

(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 1		テーマコード (参考)
C08G 18/40	(2006.01)	C08G 18/40	009 3B096
C08G 18/00	(2006.01)	C08G 18/00	L 4J034
C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/48	004
C08G 18/44	(2006.01)	C08G 18/44	
C08G 18/63	(2006.01)	C08G 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 コペストロ、ドイチュラント、アクチエン ゲゼルシャフト COVESTRO DEUTSCHLAND D AG ドイツ連邦共和国 51373 レーバーク ゼン、カイザービルヘルム アレー、6 O
(86) (22) 出願日	平成28年11月17日 (2016.11.17)	(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
(85) 翻訳文提出日	平成30年7月11日 (2018.7.11)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 國際出願番号	PCT/EP2016/078033	(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和
(87) 國際公開番号	W02017/085201		
(87) 國際公開日	平成29年5月26日 (2017.5.26)		
(31) 優先権主張番号	15195288.4		
(32) 優先日	平成27年11月19日 (2015.11.19)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

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 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、

A 2 60 ~ 0 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の D I N 5 3 2 4 0 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 D I N 5 3 2 4 0 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、  
10

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、P H D ポリオールおよび / または P I P A 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  
20

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。  
30

## 【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 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、並びに

A 2 35 ~ 25 重量部の、20 mg KOH / g ~ 250 mg KOH / g の D I N 5 3 2 4 0 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。  
40

## 【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 CO<sub>2</sub> 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 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、並びに  
50

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、纖維インサート (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 CO<sub>2</sub> 系出発物質を、例えば、比較的に多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CO<sub>2</sub>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。

10

【発明の概要】

【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、

A 1 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、

A 2 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、

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、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、

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中のアミン系触媒が成分B 1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、

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る、方法である。

【0007】

尿素もその誘導体もB 2で言及された「アミン系触媒」に属さない。

【0008】

成分A 1～A 5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

20

30

40

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、20mgKOH/g～120mgKOH/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、20mgKOH/g～250mgKOH/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、

10

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、20mgKOH/g～120mgKOH/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、

20

A2 35～25重量部の、20mgKOH/g～250mgKOH/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、20mgKOH/g～120mgKOH/gのDIN53240に従った水酸基価および15～25w/w%のCO<sub>2</sub>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、

30

A2 35～25重量部の、20mgKOH/g～250mgKOH/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、20mgKOH/g～120mgKOH/gのDIN53240に従った水酸基価および18～22w/w%のCO<sub>2</sub>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、

40

A2 32～28重量部の、20mgKOH/g～250mgKOH/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】**

代わりの実施態様(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、20mgKOH/g～120mgKOH/gのDIN5

50

3240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、

A3 成分A1およびA2の合計重量部に対して20～0.01重量部、好ましくは10～0.01重量部、特に好ましくは10～1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、

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。

#### 【0014】

好ましい実施態様(I I a)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、および

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、

A3 成分A1およびA2の合計重量部に対して20～2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、

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A4が含まれない。

#### 【0015】

特に好ましい実施態様(I I b)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CO<sub>2</sub>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、

A3 成分A1およびA2の合計重量部に対して20～2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、

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A4が含まれない。

#### 【0016】

非常に特に好ましい実施態様(I I c)では、成分Aは、

A1 67～72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CO<sub>2</sub>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、20mg KOH / g～250mg KOH / gのD

10

20

30

40

50

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。

#### 【 0 0 1 7 】

一層より好ましい実施態様 ( I I d ) 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<sub>2</sub> 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 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 1 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。

#### 【 0 0 1 8 】

さらに代わりの実施態様 ( I I I ) では、成分 A は、

A 1 4 0 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 6 0 ~ 1 0 0 重量部、特に好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 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、

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 4 成分 A 1 および A 2 の合計重量部に対して 4 0 ~ 0 . 0 1 重量部、好ましくは 2 0 ~ 0 . 0 1 重量部、特に好ましくは 2 0 ~ 1 重量部の、 1 種以上のポリマーポリオール、 P H D ポリオールおよび / または P I P A 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 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。

ここでは、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 9 】

好ましい実施態様 ( I 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、

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 4 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、 1 種以上のポリマーポリオール、 P H D ポリオールおよび / または P I P A ポリオール、

10

20

30

40

50

を含んでなり、

好ましくは成分Aに成分A3が含まれない。

#### 【0020】

特に好ましい実施態様(IIIb)では、成分Aは、

A1 65～75重量部の、20mgKOH/g～120mgKOH/gのDIN53240に従った水酸基価および15～25w/w%のCO<sub>2</sub>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、20mgKOH/g～250mgKOH/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、

