

(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2021-532236

(P2021-532236A)

(43) 公表日 令和3年11月25日(2021.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/00 (2006.01)	CO8G 18/00 J	4J002
CO8L 75/04 (2006.01)	CO8L 75/04	4J034
CO8L 71/02 (2006.01)	CO8L 71/02	
CO8G 101/00 (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2021-504249 (P2021-504249)	(71) 出願人	508020155 ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ エア BASF SE ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ イヒスハーフェン・アム・ライン カール -ボッシュ-シュトラッセ 38 Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigsha fen am Rhein, Germa ny
(86) (22) 出願日	令和1年7月17日 (2019.7.17)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(85) 翻訳文提出日	令和3年3月25日 (2021.3.25)	(74) 代理人	100167106 弁理士 倉脇 明子
(86) 国際出願番号	PCT/EP2019/069181		
(87) 国際公開番号	W02020/020709		
(87) 国際公開日	令和2年1月30日 (2020.1.30)		
(31) 優先権主張番号	18185412.6		
(32) 優先日	平成30年7月25日 (2018.7.25)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン発泡体を製造するためのシリコーン非含有の発泡安定剤

(57) 【要約】

本発明は、(a) ポリイソシアネート、(b) イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、(c) シリコーン非含有の安定剤、(d) 任意に鎖延長剤および/または架橋剤、(e) 触媒、(f) 発泡剤、および(g) 任意に助剤および/または添加剤を混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを含む、ポリウレタン発泡体の製造方法に関する。ここでシリコーン非含有の安定剤(c)は、官能価1~官能価8のスターター分子をアルキレンオキシドでアルコキシル化することによって得ることができ、用いるアルキレンオキシドの0質量%~9質量%はエチレンオキシドであり、用いるアルキレンオキシドの0質量%~50質量%は1,2-プロピレンオキシドであり、および用いるアルキレンオキシドの少なくとも50質量%は少なくとも4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) ポリイソシアネート、
- (b) イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、
- (c) シリコーン非含有の安定剤、
- (d) 任意に鎖延長剤および / または架橋剤、
- (e) 触媒、
- (f) 発泡剤、
- (g) 任意に助剤および / または添加剤

を混合して反応混合物を提供し、前記反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを含み、

前記シリコーン非含有の安定剤 (c) は、官能価 1 ~ 官能価 8 のスターター分子をアルキレンオキシドでアルコキシル化することによって得ることができ、用いる前記アルキレンオキシドの 0 質量 % ~ 9 質量 % はエチレンオキシドであり、用いる前記アルキレンオキシドの 0 質量 % ~ 5 0 質量 % は 1 , 2 - プロピレンオキシドであり、および用いる前記アルキレンオキシドの少なくとも 5 0 質量 % は少なくとも 4 個の炭素原子を含み、前記シリコーン非含有の安定剤 (c) の数平均分子量は 5 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / モルであり、シリコーンベースの発泡安定剤の含有量は、化合物 (b)、(c)、(d)、(e) および (f) の合計質量に基づいて 0 . 3 質量 % 未満である、ポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 2】

前記シリコーン非含有の安定剤 (c) の製造において用いる前記アルキレンオキシドの少なくとも 9 0 質量 % が少なくとも 4 個の炭素原子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記シリコーン非含有の安定剤 (c) の製造において用いる少なくとも 4 個の炭素原子を含む前記アルキレンオキシドが、1 , 2 - エポキシブタン、1 , 2 - エポキシペンタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記シリコーン非含有の安定剤 (c) の製造のためのスターター分子の平均官能価が、1 ~ 3 の官能価を有する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記シリコーン非含有の安定剤 (c) の保持された OH 基の一部またはすべてが、アルコキシル化後にキャップされる、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

イソシアネート反応性基を有する前記ポリマー化合物が、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはこれらの混合物をスターター分子上加えることによって得ることができるポリエーテルアルコール (b 1) を含み、ポリエーテルアルコール (b 1) の製造に使用される前記アルキレンオキシドの少なくとも 9 0 質量 % は、エチレンオキシド、1 , 2 - プロピレンオキシドおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

