

(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2015-533907

(P2015-533907A)

(43) 公表日 平成27年11月28日(2015.11.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 18/42</b> (2006.01)	CO8G 18/42	F 4J034
<b>CO8G 18/00</b> (2006.01)	CO8G 18/00	F
<b>CO8G 101/00</b> (2006.01)	CO8G 101:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2015-538423 (P2015-538423)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成25年10月23日 (2013.10.23)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月19日 (2015.6.19)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/072117		ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルターゼン
(87) 国際公開番号	W02014/064130	(74) 代理人	100117787
(87) 国際公開日	平成26年5月1日 (2014.5.1)		弁理士 勝沼 宏仁
(31) 優先権主張番号	12190080.7	(74) 代理人	100126099
(32) 優先日	平成24年10月26日 (2012.10.26)		弁理士 反町 洋
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルポリオールに基づく軟質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、二つのジカルボン酸からなるポリエステルポリオール成分を出発材料として使用する、軟質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリエステル - ポリオール系軟質ポリウレタンフォームの製造方法であって、

A 1 100重量部の少なくとも一つのポリエステルポリオールであって、該ヒドロキシ価が40mg KOH/g ~ 85mg KOH/gであり、酸価が5mg KOH/g未満であり、エステル基濃度が9.80mol/kg未満であり、

A 1.1 少なくとも二つのジカルボン酸、および

A 1.2 少なくとも一つの二価および/または多価脂肪族アルコール

の反応により得られるポリエステルポリオール、

A 2 0.5 ~ 2.5重量部(成分A 1の重量部に対して)の水および/または物理的発泡剤、

A 3 0.05 ~ 1.0重量部(成分A 1の重量部に対して)の補助物質および添加剤であって、

a) 触媒、

b) 界面活性添加剤、

c) 顔料または難燃剤、

などの補助物質および添加剤、

A 4 0 ~ 1.0重量部(成分A 1の重量部に対して)の化合物であって、イソシアナート - 反応性水素原子を含み、分子量が62 ~ 399である化合物、

を含んでなる成分Aと、

二価および/または多価イソシアナートを含んでなる成分B

との反応により製造され、

前記製造が、インデックス50 ~ 250で行われ、

本願で記載する成分A 2 ~ A 4の全重量部が、成分A 1の100重量部に対してである、製造方法。

## 【請求項 2】

成分A 1が、少なくとも95重量%の脂肪族ポリエステルを含んでなる、請求項 1に記載の方法。

## 【請求項 3】

成分A 1.1として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸および/またはセバシン酸からなる群からの少なくとも二つの化合物を使用する、請求項 1または 2に記載の方法。

## 【請求項 4】

成分A 1.2が、少なくとも90重量%の程度まで、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび/またはトリメチロールプロパンからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3のいずれか 1項に記載の方法。

## 【請求項 5】

成分A 1.1および/またはA 1.2の少なくとも一つが、発酵製法により調製され、および/または生物由来のものである、請求項 1 ~ 4のいずれか 1項に記載の方法。

## 【請求項 6】

成分A 1.1として、発酵により調製されたコハク酸および/またはバイオ製法によるセバシン酸および/またはバイオ製法によるアゼライン酸が使用される、請求項 1 ~ 5のいずれか 1項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記製造がインデックス75 ~ 115で行われる、請求項 1 ~ 6のいずれか 1項に記載の方法。

## 【請求項 8】

成分Bとして、2, 4 - トルエンジイソシアナート、2, 6 - トルエンジイソシアナート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアナート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアナート、2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアナートおよびポリフェニルポリメチ

10

20

30

40

50

レンポリイソシアナートからなる群から選択される少なくとも一つの化合物が使用される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法により得られる軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 10】

ヒドロキシル価が  $40 \text{ mg KOH / g} \sim 85 \text{ mg KOH / g}$  であり、酸価が  $5 \text{ mg KOH / g}$  未満であり、エステル基濃度が  $9.80 \text{ mol / kg}$  未満であるポリエステルポリオール A 1 の製造方法であって、前記ポリエステルポリオールが、

A 1. 1 少なくとも二つのジカルボン酸、および

A 1. 2 少なくとも一つの二価および / または多価脂肪族アルコール

の反応により得られ、かつ、

前記ポリエステルポリオールが、少なくとも 95 重量%の程度まで脂肪族ポリエステルである、製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の製造方法により得られるポリエステルポリオール A 1。

【請求項 12】

軟質ポリウレタンフォームの製造における、請求項 11 に記載のポリエステルポリオール A 1 の使用。

【請求項 13】

家具装飾材料、マットレス、自動車シート、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジ、織物インレーおよび構造要素の製造における、請求項 9 に記載の軟質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、少なくとも二つのジカルボン酸から構築されたポリエステルポリオール成分を出発材料として使用する、軟質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルポリオールは、商業的には単量体ジカルボン酸、それらの酸無水物および / またはそれらの低分子量ジアルキルエステルならびにアルコール成分の重縮合により得られる。

【0003】

石油備蓄の保護を議論する中で、そのような原料を、完全にまたは部分的に、再生可能な原料で置き換えることが、プラスチック製造業の一部に対する可能な貢献として考えられている。ポリエステルポリオールを製造できる構造的単位、すなわち脂肪族ポリカルボン酸および脂肪族ポリオールは商業的に入手可能であるが、対応する芳香族ポリイソシアナートは、現在のところ商業的に得ることはできない。

【0004】

ポリエステル - ポリオール系の軟質ポリウレタンフォーム自体は、長い間知られており、広く記載されている。広範囲の脂肪族および芳香族ポリカルボン酸が、ポリエステルポリオールの製造に用いられるとして、先行技術に開示されている。たとえば、DE 199 099 78 A 1 によれば、好適なポリエステルポリオールは、2 ~ 12 個の炭素原子を有する有機ジカルボン酸および多価アルコールの縮合により製造できる。好ましくは、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸、ならびにそれらの混合物が使用される。ポリオールに関しては、2 ~ 12 個の炭素原子を有する多価アルコール、特に好ましくは、エチレングリコールから 1, 6 - ヘキサンジオールまでの群、特にジエチレングリコールおよび少量のグリセロールおよび / またはトリメチロールプロパンが使用される。

【0005】

EP 0672696 A 1 は、最終的に軟質 PUR フォームに使用されるポリエステルポ

10

20

30

40

50

リオールの調製に好適な、数多くのカルボン酸、ジオールおよびポリオールを開示している。

【0006】

US 5,908,871 (カラム3、16行目)、US 4,331,555 (カラム10、6行目)、FR 1288300A (ポリエステルAおよびB)、DE 19528539A1 (実施例2-4) および DE 19949091A1 (実施例1-2) も同様に、ポリエステルポリオール合成のための広範囲な出発材料を開示している。