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A3が含まれない。

#### 【0021】

非常に特に好ましい実施態様(IIIc)では、成分Aは、

A1 67～72重量部の、20mgKOH/g～120mgKOH/gのDIN53240に従った水酸基価および18～22w/w%のCO<sub>2</sub>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、20mgKOH/g～250mgKOH/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、

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A3が含まれない。

#### 【0022】

一層より好ましい実施態様(IIId)では、成分Aは、

A1 67～72重量部の、20mgKOH/g～120mgKOH/gのDIN53240に従った水酸基価および18～22w/w%のCO<sub>2</sub>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、20mgKOH/g～250mgKOH/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、

A4 成分A1およびA2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A3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A1

成分A1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、20mgKOH/g～120mgKOH/g、好ましくは

20mgKOH/g～100mgKOH/g、特に好ましくは25mgKOH/g～90mgKOH/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15～25w/w%のCO<sub>2</sub>含量を有するものである。好ましくは、成分A1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 官能性スター分子の存在下での、 2 w / w % ~ 30 w / w % の二酸化炭素と 70 w / w % ~ 98 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」とはアルコキシリ化活性 H 原子を有する出発化合物を意味する。

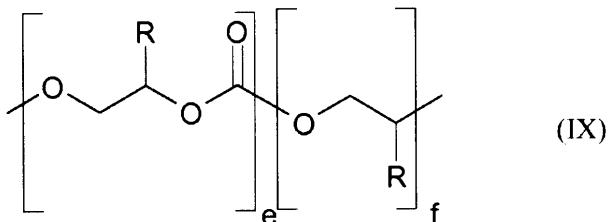
## 【0025】

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 D M C 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) :

## 【化 1】



10

20

30

40

50

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。

## 【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 CO<sub>2</sub>（「二酸化炭素由来単位」；「CO<sub>2</sub>含量」）の比率は、<sup>1</sup>H 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 CO<sub>2</sub> / 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】

ポリエーテルカーボネートポリオールに組み込まれた CO<sub>2</sub> 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、<sup>1</sup>H NMR（好適な装置は Brucker より入手可能：DPX 400、400 MHz、パルスプログラム z g 30、遅延時間 d 1 : 10 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。<sup>1</sup>H - 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、

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。

## 【0029】

反応混合物中のポリマー中に組み込まれたカーボネット(LC')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(II) :

## 【数2】

10

20

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

30

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) = 環式カーボネットの 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ットポリオールの 5 . 1 ~ 4 . 8 p p m における共鳴面積および環式カーボネットの1つのH原子。

F(2 . 4) = 遊離、未反応PO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。

40

## 【0030】

因子 102 は、CO<sub>2</sub>(モル質量 44 g / モル)およびプロピレンオキシド(モル質量 58 g / モル)のモル質量の総和から得られ、因子 58 は、プロピレンオキシドのモル質量から得られ、因子 146 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。

## 【0031】

反応混合物中の環式カーボネット(CC')の重量比率(w/w%)は式(III) :

【数3】

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

10

[式中、Nの値は式(II)を用いて算出される。]

を用いて算出した。

【0032】

反応混合物中の組成値からのポリマー比率( $\text{CO}_2$ 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 $\text{CO}_2$ 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、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 $F = 4.4 / (4.4 + 5.8)$ 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 $\text{CO}_2$ 含量の値を、共重合および $\text{CO}_2$ 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(存在する場合、1,8-オクタンジオール)および $\text{CO}_2$ 非含有条件下でス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

【0033】

例えば、A1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官能性スター物質または少なくとも2つのH官能性ス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官能性スター物質または少なくとも2つのH官能性ス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 $\text{CO}_2$ 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いてもよい。

40

【0034】

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A1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<sub>1</sub> ~ C<sub>2~4</sub>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 - エチルヘキシリ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ラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシラン(3-glycidyl oxypropyl triethoxysilane)、3 - グリシジルオキシプロピルトリプロポキシラン、3 - グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシラン、3 - グリシジルオキシプロピルエチルジエトキシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリイソプロポキ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 - プ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】

アルコキシリ化活性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リ化活性基は、例えば、-OH、-NH<sub>2</sub>(第一級アミン)、-NH-(第二級アミン)、-SHおよび-CO<sub>2</sub>Hであり、-OHおよび-NH<sub>2</sub>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HuntsmanのJeffamine(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<sub>1</sub> ~ C<sub>2~4</sub>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<sub>1</sub> ~ C<sub>2~4</sub>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

## 【0037】

使用してもよい单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。使用してもよい单官能性アルコール類は次のものである:メタノ

40

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 - プテン - 1 - オール、3 - プチン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - プテン - 2 - オール、2 - メチル - 3 - プチン - 2 - オール、プロパルギルアルコール(propagyl alcohol)、2 - メチル - 2 - プロパノール、1 - t - プトキシ - 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 - プテン - 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 - プテンジオール、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 - ヘキサンジオール；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、ジブチレングルコールおよびポリブチレングルコール類）；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 - カプロラクトン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官能性スターの混合物中で使用できる。