シリコーン非含有の発泡安定剤 (c) の割合が、前記化合物 (b)、(c)、(d)、(e) および (f) の合計質量に基づいて、好ましくは 0 . 0 1 質量 % ~ 1 0 質量 % である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

シリコーンベースの発泡安定剤を用いない、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリウレタン発泡体が、D I N 5 3 4 2 1 / D I N E N I S O 6 0 4 に準拠した 1 0 % 圧縮で 1 5 k P a 以下の圧縮応力、および 1 0 ~ 1 0 0 g / L の密度を有する軟質ポリウレタンフォームである、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記触媒 (e) が、組み込み可能なアミン触媒を含む、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

- (b) イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、
- (c) シリコン非含有の安定剤、
- (d) 任意に鎖延長剤および / または架橋剤、
- (e) 触媒、
- (f) 発泡剤、および
- (g) 任意に助剤および / または添加剤

10

を含み、

前記シリコン非含有の安定剤 (c) は、官能価 1 ~ 官能価 8 のスターター分子をアルキレンオキシドでアルコキシル化することによって得ることができ、用いる前記アルキレンオキシドの 0 質量% ~ 9 質量% はエチレンオキシドであり、用いる前記アルキレンオキシドの 0 質量% ~ 50 質量% は 1, 2 - プロピレンオキシドであり、および用いる前記アルキレンオキシドの少なくとも 50 質量% は少なくとも 4 個の炭素原子を含み、前記シリコン非含有の安定剤 (c) の数平均分子量は 500 ~ 20000 g / モルであり、シリコンベースの発泡安定剤の含有量は、化合物 (b)、(c)、(d)、(e) および (f) の合計質量に基づいて 0.3 質量% 未満である、ポリオール混合物。

20

【請求項 12】

請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の方法により得ることができるポリウレタン。

【請求項 13】

請求項 12 によるポリウレタンを閉鎖空間または車両の内部で使用方法。

【請求項 14】

マットレスまたはシートクッションまたは車両のシートクッションまたはヘッドレストを製造するための請求項 13 による使用方法。

【請求項 15】

官能価 1 ~ 官能価 8 のスターター分子を 1, 2 - エポキシブタンおよび / または 1, 2 - エポキシペンタンでアルコキシル化することによって得ることができるシリコン非含有の安定剤 (c) であって、用いるアルキレンオキシドの少なくとも 50 質量% は 1, 2 - エポキシブタンおよび / または 1, 2 - エポキシペンタンであり、および前記シリコン非含有の安定剤 (c) の数平均分子量は 500 ~ 20000 g / モルである、シリコン非含有の安定剤 (c)。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(a) ポリイソシアネート、(b) イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、(c) シリコン非含有の安定剤、(d) 任意に鎖延長剤および / または架橋剤、(e) 触媒、(f) 発泡剤、および (g) 任意に助剤および / または添加剤を混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを含む、ポリウレタン発泡体の製造方法に関する。ここでシリコン非含有の安定剤 (c) は、官能価 1 ~ 官能価 8 のスターター分子をアルキレンオキシドでアルコキシル化することによって得ることができ、用いるアルキレンオキシドの 0 質量% ~ 9 質量% はエチレンオキシドであり、用いるアルキレンオキシドの 0 質量% ~ 50 質量% は 1, 2 - プロピレンオキシドであり、および用いるアルキレンオキシドの少なくとも 50 質量% は少なくとも 4 個の炭素原子を含み、シリコン非含有の安定剤 (c) の数平均分子量は 500 ~ 20000 g / モルであり、シリコンベースの発泡安定剤の含有量は、化合物 (b)、(c)、(d)、(e) および (f) の合計質量に基づいて 0.3 質量% 未満である。本発明はさらに、シリコン非含有の安定剤 (c) を含むポリオール成分に関し、本発明による方法によって得ることができるポリウレタン発泡体に関し、および本発明によるポリウレタ