【0007】

US 2006/0046067A1 は、少なくとも二つのジカルボン酸および少なくとも一つの二価および/または多価脂肪族アルコールの反応により得られるポリエステルポリオールの製造を開示している。しかしながら、US 2006/0046067 は、5重量%を超える芳香族ジカルボン酸を含んでなるポリエステルポリオールを開示している。

10

【0008】

EP 0017060A1 は、有機ポリイソシアナートをポリエステルポリオールと反応させることにより、ポリウレタンエラストマーを製造する方法を開示している。しかしながら、これらのポリエステルポリオールは、エステル基濃度が9.80 mol/gを超えている。

【0009】

GB 1475541A および EP 0044969A1 は、ポリエステルポリオールに基づくポリウレタンフォームの製造に、または熱可塑的に加工し得るポリウレタンエラストマーの製造に使用されるポリエステルポリオールを開示している。これらのポリエステルポリオールは、エステル基濃度が9.80 mol/gを超えている。

20

【0010】

ポリウレタンハンドブック、第二版 (G.Oertel, Carl Hanser Verlag 1993) は、軟質ポリエステルフォームの製造に使用できるポリエステルポリオールの選択に関して、さらなる詳細を記載していない (201頁および67頁参照)。

【0011】

上記特許明細書から推測されることは、ポリエステル-ポリオール系の軟質ポリウレタンフォームにおいて、ポリエステルポリオールの数平均モル質量は、約2000~4000 Daの範囲内にすべきであり、ヒドロキシル官能性は、2~3の範囲内にすべきであるということである。したがって、これまで公知の、上記のモル質量およびヒドロキシル官能性の範囲内に入るすべてのポリエステルポリオールは、対応する軟質ポリウレタンフォームの製造に好適なはずである。しかし、本発明の範囲内では、すべての可能なポリエステルポリオールが軟質ポリウレタンフォームの製造に適している訳ではないことを示すことができた。

30

【0012】

したがって、ヒドロキシル価60 mg KOH/g および官能性2.7で、数平均モル質量2525 Daに相当する、コハク酸、ジエチレングリコールおよび1,1,1-トリメチロールプロパンから構成されたポリエステルポリオールは、軟質ポリウレタンフォームの製造に好適なはずである。しかしながら、これはまったくあてはまらない。実際、そのようなポリエステルポリオールの使用は、同じヒドロキシル価および官能性を有するが、アジピン酸から得られるポリエステルポリオールとは対照的に、フォームの処方は同じであるが、膨張するフォームの崩壊につながる。このようなポリエステルポリオール成分が、軟質ポリウレタンフォームの製造に好適であるためには、ポリエステルポリオール成分が満たさなければならないさらなる要求があることは明らかである。

40

【0013】

したがって、本発明の目的は、このような欠陥を無くした軟質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。特に環境保護の理由から、とりわけ、再生可能な原材料から得られるポリエステルポリオール成分を使用することにも利点がある。

【発明の概要】

50

## 【0014】

驚くべきことに、上記の目的は、ポリエステル-ポリオール系軟質ポリウレタンフォームの製造方法であって、

A 1 100重量部の少なくとも一つのポリエステルポリオールであって、該ヒドロキシル価が40mg KOH/g ~ 85mg KOH/gであり、酸価が5mg KOH/g未満であり、エステル基濃度が9.80mol/kg未満であり、好ましくは2.0 ~ 9.80mol/kgであり、特に好ましくは6.0 ~ 9.75mol/kgであり、

A 1.1 少なくとも二つのジカルボン酸、および

A 1.2 少なくとも一つの二価および/または多価脂肪族アルコール

の反応により得られるポリエステルポリオール、

A 2 0.5 ~ 25重量部、好ましくは1.5 ~ 6重量部(成分A 1の重量部に対して)の水および/または物理的発泡剤、

A 3 0.05 ~ 10重量部、好ましくは0.2 ~ 4重量部(成分A 1の重量部に対して)の補助物質および添加剤であって、

a) 触媒、

b) 界面活性添加剤、

c) 顔料または難燃剤、

などの補助物質および添加剤、

A 4 0 ~ 10重量部、好ましくは0 ~ 5重量部(成分A 1の重量部に対して)の化合物であって、イソシアナート-反応性水素原子を含み、分子量が62 ~ 399である化合物、

を含んでなる成分A(ポリオール製剤)と、

二価および/または多価イソシアナートを含んでなる成分B

との反応により製造され、

前記製造が、インデックス50 ~ 250、好ましくは70 ~ 130、特に好ましくは75 ~ 115で行われ、

本願で記載する成分A 2 ~ A 4の全重量部が、成分A 1の100重量部に対してである製造方法により達成されることが分かった。

## 【0015】

本発明は、本発明の方法により製造されたポリエステル-ポリオール系軟質ポリウレタンフォームをさらに提供する。これらの軟質ポリウレタンフォームは、好ましくはDIN EN ISO 3386-1-98によるかさ密度が、10kg/m<sup>3</sup> ~ 150kg/m<sup>3</sup>、好ましくは20kg/m<sup>3</sup> ~ 70kg/m<sup>3</sup>の範囲内であり、DIN EN ISO 3386-1-98による圧縮強度が0.5kPa ~ 20kPa(40%変形および第4サイクル)である。

## 【0016】

本発明は、さらに、ヒドロキシル価が40mg KOH/g ~ 85mg KOH/gであり、酸価が5mg KOH/g未満であり、エステル基濃度が9.80mol/kg未満であり、好ましくは2.0 ~ 9.80mol/kgであり、特に好ましくは6.0 ~ 9.75mol/kgであるポリエステルポリオールA 1の製造方法であって、前記ポリエステルポリオールが、

A 1.1 少なくとも二つのジカルボン酸、および

A 1.2 少なくとも一つの二価および/または多価脂肪族アルコール

の反応により得られる、ポリエステルポリオールA 1の製造方法を提供する。

## 【0017】

本発明は、さらに、ヒドロキシル価が40mg KOH/g ~ 85mg KOH/gであり、酸価が5mg KOH/g未満であり、エステル基濃度が9.80mol/kg未満であり、好ましくは2.0 ~ 9.80mol/kgであり、特に好ましくは6.0 ~ 9.75mol/kgであるポリエステルポリオールA 1を提供する。

## 【0018】

成分A 1

10

20

30

40

50

本発明で使用するポリエステルポリオールは、少なくとも二つのジカルボン酸（A 1 . 1）および少なくとも一つの二価および/または多価脂肪族アルコール（A 1 . 2）の重縮合により得られ、重縮合は、触媒の存在下で少なくとも部分的に行われる。