20

## 【0039】

また、H官能性スター物質は、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）、Accolaim（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）3600Z、Desmophen（登録商標）190

30

40

50

0 U、Accclaim(登録商標)Polyol 2200、Accclaim(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、Baycol(登録商標)BD 1110、  
 Bayfill(登録商標)VPPU 0789、Baygal(登録商標)K 55、PET(登録商標)1004、Polyether(登録商標)S 180)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

20

30

40

**【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の物質分類、特に、分子量M<sub>n</sub>が200~4500g/mol、好ましくは400~2500g/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、ヘキサンジオール、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、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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または言及したアルコールの混合物である。使用するアルコール成分は、例えば、エタンジオール、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、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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または言及したアルコールの混合物である。使用するアルコール成分が二価または多価ポリエーテルポリオールである場合、同様にポリエーテルカーボネートポリオールを製造するためのスターター物質としての役割も果たすことができるポリエステルエーテルポリオールを得る。ポリエステルエーテルポリオールを製造するためにポリエーテルポリオールを使用する場合、数平均分子量M<sub>n</sub>が150~2000g/molであるポリエーテルポリオールが好ましい。

30

**【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<sub>n</sub>が150~4500g/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。

40

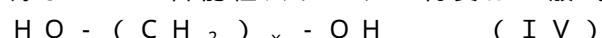
**【0042】**

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。

50

**【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-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカ

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(IV)のアルコールと -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 -カプロラクトンとの反応生成物、グリセロールと -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 -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 官能性スター物質として好ましく使用する。

## 【0044】

H 官能性スター物質は、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-ヘキサンジオール、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。

10

20

30

40

## 【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 A1 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<sub>2</sub> を H 官能性ス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。

40

## 【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 A1 のカーボネート基（「二酸化炭素由来単位」）の含量は、CO<sub>2</sub> 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.

50

0かつ25.0w/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、20mgKOH/g～250mgKOH/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。

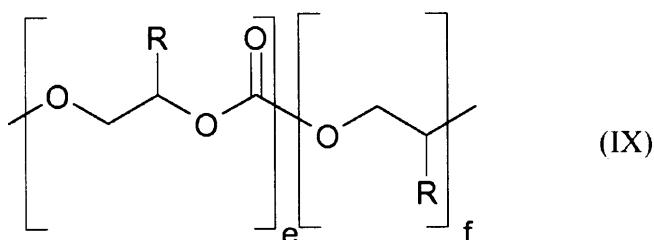
**【0050】**

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】**



10

20

30

40

50

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20mgKOH/g～250mgKOH/g、好ましくは20～112mgKOH/g、特に好ましくは20mgKOH/g～80mgKOH/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-プロパンオキシド(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、イソブレンモノオキシド、シクロペニテンオキシド、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C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>4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-エチルヘキシリ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ポキシシラン、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ポ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

## 【0055】

H官能性スター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、ヘキサンジオール、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、ハイドロキノン、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。

20

## 【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。

30

## 【0057】

成分A3

成分A3は、DIN53240に従った水酸基価が20mgKOH/g~250mgKOH/g、好ましくは20~112mgKOH/g、特に好ましくは20mgKOH/g~80mgKOH/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官能性スターター化合物としては、成分A2に記載したものの同一の物質が考慮に値する。

40

## 【0060】

しかしながら、H官能性スター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35~40mgKOH/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。

50

## 【0062】

成分A4

成分A4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ットポリオールなどの塩基性ポリオール中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ット混合物の、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その場重合によって製造される。好ましくは、PHD分散物は、75~85w/w%の2,4-トリレンジイソシアネット(2,4-TDI)と15~25w/w%の2,6-トリレンジイソシアネット(2,6-TDI)の混合物から用いられるイソシアネット混合物を、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)のアルコキシル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ットポリオール中で、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ッ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ット-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ットポリオールであり、このポリエーテル(カーボネット)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3mgKOH/g~112mgKOH/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2072204A号、独国特許出願第3103757A1号および米国特許第4374209A号に詳細に記載されている。

## 【0063】

成分A5

熟練者に馴染みがあり、かつ成分A1~A4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A5として使用することができる。

## 【0064】

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、ペンタエリトリトール)、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A1~A4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ッ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B2の定義下に入る化合物に属さない。

## 【0065】

成分B1

成分B1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。

## 【0066】

成分B1中では尿素のみを使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0067】

成分B1の使用量は、成分A1およびA2の合計重量部に対して、0.05～1.5重量部、好ましくは0.1～0.5重量部、特に好ましくは0.25～0.35重量部である。