40

50

ン発泡体を閉鎖空間においてまたは車両の内部において使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン発泡体の製造において、液体のポリイソシアネートを、通常は、イソシアネート反応性の高分子量基を含む同様に液体の化合物および発泡剤と混合し、反応させてポリウレタン発泡体を提供する。用いられる発泡剤には、イソシアネート基と反応して二酸化炭素を形成する化学的発泡剤、および/またはポリウレタンの製造中に放出される熱の結果として蒸発する物理的発泡剤が含まれる。これにより、ポリウレタンを形成する反応および発泡反応が実質的に同時に進行する。安定した発泡体の形成を確実にするために、発泡安定剤を使用するのが慣例である。これらの化合物は、ポリウレタン反応中に形成されたガスが反応混合物から漏れないこと、および得られる発泡体が、もはや崩壊できない程度にポリウレタン反応が完了するまで安定したままであることを確実にする。

10

【0003】

通常用いられる発泡安定剤は、ポリシロキサン - ポリオキシアルキレンコポリマー / ポリエーテルシロキサンである。そのようなシロキサンベースの発泡安定剤は、例えば、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第3.4.4.2章に記載されている。これらのシリコン安定剤は、通常は極めて高価であり、多くの場合、ポリウレタン発泡体の製造において最も高価な成分である。従って、シリコンベースの発泡安定剤を、同じ効果を有する他の物質で置き換える試みがなされてきた。よって、WO 2016095128は、ポリウレタン発泡体を製造するための、イソシアネートを含有し、パーフルオロベースの界面活性物質を記載している。WO 95 / 16721は、ポリウレタン発泡体の製造における発泡安定剤としてのシリコン非含有のポリエーテル化合物をさらに記載している。これらは特に硬質ポリウレタン発泡体の製造に用いられ、ポリエーテル中のオキシアルキレン単位の質量分率に基づいて、10質量% ~ 90質量%のオキシエチレン単位および90質量% ~ 10質量%のオキシアルキレン単位を含み、少なくとも4個の炭素原子を有し、オキシプロピレン単位を実質的に含まない、ポリエーテルからなる。これらの発泡安定剤の欠点は、特に、軟質ポリウレタン発泡体の製造における有用性が乏しいことである。

20

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】WO 2016095128

【特許文献2】WO 95 / 16721

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

よって本発明は、慣例のシリコンベースの発泡安定剤を使用せずに、微細な気泡のポリウレタン発泡体、特に軟質ポリウレタン発泡体をもたらすポリウレタン発泡体を製造するための方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的は、(a)ポリイソシアネート、(b)イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、(c)シリコン非含有の安定剤、(d)任意に鎖延長剤および/または架橋剤、(e)触媒、(f)発泡剤、および(g)任意に助剤および/または添加剤を混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することを含む、ポリウレタン発泡体の製造方法により達成される。ここでシリコン非含有の安定剤(c)は、官能価1 ~ 官能価8のスター分子をアルキレンオキシドでアルコキシル化することによって得ることができ、用いるアルキレンオキシドの0質量% ~ 9質量%はエチレンオキシドであり、用いるアルキレンオキシドの0質量% ~ 50質量%は1, 2 - プ

50

ロピレンオキシドであり、および用いるアルキレンオキシドの少なくとも50質量%は少なくとも4個の炭素原子を含み、シリコン非含有の安定剤(c)の数平均分子量は500~20000g/モルであり、シリコンベースの発泡安定剤の含有量は、化合物(b)、(c)、(d)、(e)および(f)の合計質量に基づいて0.3質量%未満である。

【0007】

本発明において、ポリウレタン発泡体という用語は、あらゆる既知の発泡したポリイソシアネート重付加生成物を含む。これらはイソシアネートおよびアルコールに由来する付加生成物を含み、イソシアネート構造、アロファネート構造、尿素構造、カルボジイミド構造、ウレトニイミン構造、ピウレット構造、および他のイソシアネート付加生成物を含むことができる修飾ポリウレタンも包含する。本発明によるこれらのポリウレタン発泡体は特に、ポリウレタンをベースとする軟質発泡体、半硬質発泡体、硬質発泡体または一体型発泡体を含む。本発明におけるポリウレタン発泡体という用語は、ポリウレタンおよびさらなるポリマーを含む発泡したポリマーブレンドをさらに含むと理解される。本発明によるポリウレタン発泡体は、好ましくは、以下に説明するポリウレタン単位(a)~(g)およびそれらの反応生成物に加えて、さらなるポリマーを含まないポリウレタン発泡体である。本発明において、「ポリウレタン発泡体」とは、DIN7726による発泡体を意味すると理解される。本発明による軟質ポリウレタン発泡体は、DIN53421/DIN EN ISO604による10%圧縮/圧縮強度で、15kPa以下、好ましくは1~14kPaおよび特に4~14kPaの圧縮応力、および好ましくは10~100g/Lの密度を有する。本発明による半硬質ポリウレタン発泡体は、DIN53421/DIN EN ISO604による10%圧縮で、15kPaを超え80kPa未満の圧縮応力を有する。DIN ISO4590によれば、本発明による半硬質ポリウレタン発泡体および軟質ポリウレタン発泡体は、好ましくは85%を超える、特に好ましくは90%を超える連続気泡含有量を有する。本発明による軟質ポリウレタン発泡体および半硬質ポリウレタン発泡体についてのさらなる詳細は、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第5章に見出される。