【0019】

成分 A 1 は、少なくとも 95 重量%の程度まで脂肪族ポリエステルであるポリエステルを含んでなり、その成分 A 1 . 2 は、少なくとも 90 重量%の程度まで、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび/またはトリメチロールプロパンからなる群から選択される。

【0020】

使用するポリエステルポリオールは、酸価が 5 mg KOH / g 未満であり、好ましくは 4 mg KOH / g 未満である。これは、得られる反応生成物の酸価が 5 mg KOH / g 未満、好ましくは 4 mg KOH / g になった時に、重縮合を終わらせることにより達成される。使用するポリエステルポリオールは、ヒドロキシル価が 40 mg KOH / g ~ 85 mg KOH / g であり、好ましくは 45 ~ 75 mg KOH / g であり、官能性が 2 ~ 6 であり、好ましくは 2 ~ 3 であり、特に好ましくは 2 . 2 ~ 2 . 8 である。使用するポリエステルポリオールのエステル基濃度は、9 . 80 mol / kg 未満であり、好ましくは 2 . 0 ~ 9 . 80 mol / kg であり、特に好ましくは 6 . 0 ~ 9 . 75 mol / kg である。

10

【0021】

エステル基濃度（極性）は、まずバッチサイズを [ g ] で決定することにより、すなわち、使用するすべての酸成分およびアルコール成分の合計の [ g ] を得ることにより、製剤から直接計算される。次いで、全カルボキシル基が完全に変換した場合に算術的に得られる反応水を、その合計から差し引く（カルボキシル基の数 × 使用するカルボン酸のモル数 [ mol ] × 水（= 18 g / mol）のモル重量）。エステル基に変換された、使用する酸のカルボキシル基は、ポリエステルの 1 キログラムに対して正規化する。これは、下記の式（I）を与える。

20

エステル基濃度 [ mol / kg ] = エステル基に変換された COOH 基のモル [ mol ] / (バッチサイズ [ g ] - 完全に変換した場合の反応水の量 [ g ]) × 1000 (I)

【0022】

ポリエステル成分の官能性も同様に、式（II）により製剤から得られる。

30

ポリエステル成分の官能性 = OH 末端基の数 / 分子の数 (II)

【0023】

分子の数は、形成されたエステル基のモルを、使用する全物質のモルの合計から差し引くことにより得られる。ポリカルボン酸だけを使用する場合、形成されたエステル基のモル数は、形成された反応水のモル数に対応する。無水カルボン酸の場合、それに応じて少ない水が形成され、低分子量アルキルエステルを使用する場合、低分子量アルコールが水の代わりに形成される。

【0024】

OH 末端基の数は、エステル基に変換されたカルボキシル基のモルを、使用する OH 基のモルから差し引くことにより得られる。

40

【0025】

成分 A 1 . 1 は、2 ~ 12 個の、好ましくは 2 ~ 10 個の炭素原子を、カルボキシル基間に有する有機ジカルボン酸を少なくとも二つ含んでなる。好適なジカルボン酸は、たとえばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸および/またはテトラデカン二酸またはそれらの酸無水物および/またはそれらの低分子量ジアルキルエステルである。好ましくはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸および/またはセバシン酸であり、特に好ましくはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸

50

およびセバシン酸である。成分 A 1 . 1 は、発酵製法により調製されるか、または生物由来のジカルボン酸を少なくとも一つ含むことができる。

【 0 0 2 6 】

上記の脂肪族ジカルボン酸に加えて、A 1 . 1 に対して 1 0 重量 % までの芳香族ジカルボン酸、たとえばフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸および / またはそれらのジアルキルエステルを使用することができる。

【 0 0 2 7 】

成分 A 1 . 2 は、モル質量  $62 \text{ g/mol} \sim 400 \text{ g/mol}$  の、二価および / または多価脂肪族アルコールおよび / またはポリエーテルアルコールを含んでなる。これらのアルコールとしては、たとえば、1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、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、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、ペンタエリトリールおよび / またはトリメチロールプロパンが挙げられる。好ましくは、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパンおよび / またはグリセロールであり、特に好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび / またはトリメチロールプロパンである。成分 A 1 . 2 は、発酵製法により調製されるか、または生物由来のアルコールを少なくとも一つ含むことができる。

10

20

【 0 0 2 8 】

上記アルコールは、反応水と共に放出されることがない沸点を有し、通常の反応温度で好ましくない二次反応を起こすこともない。

【 0 0 2 9 】

重縮合は、当業者には公知の好適な触媒の存在下、または非存在下で行うことができる。

【 0 0 3 0 】

エステル縮合反応は、減圧下、昇温と同時に蒸留により縮合反応で形成された水、または低分子量アルコールを除去しながら行うことができる。同様に、エステル縮合反応は、エンレーナーとしてトルエンのような有機溶剤の存在下での共沸プロセスにより、またはキャリアガスプロセスにより、すなわち、窒素や二酸化炭素といった不活性ガスと共に、形成された水を排除しながら行うことができる。

30

【 0 0 3 1 】

重縮合における反応温度は、好ましくは  $150 \sim 250$  である。温度は、 $80 \sim 230$  でもよい。

【 0 0 3 2 】

成分 A 2

成分 A 2 として、水および / または物理的発泡剤を使用する。たとえば、二酸化炭素および / または容易に揮発する有機物質を物理的発泡剤として使用する。

【 0 0 3 3 】

40

成分 A 3

成分 A 3 としては、

- a) 触媒 ( 活性剤 )
- b) 界面活性添加剤 ( 界面活性剤 )、たとえば乳化剤および泡安定剤、特に、Tegostab ( 登録商標 ) LF シリーズの製品などの低排出物質の界面活性添加剤、
- c) 添加剤、たとえば反応遅延剤 ( たとえば塩酸または有機酸ハロゲン化物などの酸反応性物質 )、セル調整剤 ( たと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、着色剤、難燃剤 ( たとえばリン酸トリクレシルまたはポリリン酸アンモニウム )、エイジングおよび気候の影響に対する安定剤、可塑剤、静真菌性および静細菌性作用を有する物質、充填剤 ( たとえば硫酸バリウム、珪藻土、黒ぼくまたは沈降石灰

50

) および離型剤、  
 といった補助物質および添加剤を使用する。

【0034】

所望により併用するこれらの補助物質および添加剤は、たとえばEP - A 0 0 0 0 3 8 9、18~21頁に記載されている。本発明で所望により共に併用する補助物質および添加剤のさらなる例、およびこれらの補助物質および添加剤の使用および作用様式の詳細は、たとえば、Kunststoff-Handbuch, Volume VII, G. Oertelにより出版、Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第3版、1993、の104~127頁に記載されている。

