましくは軟質ポリウレタンフォームは、例えば、次のものに使用することができる：家具のクッション、繊維インサート (textile insert)、マットレス、自動車用シート、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジ、例えば、ルーフライナー、ドアトリムパネル、シートカバーおよび構造要素などの自動車部品で使用するためのフォームシート。

【 0 0 8 3 】

本発明による軟質フォームのバルク密度は、D I N E N I S O 8 4 5 によれば、 $16 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $20 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ の範囲であり、この低いバルク密度は液体 CO_2 によって得られる。

【 実施例 】

【 0 0 8 4 】

本発明は、下記の例を用いて、それらに限定されることなく、説明される。即ち：

A 1 : のプロピレンオキシド系ポリエーテルカーボネートポリオール、ヒドロキシル価 56 mg KOH/g 、二酸化炭素含量 20 w/w\%

A 2 : ヒドロキシル価が 48 mg KOH/g であり、エチレンオキシド 12 w/w\% とプロピレンオキシド 88 w/w\% との共重合によって得られた、グリセロール系三官能性ポリエーテルポリオール

A 1 / A 2 : 本発明による比での A 1 と A 2 の混合物

A 3 : ヒドロキシル価が 37 mg KOH/g であり、エチレンオキシド含量が $> 60 \sim < 80 \text{ w/w\%}$ である、グリセロール系三官能性ポリエーテルポリオール

B 1 - 1 : 尿素、B o r e a l i s A G、V i e n n a からの市販品

B 1 - 2 : D A B C O N E 5 0 0、V e r s u m M a t e r i a l s、N o r d e r s t e d t からの市販品、3 - ジメチルアミノプロピル尿素系触媒

B 2 - 1 : N i a x 触媒 A - 1 : M o m e n t i v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s からの市販品、ビス [2 - (n , n - ジメチルアミノ) エチル] エーテル系

B 2 - 2 : D A B C O T - 9、V e r s u m M a t e r i a l s、N o r d e r s t e d t からの市販品、スズ - (i i) - エチルヘキサノエート

E : T e g o s t a b B F 2 3 7 0、E v o n i k N u t r i t i o n & C a r e、E s s e n からの市販品

C - 1 : D e s m o d u r T 8 0、C o v e s t r o A G からの市販品

C - 2 : D e s m o d u r T B 1、C o v e s t r o A G からの市販品

放出測定：環式プロピレンカーボネートおよび付随的成分：

軟質フォームサンプル中の環式プロピレンカーボネートにヘッドスペース - G C およ

10

20

30

40

50

び - GC / MS (Headspace - GC and - GC / MS) :

重量がおおよそ ± 0.3 mg 以内の 100 mg である軟質フォームサンプルを 22 ml のヘッドスペースガラス容器に置き、シリコン隔壁で慎重に閉じ、ヘッドスペース自動サンプラー (PerkinElmer Turbomatix、シリアル番号 M41L0505273) の予熱したオープン内で 140 にて 15 分間焼きなました (tempered)。次に、ガスクロマトグラフ (Thermo Scientific、Trace - GC - Ultra、シリアル番号 6201252621) のインジェクター・ブロック中へのヘリウム流に 2.35 bar の圧力で蒸気空間を注入した。射出体積分は、2 つの同等の、無極性 Rxi - 5Sil MS タイプカラム (Restek、長さ 20 m、内部直径 0.15 mm、厚さ 2.0 μ m) に分割した。オープン温度は 2 分間 45 で維持し、12 / 分で 150 に上昇させ、かつ 45 / 分で 310 に上昇させた。カラムの 1 つは炎イオン化検出器 (flame ionisation detector : FID) に向かった。他方は、70 eV 電子衝撃イオン化を有する直結四重極質量分析計 (Thermo Scientific、ISQ - MS、シリアル番号 ISQ121046) で終了した。環式プロピレンカーボネート (CAS 番号 108 - 32 - 7) については、FID 応答によって定量的に記録し、かつその同一性を GC / MS によって確認した。