10

20

【0008】

本発明による硬質ポリウレタン発泡体は、10%圧縮で、80kPa以上、好ましくは120kPa以上、特に好ましくは150kPa以上の圧縮応力を呈する。さらに、硬質ポリウレタン発泡体は、DIN ISO4590によれば、80%を超える、好ましくは90%を超える独立気泡含有量を有する。本発明による硬質ポリウレタン発泡体についてのさらなる詳細は、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第6章に見出される。

30

【0009】

本発明において、「エラストマーポリウレタン発泡体」とは、DIN7726によるポリウレタン発泡体を意味し、DIN53577によりその厚さを短時間で50%変形させた10分後に、その最初の厚さの2%を超える持続的な変形を示さないものとして理解されるべきである。硬質ポリウレタン発泡体、半硬質ポリウレタン発泡体、または軟質ポリウレタン発泡体が関連する場合がある。

40

【0010】

「一体型ポリウレタン発泡体」とは、DIN7726によるポリウレタン発泡体を意味し、成形プロセスの結果として中心部よりも高い密度を有する縁領域を有するものとして理解されるべきである。中心部および縁領域にわたって平均した全体的な見掛け密度は、好ましくは100g/Lを超える。本発明において、一体型ポリウレタン発泡体は、硬質ポリウレタン発泡体、半硬質ポリウレタン発泡体または軟質ポリウレタン発泡体であってもよい。本発明による一体型ポリウレタン発泡体に関するさらなる詳細は、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl H

50

anser Verlag、第3版、1993年、第7章に見出される。

【0011】

本発明によるポリウレタンは、ポリイソシアネート(a)を、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)、シリコン非含有の安定剤(c)、任意に鎖延長剤および/または架橋剤(d)、触媒(e)、発泡剤(f)および任意に助剤および添加剤(f)と混合して反応混合物を提供し、この反応混合物を反応させてポリウレタンを提供することによって得られる。

【0012】

好ましい実施形態では、本発明によるポリウレタン発泡体は、10~850g/Lの平均密度を有するポリウレタン発泡体、好ましくは半硬質ポリウレタン発泡体または軟質ポリウレタン発泡体または硬質ポリウレタン発泡体、特に好ましくはエラストマー軟質ポリウレタン発泡体、半硬質ポリウレタン発泡体、またはエラストマー一体型ポリウレタン発泡体である。エラストマー一体型ポリウレタン発泡体は、中心部および縁領域にわたって平均して150g/L~500g/Lの密度を有することが好ましい。軟質ポリウレタン発泡体は、10g/L~100g/Lの平均密度を有することが好ましく、半硬質ポリウレタン発泡体は、70~150g/Lの平均密度を有することが好ましく、および硬質ポリウレタン発泡体は、30~120g/Lの平均密度を有することが好ましい。

【0013】

本発明によるポリウレタンは、内部、例えば建物または輸送手段の内部、特に好ましくは輸送手段、例えば船舶、飛行機、貨物自動車(lorries)、乗用車またはバス、さらに好ましくは乗用車またはバス、および特に乗用車の、内部に用いることが好ましい。乗用車またはバスの内部を、以下に自動車内部部品という。軟質ポリウレタン発泡体は家具製造において、例えばシートクッションとして、マットレスとして、またはカーペット裏地発泡体として、半硬質ポリウレタン発泡体はドアトリム要素または計器パネルの裏地発泡体として、一体型ポリウレタン発泡体はステアリングホイール、シフトノブまたはヘッドレストとして、および硬質ポリウレタン発泡体はヘッドライニングとして、使用してよい。