【0035】

触媒としては、脂肪族第三級アミン(たとえばトリメチルアミン、テトラメチルブタンジアミン)、環状脂肪族第三級アミン(たとえば1,4-ジアザ(2,2,2)-ピシクロオクタン)、脂肪族アミノエーテル(たとえばジメチルアミノエチルエーテルおよびN,N,N-トリメチル-N-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル)、環状脂肪族アミノエーテル(たとえばN-エチルモルホリン)、脂肪族アミン、環状脂肪族アミン、尿素、尿素的誘導体(たとえばアミノアルキル尿素、たとえばEP - A 0 1 7 6 0 1 3参照、特に(3-ジメチルアミノプロピルアミン)-尿素)およびスズ触媒(たとえば酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジラウラート、スズオクトアート)を使用するのが好ましい。

10

【0036】

特に好ましくは、触媒として、

20

) 尿素、尿素的誘導体および/または

) それぞれにおいてイソシアナートと化学的に反応する官能基を含む、アミンおよびアミノエーテル。官能基は、好ましくはヒドロキシル基、第一級または第二級アミノ基である。これらの特に好ましい触媒には、大きく低下した移動および排出挙動を示すという利点がある。

【0037】

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

30

【0038】

成分A4

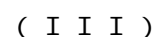
所望により、成分A4として、少なくとも2個のイソシアナート反応性水素原子を有し、分子量32~399である化合物を使用する。これらは、ヒドロキシル基および/またはアミノ基および/またはチオール基および/またはカルボキシル基を含む化合物、好ましくはヒドロキシル基および/またはアミノ基を含む化合物を意味し、連鎖延長剤または架橋剤として作用すると理解される。これらの化合物は、一般的に2~8個、好ましくは2~4個のイソシアナート反応性水素原子を含む。たとえば、成分A4として、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ソルビトールおよび/またはグリセロールを使用することができる。成分A4による化合物のさらなる例は、EP - A 0 0 0 7 5 0 2の16~17頁に記載されている。

40

【0039】

成分B

好適な二価および/または多価イソシアナートは、たとえば、W. Siefkenにより、Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, 75~136頁に記載されているような、脂肪族、環状脂肪族、芳香脂肪族、芳香族および複素環式ポリイソシアナート、たとえば式(I I I)



50



式中、 $n = 2 \sim 4$ 、好ましくは $2 \sim 3$ 、および

Qは、 $2 \sim 18$ 個、好ましくは $6 \sim 10$ 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素ラジカル、 $4 \sim 15$ 個、好ましくは $6 \sim 13$ 個の炭素原子を有する環状脂肪族炭化水素ラジカル、または $8 \sim 15$ 、好ましくは $8 \sim 13$ 個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素ラジカルを表す。

#### 【0040】

たとえば、EP-A0007502の7～8頁に記載されているようなポリイソシアナートがある。一般的に、商業的に容易に入手できるポリイソシアナート、たとえば2,4-および2,6-トルエンジイソシアナート、ならびにこれら異性体の任意の混合物(「TDI」); アニリン-ホルムアルデヒド縮合およびそれに続くホスゲン化により製造されるようなポリフェニルポリメチレンポリイソシアナート(「粗製MDI」)、およびカルボジイミド基、ウレタン基、アロファナート基、イソシアヌラート基、ウレア基またはビウレット基を含むポリイソシアナート(「変性ポリイソシアナート」)、特に2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアナートまたは4,4'-および/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートから誘導された変性ポリイソシアナートが好ましい。ポリイソシアナートとしては、2,4-および2,6-トルエンジイソシアナート、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ナートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアナート(「多核MDI」)からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を使用するのが好ましく、2,4-および2,6-トルエンジイソシアナートの混合物が、ポリイソシアナートとして使用するのに特に好ましい。

10

20

#### 【0041】

軟質ポリウレタンフォームの製造には、反応成分を、たとえばEP-A355000に記載されているような機械的装置を使用することが多い、それ自体公知の一工程製法により反応させる。本発明にも好適な処理装置の詳細は、Kunststoff-Handbuch, Volume VII, ViewegおよびHochtlenにより出版、Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1993, 139～265頁に記載されている。

#### 【0042】

軟質ポリウレタンフォームは、成形フォームとして、またはスラブストックフォームとして製造することができる。したがって、本発明は、軟質ポリウレタンフォームの製造方法、この方法により製造した軟質ポリウレタンフォーム、この方法により製造した軟質ポリウレタンスラブストックフォームまたは軟質ポリウレタン成形フォーム、軟質ポリウレタンフォームの成形品製造における使用、および成形品自体を提供する。本発明により得られる軟質ポリウレタンフォームは、たとえば家具装飾材料、織物インレー、マットレス、自動車シート、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジおよび構造要素に使用される。

30

#### 【0043】

インデックスは、イソシアナート基(NCO)の化学量論的量に実際に使用するイソシアナートの量、すなわちOH当量を変換するための計算量の%比を示す。

$$\text{インデックス} = \left[ \frac{\text{(使用したイソシアナート量)}}{\text{(イソシアナートの計算量)}} \right] \cdot 100 \quad (\text{IV})$$

40

#### 【0044】

本発明の意味における軟質ポリウレタンフォームは、DIN EN ISO 3386-1-98によるかさ密度が  $10 \text{ kg/m}^3 \sim 150 \text{ kg/m}^3$  であり、好ましくは  $20 \text{ kg/m}^3 \sim 70 \text{ kg/m}^3$  であり、DIN EN ISO 3386-1-98による圧縮強度が  $0.5 \text{ kPa} \sim 20 \text{ kPa}$  (40%変形で、第4サイクルにおける)である軟質ポリウレタンフォームである。

#### 【0045】

##### 実施例

本発明を、下記の例によりさらに説明する。これらの例中、使用する材料および略号は、下記の意味および供給元を有する。

アジピン酸 BASF SE、ドイツ

50

コハク酸 バイオ製法によるコハク酸 Reverdia (DSMとRoquetteの合併会社)、オランダ

セバシン酸 セバシン酸JHG、Jinghua、中国

アゼライン酸 Emerox (登録商標) 1101、Emery Oleochemicals GmbH、ドイツ

無水グルタル酸 Acros、ドイツ

モノエチレングリコール INEOS GmbH、ドイツ

ジエチレングリコール INEOS GmbH、ドイツ

トリメチロールプロパン Lanxess AG、ドイツ

塩化スズ (I I) 二無水物 Aldrich、ドイツ

B 1 トルエンジイソシアナート、約 80 重量%の 2, 4 - トルエンジイソシアナートおよび約 20 重量%の 2, 6 - トルエンジイソシアナートを含む、Bayer MaterialScience AG、ドイツ 10