## 【0068】

成分B2

成分B2は成分A1およびA2の合計重量部に対して、0.03～1.5重量部、好ましくは0.03～0.5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。

## 【0069】

好ましくは、成分B2中のアミン系触媒の含量は、成分B1に対して50w/w%以下、特に好ましくは成分B1に対して25w/w%以下である。非常に特に好ましくは、成分B2にアミン系触媒は含まれない。

## 【0070】

例えば、カルボン酸のスズ(i i)塩は成分B2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2～20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。

## 【0071】

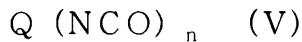
アミン系触媒を言及してもよく、それらは少量で使用することが可能である(上記を参照のこと):脂肪族第三級アミン類(例えば、トリメチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、n, n-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-n-イソプロパノールアミン)、脂環式第三級アミン類(例えば、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン)、脂肪族アミノエーテル類(例えば、ビスジメチルアミノエチルエーテル、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノールおよびn, n, n-トリメチル-n-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル)、脂環式アミノエーテル類(例えば、n-エチル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

## 【0072】

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2～18個、好ましくは6～10個有する脂肪族炭化水素残部、C原子を4～15個、好ましくは6～13個有する脂環式炭化水素残部またはC原子を8～15個、好ましくは8～13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. Sieffken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。

## 【0073】

ポリイソシアネートは、例えば欧洲特許出願第0007502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、アロファーネート基、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。

20

## 【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。

## 【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】

30

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

## 【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VII卷、G. Oertelより出版、Carl-Hanser-Verlag、Munich、第3版、1993、例えば104～127ページに記載されている。

#### 【0080】

例えば、欧州特許出願公開第355000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VII卷、Vieweg and Hoechtl編、Carl-Hanser-Verlag、Munich 1993、例えば139～265ページに記載されている。

#### 【0081】

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。10

#### 【0082】

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。20

#### 【0083】

本発明による軟質フォームのバルク密度は、DIN EN ISO 845によれば、  
16～60 kg/m<sup>3</sup>、好ましくは20～50 kg/m<sup>3</sup>の範囲であり、この低いバルク密度は液体CO<sub>2</sub>によって得られる。

#### 【実施例】

#### 【0084】

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%30

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～<80 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、Borealis AG、Viennaからの市販品

B 1 - 2：DABCO NE500、Versum Materials、Norde rstedt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：Niax触媒A-1：Momentive Performance Materials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40

B 2 - 2：DABCO T-9、Versum Materials、Norde rstedtからの市販品、スズ-(ii)-エチルヘキサンエート

E：Tegostab BF 2370、Evonik Nutrition & Care、Essenからの市販品

C - 1：Desmodur T 80、Covestro AGからの市販品

C - 2：Desmodur TB 1、Covestro AG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-GCおよ50

## び - G C / M S ( H e a d s p a c e - G C a n d - G C / M S ) :

重量がおよそ ± 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、シリコー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 M 41 L 0505273) の予熱したオープン内で 140 °C 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 Rx - 5 Sil MS タイプカラム (Restek、長さ 20 m、内部直径 0.15 mm、厚さ 2.0 μm) に分割した。オープン温度は 2 分間 45 °C で維持し、1 °C / 分で 150 °C に上昇させ、かつ 45 °C / 分で 310 °C 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 °C 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が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
A 1 / A 2	[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
B 2 - 1	[重量部]	0.11	0.11	0	0
B 1 - 1	[重量部]	0	0	0.24	0
B 1 - 2	[重量部]	0	0	0	0.28
B 2 - 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

10

20

30

40

50

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2016/078033
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G18/76      C08G18/16      C08G18/44      C08G18/48 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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) 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 -----	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) page 28, lines 8-18; claims 13-14 -----	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) page 13, lines 23-27; claim 1 page 14, lines 3-4,7-9 -----	10-12
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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

1

**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 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

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2016/078033
---

A. KLASIFIZIERUNG 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 Mindestpräststoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräststoff 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) 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 -----	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) Seite 28, Zeilen 8-18; Ansprüche 13-14 -----	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) Seite 13, Zeilen 23-27; Anspruch 1 Seite 14, Zeilen 3-4,7-9 -----	10-12
		-/-

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	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*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)	*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
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeende datum des internationalen Recherchenberichts
8. Februar 2017	17/02/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Scheuer, Sylvie

**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
1		

**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,R0,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、ゲルステンカンプ、12

(72)発明者 ルツ、プラッサト

ドイツ連邦共和国レーバークーゼン、シュレーブッシュ、ハイデ、14

(72)発明者 ベルト、クレスチエブスキー

ドイツ連邦共和国ケルン、フォア、ゼルコレン、16

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	