【0014】

本発明によるポリウレタンの製造に使用するポリイソシアネート成分(a)には、ポリウレタンの製造で知られているあらゆるポリイソシアネートが含まれる。これは、先行技術から知られている脂肪族、脂環式、および芳香族の二価または多価のイソシアネート、およびそれらの任意の所望の混合物を含む。例として、ジフェニルメタン2,2'-、2,4'-、および4,4'-ジイソシアネート、モノマーのジフェニルメタンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートのより多数の環を有する同族体との混合物(ポリマーMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)およびそのオリゴマー、トリレン2,4-または2,6-ジイソシアネート(TDI)およびこれらの混合物、テトラメチレンジイソシアネートおよびそのオリゴマー、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)およびそのオリゴマー、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、およびこれらの混合物が含まれる。

【0015】

2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)またはこれらの混合物、モノマーのジフェニルメタンジイソシアネートおよび/またはジフェニルメタンジイソシアネートの高級核同族体(ポリマーMDI)およびこれらの混合物が好ましい。さらなる可能なイソシアネートは、例えば、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第3.2章および3.3.2章に列挙されている。

【0016】

ポリイソシアネート成分(a)は、ポリイソシアネートプレポリマーの形態で用いてよい。このポリイソシアネートプレポリマーは、過剰量の上記ポリイソシアネート(構成要素(a-1))を、イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物(b)(構成要素(

10

20

30

40

50

a - 2)) および / または鎖延長剤 (d) (構成要素 (a - 3)) と、例えば 2 0 ~ 1 0 0 、好ましくは約 8 0 の温度で反応させて、イソシアネートプレポリマーを提供することによって、得ることができる。

【 0 0 1 7 】

イソシアネート反応性基 (a - 2) および鎖延長剤 (a 3) を有するポリマー化合物は当業者に知られており、例えば「Kunststoffhandbuch (プラスチックハンドブック)、第7巻、「Polyurethane (ポリウレタン)」、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.1章に記載されている。よって、イソシアネート反応性基 (a - 2) を有するポリマー化合物として、以下に (b) で記載するイソシアネート反応性基を有するポリマー化合物も用いることができる。

10

【 0 0 1 8 】

用いることができるイソシアネート反応性基を有するポリマー化合物 (b) には、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を有するあらゆる既知の化合物、例えば、2 ~ 8 の官能価および 4 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有するものが含まれる。よって例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびこれらの混合物の群から選択される化合物を使用することが可能である。

【 0 0 1 9 】

ポリエーテルオールは例えば、エポキシド、例えばプロピレンオキシドおよび / またはエチレンオキシドから、またはテトラヒドロフランから、水素活性開始化合物、例えば脂肪族アルコール、フェノール、アミン、カルボン酸、水、および天然物質ベースの化合物、例えばスクロース、ソルビトールまたはマンニトールと共に、触媒を使用して製造される。これらには、例えば P C T / E P 2 0 0 5 / 0 1 0 1 2 4 、 E P 9 0 4 4 4 または W O 0 5 / 0 9 0 4 4 0 に記載されているような塩基性触媒または複金属シアン化物触媒が含まれる。ポリエーテルオールの数平均分子量 M は、式

20

【 数 1 】

$$M = \frac{F \cdot 56100}{OHZ}$$

30

(F、式中 F は、スター分子の官能価を表し、スター分子の混合物の場合、スター分子の数平均官能価を表し、および O H N は滴定によって決定されるヒドロキシル数を表す)

から決定される。

【 0 0 2 0 】

ポリエステルオールは例えば、脂肪族または芳香族ジカルボン酸および多価アルコール、ポリチオエーテルポリオール、ポリエステルアミド、ヒドロキシル化ポリアセタールおよび / またはヒドロキシル化脂肪族ポリカーボネートから、好ましくはエステル化触媒の存在下で、製造される。さらなる可能なポリオールは、例えば、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第3.1章に列挙されている。