【 0085 】

表 1 に記載の遊離体はいわゆる分類法に従い記載の量で反応させ、加熱室内で約 110 の温度にて 10 分間加熱した。環式プロピレンカーボネートおよび付随的成分の放出はヘッドスペース - GC および - GC / MS 法により決定した。尿素または尿素の誘導体を使用した場合 (試験 3 および 4)、尿素または尿素の誘導体を使用されなかった比較試験 1 および 2 の場合と比較して放射が著しく少なかったことが示された。

【 0086 】

【 表 1 】

		試験番号	試験番号	試験番号	試験番号
成分		1	2	3	4
A1 / A2	[重量部]	94.34	94.34	94.22	93.79
D	[重量部]	4.25	4.25	4.24	4.22
E	[重量部]	1.13	1.13	1.13	1.41
B2 - 1	[重量部]	0.11	0.11	0	0
B1 - 1	[重量部]	0	0	0.24	0
B1 - 2	[重量部]	0	0	0	0.28
B2 - 2	[重量部]	0.17	0.17	0.17	0.30
C - 1	[重量部]	52.8	26.4	52.8	52.5
C - 2	[重量部]	0	26.4	0	0
水の合計	[重量部]	4.25	4.25	4.24	4.22
インデックス	[-]	108	108	108	108
環式プロピレン カーボネート		42 mg/kg	22 mg/kg	13 mg/kg	16 mg/kg
N I A X A - 1 / 2 - エチル ヘキサン酸		129 mg/kg	34 mg/kg	77 mg/kg	66 mg/kg
Σ 補助的成分		25 mg/kg	25 mg/kg	15 mg/kg	20 mg/kg

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/078033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/76 C08G18/16 C08G18/44 C08G18/48
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

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	WO 2008/058913 A1 (BASF SE [DE]; MIJOLOVIC DARIJO [DE]; BAUER STEPHAN [DE]; GOETTKE STEPH) 22 May 2008 (2008-05-22)	10-12
Y	page 22, lines 34-37; claims 1,7,12-15 page 20, lines 10-15 page 21, line 21 page 18, line 38 - page 19, line 30 -----	1-12
X	WO 2014/072336 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 15 May 2014 (2014-05-15)	10-12
Y	page 28, lines 8-18; claims 13-14 -----	1-12
X	WO 2015/078801 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 4 June 2015 (2015-06-04)	10-12
	page 13, lines 23-27; claim 1 page 14, lines 3-4,7-9 ----- -/-	

☒ 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

8 February 2017

Date of mailing of the international search report

17/02/2017

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

Scheuer, Sylvie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/078033

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 176 013 A2 (BAYER AG [DE]) 2 April 1986 (1986-04-02) claim 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/078033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008058913	A1	22-05-2008	AT 514726 T 15-07-2011
		CN 101535364 A 16-09-2009	
		DK 2091990 T3 26-09-2011	
		EP 2091990 A1 26-08-2009	
		ES 2366931 T3 26-10-2011	
		JP 5653620 B2 14-01-2015	
		JP 2010509479 A 25-03-2010	
		KR 20090088377 A 19-08-2009	
		US 2009306239 A1 10-12-2009	
		WO 2008058913 A1 22-05-2008	
WO 2014072336	A1	15-05-2014	CA 2890447 A1 15-05-2014
		CN 104769008 A 08-07-2015	
		EP 2917264 A1 16-09-2015	
		JP 2015533915 A 26-11-2015	
		KR 20150084820 A 22-07-2015	
		SG 11201502736Y A 28-05-2015	
		US 2015299374 A1 22-10-2015	
		WO 2014072336 A1 15-05-2014	
WO 2015078801	A1	04-06-2015	CA 2929472 A1 04-06-2015
		CN 105722880 A 29-06-2016	
		EP 3077437 A1 12-10-2016	
		JP 2016539231 A 15-12-2016	
		US 2016297919 A1 13-10-2016	
		WO 2015078801 A1 04-06-2015	
EP 0176013	A2	02-04-1986	CA 1289018 C 17-09-1991
		DE 3435070 A1 03-04-1986	
		DK 432585 A 26-03-1986	
		EP 0176013 A2 02-04-1986	
		FI 853642 A 26-03-1986	
		JP H0617436 B2 09-03-1994	
		JP S6185431 A 01-05-1986	
		NO 853574 A 26-03-1986	
		US 4644017 A 17-02-1987	
		ZA 8507331 B 28-05-1986	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/078033