B 2 トルエンジイソシアナート、約 65 重量%の 2, 4 - トルエンジイソシアナートおよび約 35 重量%の 2, 6 - トルエンジイソシアナートを含む、Bayer MaterialScience AG、ドイツ

A 3 - 1 Silbyk (登録商標) 9100 ポリエーテル変性したポリシロキサン、フォーム安定剤、B Y K Chemie

A 3 - 2 Tegostab (登録商標) B 2370 ポリシロキサン - ポリオキシアルキレンブロック共重合体、フォーム安定剤、Goldschmidt

A 3 - 3 Tegostab (登録商標) B 8324 ポリシロキサン - ポリオキシアルキレンブロック共重合体、フォーム安定剤、Goldschmidt 20

A 3 - 4 触媒 15 重量部の RCA (登録商標) 117 (N, N' - ジメチルピペラジン)、Rheinchemie GmbH、15 重量部の Niox (登録商標) A30、Momentive Performance Material Inc.、および 70 重量部の直鎖状ポリエーテルポリオール、OH 価 56 mg KOH / g および 60 mol % の第一級 OH 末端基を含む、の混合物

【0046】

分析は、下記のように行った。

動的粘度 MCR 51レオメーター、Anton Paar、DIN 53019による。

ヒドロキシル価 (OH 価) は、DIN 53240により測定した。

酸価は、DIN 53402により測定した。 30

かさ密度は、DIN EN ISO 3386-1-98により測定した。

圧縮強度は、DIN EN ISO 3386-1-98により測定した (40%変形、第1および第4サイクル)。

圧縮永久ひずみ DV R 50% (C t) は、DIN EN ISO 1856-2001-03により測定した。

引張強度および破断点伸びは、DIN EN ISO 1798により測定した。

【0047】

実施例 A 1 - 1 (C) を使用するポリエステルポリオール A 1 の製造 - 比較 -

アジピン酸 (35 mol、55.2 重量%に相当する) を 5111.6 g、ジエチレングリコール (35.9 mol、41.15 重量%に相当する) を 3810 g および 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン (2.52 mol、3.65 重量%に相当する) を 337.7 g を、機械的攪拌機、50 cm の Vigreux カラム、温度計、窒素注入口、およびカラムヘッド、蒸留ブリッジおよび真空メンブランポンプを備えた 10 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、混合物を窒素で覆い、反応水を蒸留により除去しながら、200 で 60 分間加熱した。8 時間後、160 mg の二塩化スズ二水和物 (最終生成物に対して 20 ppm に相当) を加え、反応を続行した。総反応時間 15 時間の後、圧力を 5 時間かけて徐々に 15 mbar に下げた。さらなる反応中、酸価をモニターした。総反応時間 35 時間の後、酸価は 1.25 mg KOH / g であった。 40

ポリエステル A 1 - 1 (C) の分析

ヒドロキシル価 60.0 mg KOH / g、理論値 66 mg KOH / g

酸価 1.25 mg KOH / g 50

粘度 1280 mPas (75 )

【0048】

エステル基濃度は、まずバッチサイズを測定し(5111.6g + 3810g + 337.7g = 9259.3g)、すべてのカルボキシル基(2 × 35 mol × 18g/mol = 1260g)が完全に変換した場合に算術的に得られる反応水をそこから差し引き、エステル基に変換されたアジピン酸のカルボキシル基をポリエステル1キロに正規化することにより、処方物から直接計算した。

エステル基濃度 = 2 × 35 mol / (9259.3g - 1260g) × 1000 = 8.8 molのエステル基 / ポリエステルA1-1(C)のkg

【0049】

【表1】

10

表1: ポリエステルポリオールA1の処方 - 先行技術(A1-1(C)および比較例(A1-2(C)~A1-4(C))

		A1-1(C)	A1-2(C)	A1-3(C)	A1-4(C)
アジピン酸	[wt.%]	55.46			
コハク酸	[wt.%]		50.27	49.53	49.93
ジエチレン グリコール	[wt.%]	41.23	46.31	45.85	47.96
トリメチロール プロパン	[wt.%]	3.31	3.42	4.62	2.11
-反応水	[wt.%]	13.66	15.33	15.1	15.22
塩化スズ(II)・ 2H <sub>2</sub> O	[ppm]	20	20	20	20
特性					
OH価	[mgKOH/g]	60	60.6	82.4	66.0
酸化	[mgKOH/g]	1.25	0.6	0.96	0.18
官能性		2.73	2.7	2.73	2.35
エステル基濃度	[mol/kg]	8.8	10.1	9.9	10.0
粘度75°C	[mPas]	1280	2570	1360	1360

20

30

(C)は比較を意味する

【0050】

ポリエステルA1-1(C)~A1-4(C)は、単一のジカルボン酸を使用して合成した。比較例A1-1(C)だけが、特許請求の範囲の範囲内のエステル基濃度を示す。A1-2(C)~A1-4(C)は、9.9 mol/kg以上のエステル基濃度を示し、すなわちこれらは、本発明の範囲外にある。

40

【0051】

表1からのポリエステルポリオールを使用する軟質ポリウレタンスラブストックフォームの製造

下記の表2に示す例に挙げた物質を、ポリウレタンフォームの製造に従来使用されている処理様式で一工程製法により、互いに反応させた。

【0052】

【表 2】

表2:表1からのポリエステルポリオールを使用する可塑性ポリウレタンスラブストックフォームの製造の処方

実施例		1(C)	2(C)	2A(C)	3(C)	4(C)	4A(C)
A1-1(C)	[Pts.]	100					
A1-2(C)	[Pts.]		100	100			
A1-3(C)	[Pts.]				100		
A1-4(C)	[Pts.]					100	100
水 (加えられた)	[Pts.]	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
A3-1	[Pts.]		1.00		1.00	1.00	1.00
A3-2	[Pts.]			1.00			
A3-3	[Pts.]	1.00					
A3-4	[Pts.]	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
合計	[Pts.]	105.70	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7
B1	[Pts.]	19.20	19.20	19.20	20.62	19.69	19.69
B2	[Pts.]	19.20	19.20	19.20	20.62	19.69	19.69
合計	[Pts.]	38.41	38.40	38.40	41.24	39.38	39.38
インデックス		100	100	100	100	100	100
開始時間	[s]	15	15	20		20	15
上昇時間	[s]	83	15	15		40	35
テストデータ							
かさ密度	[kg/m <sup>3</sup> ]	39					
圧縮強度40%、第1	[kPa]	11.67					
圧縮強度40%、第4	[kPa]	6.46					
DVR50%	[%]	3.0					
引張強度	[kPa]	143					
破断点伸び	[%]	179					