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/76 C08G18/16 C08G18/44 C08G18/48 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte 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	WO 2008/058913 A1 (BASF SE [DE]; MIJOLOVIC DARIJO [DE]; BAUER STEPHAN [DE]; GOETTKE STEPH) 22. Mai 2008 (2008-05-22)	10-12
Y	Seite 22, Zeilen 34-37; Ansprüche 1,7,12-15 Seite 20, Zeilen 10-15 Seite 21, Zeile 21 Seite 18, Zeile 38 - Seite 19, Zeile 30 -----	1-12
X	WO 2014/072336 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 15. Mai 2014 (2014-05-15)	10-12
Y	Seite 28, Zeilen 8-18; Ansprüche 13-14 -----	1-12
X	WO 2015/078801 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 4. Juni 2015 (2015-06-04)	10-12
	Seite 13, Zeilen 23-27; Anspruch 1 Seite 14, Zeilen 3-4,7-9 ----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 8. Februar 2017		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/02/2017
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 Scheuer, Sylvie

1

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/078033

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 176 013 A2 (BAYER AG [DE]) 2. April 1986 (1986-04-02) Anspruch 1 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/078033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008058913 A1	22-05-2008	AT 514726 T CN 101535364 A DK 2091990 T3 EP 2091990 A1 ES 2366931 T3 JP 5653620 B2 JP 2010509479 A KR 20090088377 A US 2009306239 A1 WO 2008058913 A1	15-07-2011 16-09-2009 26-09-2011 26-08-2009 26-10-2011 14-01-2015 25-03-2010 19-08-2009 10-12-2009 22-05-2008
WO 2014072336 A1	15-05-2014	CA 2890447 A1 CN 104769008 A EP 2917264 A1 JP 2015533915 A KR 20150084820 A SG 11201502736Y A US 2015299374 A1 WO 2014072336 A1	15-05-2014 08-07-2015 16-09-2015 26-11-2015 22-07-2015 28-05-2015 22-10-2015 15-05-2014
WO 2015078801 A1	04-06-2015	CA 2929472 A1 CN 105722880 A EP 3077437 A1 JP 2016539231 A US 2016297919 A1 WO 2015078801 A1	04-06-2015 29-06-2016 12-10-2016 15-12-2016 13-10-2016 04-06-2015
EP 0176013 A2	02-04-1986	CA 1289018 C DE 3435070 A1 DK 432585 A EP 0176013 A2 FI 853642 A JP H0617436 B2 JP S6185431 A NO 853574 A US 4644017 A ZA 8507331 B	17-09-1991 03-04-1986 26-03-1986 02-04-1986 26-03-1986 09-03-1994 01-05-1986 26-03-1986 17-02-1987 28-05-1986

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 18/08 (2006.01)	C 0 8 G 18/00	H
C 0 8 G 18/18 (2006.01)	C 0 8 G 18/08	0 3 8
A 4 7 C 27/14 (2006.01)	C 0 8 G 18/18	
C 0 8 G 101/00 (2006.01)	A 4 7 C 27/14	A
	C 0 8 G 101:00	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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,TZ,UA

(74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋

(74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100104617
弁理士 池田 伸美

(72)発明者 マテウス、ゴスナー
ドイツ連邦共和国ケルン、ゲルステンカンブ、1 2

(72)発明者 ルッツ、ブラッサト
ドイツ連邦共和国レーバークーゼン、シュレーブッシャー、ハイデ、1 4

(72)発明者 ベルト、クレスチェブスキー
ドイツ連邦共和国ケルン、フォア、ゼルコレン、1 6

F ターム(参考) 3B096 AD07

4J034	BA03	BA07	DA01	DB03	DB07	DF02	DG02	DG03	DG04	DG05
	DQ05	HA01	HA06	HA07	HB07	HB08	HB09	HC06	HC12	HC35
	HC52	HC61	HC63	HC64	HC67	HC71	KA01	KB02	KC17	KD02
	KD03	KD12	KE03	MA14	NA01	NA03	QA01	QC01	RA03	RA12