(C)は比較を意味し、[Pts.]は部数を意味し、圧縮強度40%、第1は第1サイクル後に測定された圧縮強度40%を意味し、圧縮強度40%、第4は第4サイクル後に測定された圧縮強度40%を意味する。

## 【0053】

フォーム形成時に崩壊したため、軟質ポリウレタンスラブストックフォーム(2(C)~4A(C))は、ポリエステルポリオールA1-2(C)~A1-4(C)から製造できなかった。軟質ポリウレタンスラブストックフォームはポリエステルポリオールA1-1(C)を用いてのみ製造できたが、単一のジカルボン酸によるため、本発明の範囲がいである。

## 【0054】

10

20

30

40

【表 3】

表3:二つのジカルボン酸を使用して製造したポリエステルポリオールA1の処方

		A1-5	A1-6	A1-7	A1-8	A1-9	A1-10	A1-11	A1-12	A1-13	A1-14	A1-15(C)	A1-16(C)
アジピン酸	[wt.%]										21.57		
セバシン酸	[wt.%]		24.01	10.37	17.12	24.0	11.17	33.28	24.0	33.28			
コハク酸	[wt.%]	41.68	30.83	41.42	36.17	30.84	40.95	28.04	30.84	28.04	30.04	37.39	25.02
アゼライン酸	[wt.%]	10.00											
グルタル酸 無水物	[wt.%]											15.33	27.99
ジエチレン グリコール	[wt.%]	46.41	41.40	45.96	43.79	43.19	43.83	22.98	43.19	22.98	45.76	40.59	41.21
トリメチロール プロパン	[wt.%]	2.13	3.75	2.25	2.92	1.97	4.05	2.25	1.97	2.25	2.63	1.92	1.93
モノエチレン グリコール	[wt.%]							13.44		13.44		4.76	3.85
一反応水	[wt.%]	14.69	13.67	14.47	14.07	13.67	14.47	14.47	13.67	14.47	14.47	15.58	15.25
塩化スズ(II)・ 2H <sub>2</sub> O	[ppm]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
OH価	[mgKOH/g]	66.7	65.6	71.5	67.5	62.0	70.8	61.7	61.2	69.6	73.0	58.8	58.9
酸化	[mgKOH/g]	0.43	0.69	0.23	0.19	0.82	0.78	0.61	0.50	0.26	1.72	0.95	0.44
官能性		2.35	2.73	2.35	2.5	2.4	2.73	2.35	2.35	2.35	2.4	2.35	2.35
エステル基 濃度	[mol/kg]	9.57	8.8	9.4	9.1	8.8	9.45	9.4	8.8	9.4	9.4	10.25	10
粘度75°C	[mPa·s]	1130	1620	940	1110	980	1600	1170	1060	910	860	1290	1130

(C)は比較を意味する

表3のポリエステルポリオールA1-5~A1-16の処方は、ポリエステルポリオールA1-1(C)の調製手順と同様に行った。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

【表4】

表4: 表3からのポリエステルポリオールを使用する可塑性ポリウレタンスラブストックフォームの製造の処方

実施例		5	6	7	8	9	10	10A	11	12	13	14	15(C)	16(C)
A1-5	[Pts.]	100												
A1	[Pts.]		100											
A1-7	[Pts.]			100										
A1-8	[Pts.]				100									
A1-9	[Pts.]					100								
A1-10	[Pts.]						100	100						
A1-11	[Pts.]								100					
A1-12	[Pts.]									100.09				
A1-13	[Pts.]										100			
A1-14	[Pts.]											100		
A1-15(C)	[Pts.]												100	
A1-16(C)	[Pts.]													100
水 (加えられた)	[Pts.]	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
A3-1	[Pts.]	1.00	1.00	1.00	1.00									
A3-3	[Pts.]					1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
A3-4	[Pts.]	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
合計	[Pts.]	105.7	105.70	105.70	105.70	105.70	105.70	105.70	105.70	105.79	105.70	105.7	105.70	105.70
B1	[Pts.]	19.75	19.71	20.17	19.81	19.36	20.11		19.34	19.31	20.02	20.21	18.73	19.19
B2	[Pts.]	19.75	19.71	20.17	19.81	19.36	20.11	39.99	19.34	19.31	20.02	20.21	18.73	19.19
合計	[Pts.]	39.49	39.42	40.33	39.62	38.72	40.23	39.99	38.67	38.63	40.04	40.41	37.47	38.37
インデックス		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
開始時間	[s]	10	15	13	13	14	15	15	15	13	15	15	17	14
上昇時間	[s]	70	75	73	75	80	75	70	82	81	80	90	45	50
テストデータ														
かさ密度	[kg/m <sup>3</sup> ]		34.2	34.6	37	38	33.5	35	38	37	34.67	36		
圧縮強度40%、 第1	[kPa]		11.06	9.57		11.43	10.85	14.78	12.61	7.79	9.44	9.22		
圧縮強度40%、 第4	[kPa]		6.26	5.58	5.35	6.17	6.21	8.44	6.96	4.87	5.41	4.91		
DVR 50%	[%]		4.4	7.9		3.3	5.3	5.4	3.6		7.8			
引張強度	[kPa]		135	157		166	129	167	154		185			
破断点伸び	[%]		158	182		244	134	128	219		239			

略号:(C)=比較例; Pts.=重量%; 圧縮強度40%、第1は第1サイクル後に測定された圧縮強度40%を意味する; 圧縮強度40%、第4は第4サイクル後に測定された圧縮強度40%を意味する

【 0 0 5 6 】

【表5】

表5: 三つのジカルボン酸を使用して調製されたポリエステルポリオールA1の処方

		A1-17	A1-18	A1-19	A1-20	A1-21(C)	A1-22(C)
セバシン酸	[wt.%]	8.50	4.03	6.21	9.13		
コハク酸	[wt.%]	12.74	44.27	41.08	36.81	21.89	17.03
アジピン酸	[wt.%]	33.59	2.91	4.49	6.60	7.74	21.08
グルタル酸 無水物	[wt.%]					24.49	19.05
ジエチレン グリコール	[wt.%]	43.19	46.85	46.28	45.51	38.52	29.89
トリメチロール プロパン	[wt.%]	1.97	1.94	1.94	1.95	1.93	1.92
モノエチレン グリコール	[wt.%]					5.42	11.02
-反応水	[wt.%]	-13.67	-14.93	-14.73	-14.47	-15.25	-15.58
塩化スズ(II)・ 2H <sub>2</sub> O	[ppm]	20	20	20	20	20	20
OH価(exp.)	[mgKOH/g]	61.0	57.8	58.2	62.1	65.0	59.8
酸化(exp.)	[mgKOH/g]	0.58	0.72	1.0	0.88	0.34	0.47
官能性		2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35
エステル基濃度	[mol/kg]	8.8	9.75	9.6	9.4	10	10.25
粘度75°C	[mPa·s]	880	1550	1230	1140	840	1030

(C)は比較を意味する

【 0 0 5 7 】

【表 6】

表6: 表5からのポリエステルポリオールを使用する可塑性ポリウレタンスラブストックの製造の処方

		先行技術	17	18	19	20	21(C)	22(C)
A1-1(C)	[Pts.]	100						
A1-17	[Pts.]		100					
A1-18	[Pts.]			100				
A1-19	[Pts.]				100			
A1-20	[Pts.]					100		
A1-21(C)	[Pts.]						100	
A1-22(C)	[Pts.]							100
水 (加えられた)	[Pts.]	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
A3-1	[Pts.]							
A3-3	[Pts.]	1	1	1	1	1	1.00	1.00
A3-4	[Pts.]	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
合計	[Pts.]	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7		
B1	[Pts.]	19.27	19.90	19.10	19.13	19.44	19.66	19.00
B2	[Pts.]	19.27	19.90	19.10	19.13	19.44	19.66	19.00
合計	[Pts.]	38.55	39.81	38.21	38.27	38.87	39.32	38.00
インデックス		100	100	100	100	100	100	100
開始時間	[s]	15	14	13	18	14	14	14
上昇時間	[s]	80	77	75	92	83	65	73
テストデータ								
かさ密度	[kg/m <sup>3</sup> ]	37.4	37	36.8	38.4	37.6		
圧縮強度40%、 第1	[kPa]	12.13	10.37	10.66	11.85	10.77		
圧縮強度40%、 第4	[kPa]	6.64	5.91	5.86	6.48	5.93		
DVR 50%	[%]	2.3	3.1	3.2	3	5.7		
引張強度	[kPa]	103	112	134	108	129		
破断点伸び	[%]	147	169	214	170	181		

略号:(C)=比較例; Pts.=重量%; 圧縮強度40%、第1は第1サイクル後に測定された圧縮強度40%を意味する; 圧縮強度40%、第4は第4サイクル後に測定された圧縮強度40%を意味する

## 【0058】

表4による実施例5~14の軟質ポリウレタンスラブストックフォームは、細孔の微細なセル構造を有した。エステル基濃度が本発明の範囲外であるポリエステルポリオールを使用して製造した比較試験15(C)および16(C)では、製造の際に崩壊したため、軟質ポリウレタンスラブストックフォームを形成しなかった。

## 【0059】

表6による実施例17~20の軟質ポリウレタンスラブストックフォームは、細孔の微



細なセル構造を有した。比較試験 2 1 ( C ) では、不均質なセル構造を有する軟質ポリウレタンスラブストックフォームが製造され、比較試験 2 2 ( C ) では、裂けた軟質ポリウレタンスラブストックが製造された。比較例 2 1 ( C ) および 2 2 ( C ) では、エステル基濃度が本発明の範囲外であるポリエステルポリオールを使用して製造した。

【手続補正書】

【提出日】平成27年8月7日(2015.8.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル - ポリオール系軟質ポリウレタンフォームの製造方法であって、

A 1 100重量部の少なくとも一つのポリエステルポリオールであって、該ヒドロキシル価が40mg KOH/g ~ 85mg KOH/gであり、酸価が5mg KOH/g未満であり、エステル基濃度が9.80mol/kg未満であり、

A 1.1 少なくとも二つのジカルボン酸、および

A 1.2 少なくとも一つの二価および/または多価脂肪族アルコール

の反応により得られるポリエステルポリオール、

A 2 0.5 ~ 2.5重量部(成分A 1の重量部に対して)の水および/または物理的発泡剤、

A 3 0.05 ~ 1.0重量部(成分A 1の重量部に対して)の補助物質および添加剤であって、

a) 触媒、

b) 界面活性添加剤、

c) 顔料または難燃剤、

などの補助物質および添加剤、

A 4 0 ~ 1.0重量部(成分A 1の重量部に対して)の化合物であって、イソシアナート - 反応性水素原子を含み、分子量が62 ~ 399である化合物、

を含んでなる成分Aと、

二価および/または多価イソシアナートを含んでなる成分B

との反応により製造され、

前記製造が、インデックス50 ~ 250で行われ、

本願で記載する成分A 2 ~ A 4の全重量部が、成分A 1の100重量部に対してである、製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法により得られる軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 3】

ヒドロキシル価が40mg KOH/g ~ 85mg KOH/gであり、酸価が5mg KOH/g未満であり、エステル基濃度が9.80mol/kg未満であるポリエステルポリオールA 1の製造方法であって、前記ポリエステルポリオールが、

A 1.1 少なくとも二つのジカルボン酸、および

A 1.2 少なくとも一つの二価および/または多価脂肪族アルコール

の反応により得られ、かつ、

前記ポリエステルポリオールが、少なくとも95重量%の程度まで脂肪族ポリエステルである、製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の製造方法により得られるポリエステルポリオールA 1。

【請求項 5】

軟質ポリウレタンフォームの製造における、請求項4に記載のポリエステルポリオール A 1 の使用。

【請求項 6】

家具装飾材料、マットレス、自動車シート、ヘッドレスト、アームレスト、スポンジ、織物インレーおよび構造要素の製造における、請求項2に記載の軟質ポリウレタンフォームの使用。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/072117

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G18/42 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 A	US 2006/046067 A1 (KLEINEBERG OLAF [DE] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02) example Polyester 1	10,11 1-9,12, 13
A	----- EP 0 017 060 A1 (BASF AG [DE]) 15 October 1980 (1980-10-15) page 13, line 21 example 3	1-13
A	----- GB 1 475 541 A (ICI LTD) 1 June 1977 (1977-06-01) example 1	1-13
A	----- EP 0 044 969 A1 (BASF AG [DE]) 3 February 1982 (1982-02-03) example 1	1-13
	----- -/--	
<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 "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 January 2014		Date of mailing of the international search report 21/01/2014
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 Bezard, Stéphane

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/072117
---

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 331 555 A (BASKENT FEYYAZ O ET AL) 25 May 1982 (1982-05-25) cited in the application column 1, lines 5-10 column 15, line 66 - column 16, line 6 -----	1-13
A	FR 1 288 300 A (BAYER AG) 24 March 1962 (1962-03-24) example Polyester A und B -----	1-13
A	DE 195 28 539 A1 (BASF AG [DE]) 6 February 1997 (1997-02-06) examples 2-4 -----	1-13
A	DE 199 49 091 A1 (BASF AG [DE]) 26 April 2001 (2001-04-26) examples 1-2 -----	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/072117
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006046067	A1	02-03-2006	AT 460444 T 15-03-2010 DK 1791880 T3 21-06-2010 EP 1791880 A1 06-06-2007 ES 2340697 T3 08-06-2010 US 2006046067 A1 02-03-2006 WO 2006026670 A1 09-03-2006
EP 0017060	A1	15-10-1980	DE 2910769 A1 02-10-1980 EP 0017060 A1 15-10-1980
GB 1475541	A	01-06-1977	GB 1475541 A 01-06-1977 NL 7500964 A 31-07-1975
EP 0044969	A1	03-02-1982	DE 3028501 A1 04-03-1982 EP 0044969 A1 03-02-1982
US 4331555	A	25-05-1982	AU 7566081 A 08-04-1982 BR 8106146 A 15-06-1982 CA 1169200 A1 12-06-1984 DE 3173513 D1 27-02-1986 EP 0048984 A2 07-04-1982 ES 8205824 A1 01-11-1982 JP S5787413 A 31-05-1982 US 4331555 A 25-05-1982
FR 1288300	A	24-03-1962	NONE
DE 19528539	A1	06-02-1997	NONE
DE 19949091	A1	26-04-2001	AR 025991 A1 26-12-2002 AT 242284 T 15-06-2003 AU 7524400 A 23-04-2001 BR 0014700 A 18-06-2002 CA 2387152 A1 19-04-2001 CN 1379792 A 13-11-2002 CZ 20021307 A3 13-11-2002 DE 19949091 A1 26-04-2001 EP 1228117 A2 07-08-2002 ES 2200939 T3 16-03-2004 HU 0203076 A2 28-12-2002 JP 2003511532 A 25-03-2003 MY 120635 A 30-11-2005 PL 355494 A1 04-05-2004 RU 2277545 C2 10-06-2006 US 6753402 B1 22-06-2004 WO 0127185 A2 19-04-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072117

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08G18/42 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/046067 A1 (KLEINEBERG OLAF [DE] ET AL.) 2. März 2006 (2006-03-02)	10, 11
A	Beispiel Polyester 1	1-9, 12, 13
A	----- EP 0 017 060 A1 (BASF AG [DE]) 15. Oktober 1980 (1980-10-15) Seite 13, Zeile 21 Beispiel 3	1-13
A	----- GB 1 475 541 A (ICI LTD) 1. Juni 1977 (1977-06-01) Beispiel 1	1-13
A	----- EP 0 044 969 A1 (BASF AG [DE]) 3. Februar 1982 (1982-02-03) Beispiel 1	1-13
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besonders 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 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
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher 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 erfindersicher 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		"B" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Januar 2014		21/01/2014
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 Bezard, Stéphane

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2013/072117
---

C. (Fortsetzung) AL8 WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 331 555 A (BASKENT FEYYAZ O ET AL) 25. Mai 1982 (1982-05-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 5-10 Spalte 15, Zeile 66 - Spalte 16, Zeile 6 -----	1-13
A	FR 1 288 300 A (BAYER AG) 24. März 1962 (1962-03-24) Beispiel Polyester A und B -----	1-13
A	DE 195 28 539 A1 (BASF AG [DE]) 6. Februar 1997 (1997-02-06) Beispiele 2-4 -----	1-13
A	DE 199 49 091 A1 (BASF AG [DE]) 26. April 2001 (2001-04-26) Beispiele 1-2 -----	1-13

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP2013/072117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006046067 A1	02-03-2006	AT 460444 T	15-03-2010
		DK 1791880 T3	21-06-2010
		EP 1791880 A1	06-06-2007
		ES 2340697 T3	08-06-2010
		US 2006046067 A1	02-03-2006
		WO 2006026670 A1	09-03-2006
-----			
EP 0017060 A1	15-10-1980	DE 2910769 A1	02-10-1980
		EP 0017060 A1	15-10-1980
-----			
GB 1475541 A	01-06-1977	GB 1475541 A	01-06-1977
		NL 7500964 A	31-07-1975
-----			
EP 0044969 A1	03-02-1982	DE 3028501 A1	04-03-1982
		EP 0044969 A1	03-02-1982
-----			
US 4331555 A	25-05-1982	AU 7566081 A	08-04-1982
		BR 8106146 A	15-06-1982
		CA 1169200 A1	12-06-1984
		DE 3173513 D1	27-02-1986
		EP 0048984 A2	07-04-1982
		ES 8205824 A1	01-11-1982
		JP S5787413 A	31-05-1982
		US 4331555 A	25-05-1982
-----			
FR 1288300 A	24-03-1962	KEINE	
-----			
DE 19528539 A1	06-02-1997	KEINE	
-----			
DE 19949091 A1	26-04-2001	AR 025991 A1	26-12-2002
		AT 242284 T	15-06-2003
		AU 7524400 A	23-04-2001
		BR 0014700 A	18-06-2002
		CA 2387152 A1	19-04-2001
		CN 1379792 A	13-11-2002
		CZ 20021307 A3	13-11-2002
		DE 19949091 A1	26-04-2001
		EP 1228117 A2	07-08-2002
		ES 2200939 T3	16-03-2004
		HU 0203076 A2	28-12-2002
		JP 2003511532 A	25-03-2003
		MY 120635 A	30-11-2005
		PL 355494 A1	04-05-2004
		RU 2277545 C2	10-06-2006
		US 6753402 B1	22-06-2004
		WO 0127185 A2	19-04-2001
-----			



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, UG, US

(72)発明者 ハルトムート、ネフツガー  
ドイツ連邦共和国プルハイム、ツー、デン、フースフェレン、24

(72)発明者 ベルト、クレスチェウスキー  
ドイツ連邦共和国ケルン、フォア、ゼルコレン、16

(72)発明者 スベン、マイヤー - アーレンス  
ドイツ連邦共和国レーバークーゼン、アルフレート - クービーン - シュトラーセ、7

(72)発明者 ハラルト、クナウブ  
ドイツ連邦共和国ノイス、イッターシュトラーセ、70

Fターム(参考) 4J034 BA03 CA03 CA04 CA05 CA13 CA17 CB02 CB04 CB07 CB08  
CC03 CD01 DA01 DB03 DB04 DB05 DF01 DF16 DF20 DF21  
DF22 HA01 HA02 HA06 HA07 HA13 HA14 HB05 HB06 HB07  
HB08 HB09 HC12 HC35 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 JA42  
KA01 KB01 KB02 KB05 KC17 KD02 KD03 KD07 KD12 KD25  
KE01 KE02 MA01 MA04 NA01 NA03 NA05 NA06 NA08 QA01  
QA02 QA03 QA05 QA07 QB01 QB14 QB15 QC01 RA02 RA03  
RA09 RA10 RA12