40

【 0 0 2 1 】

記載したポリエーテルオールおよびポリエステルオールに加えて、ポリマーポリエーテルオールまたはポリマーポリエステルオールとしても知られている充填剤含有ポリエーテルオールおよびポリエステルオールも、用いることができる。そのような化合物は、熱可塑性物質 (例えば、アクリロニトリル、スチレン、メタクリレート、メタクリル酸および / またはアクリルアミドなどのオレフィン系モノマーから構成される) の分散粒子を含むことが好ましい。そのような充填剤含有ポリオールは知られており、市販されている。その製造は、例えば、D E 1 1 1 3 9 4 、 U S 3 3 0 4 2 7 3 、 U S 3 3 8 3 3 5 1 、 U S 3 5 2 3 0 9 3 、 D E 1 1 5 2 5 3 6 、 D E 1 1 5 2 5 3 7 、 W O 2 0 0 8 / 0 5 5 9 5

50

2 および WO 2009 / 128279 に記載されている。

【0022】

特に好ましい実施形態では、イソシアネート反応性基 (b) を有する用いられるポリマー化合物は、エチレンオキシド、1, 2 - プロピレンオキシドまたはこれらの混合物をスターター分子上加えることによって得ることができるポリエーテルオール (b1) である。これらのポリエーテルオールが、1.8 ~ 3 の平均官能価、20 ~ 120、特に好ましくは 25 ~ 100 および特に 30 ~ 80 KOH / g の OH 価を有する場合は特に好ましい。ポリエーテルアルコール (b1) の製造に使用されるアルキレンオキシドの総合計質量に基づくプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの割合は、好ましくは少なくとも 80 質量%、特に好ましくは少なくとも 90 質量%、さらに好ましくは特に 95 質量%、および特に 100 質量% である。

10

【0023】

シリコン非含有の安定剤 (c) は、官能価 1 ~ 官能価 8 のスターター分子をアルキレンオキシドでアルコキシル化することによって得ることができ、用いるアルキレンオキシドの 0 質量% ~ 9 質量% はエチレンオキシドであり、用いるアルキレンオキシドの 0 質量% ~ 50 質量% は 1, 2 - プロピレンオキシドであり、および用いるアルキレンオキシドの少なくとも 50 質量% は少なくとも 4 個の炭素原子を含み、シリコン非含有の安定剤 (c) の数平均分子量は 500 ~ 20000 g / モル、好ましくは 1000 ~ 15000 g / モル、特に好ましくは 1500 ~ 8000 g / モル、さらに好ましくは 1800 ~ 7000 g / モル、および特に 2000 ~ 5000 g / モル、およびなおさらに好ましくは 2500 ~ 4500 g / モル である。

20

【0024】

シリコン非含有の発泡安定剤 (c) の製造に用いることができるスターター分子には、1 ~ 8 の官能価を有するあらゆる既知のスターター分子が含まれる。これらは、ポリエーテルオールを製造するための上記のスターター分子を含む。そのようなスターター分子は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、水、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、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、糖誘導体、例えばスクロース、ヘキソルビトール誘導体、例えばソルビトール、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、アニリン、トルイジン、トルエンジアミン、ナフチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、4, 4' - メチレンジアニン、1, 3 - プロパンジアミン、1, 6 - ヘキサレンジアミン、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および他の一価、二価または多価アルコール、または一価または多価アミン、またはこれらの混合物である。ポリエーテルポリオール、例えばポリアルキレンオキシド、例えばポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドも、スターター分子として用いることができる。ポリアルキレンオキシドがスターター分子として用いられる場合、これらは好ましくは 2 ~ 6 の官能価、および 200 ~ 5000、特に好ましくは 300 ~ 3000、さらに好ましくは 500 ~ 2000、および特に 500 ~ 1000 g / モルの数平均分子量を有する。ポリウレタン反応を加速する基を含む化合物も、スターター分子として用いることができる。そのようなスターター分子の例は、3 - (ジメチルアミノ) - 1 - プロピルアミンおよび 3 - (ピロリジン - 1 - イル) プロパン - 1 - アミンである。シリコン非含有の安定剤 (c) を製造するためのスターター分子の平均官能価、好ましくは平均ヒドロキシル官能価が 1 ~ 6、さらに好ましくは 1 ~ 4、さらに好ましくは 1 ~ 3、特に好ましくは 1.5 ~ 2.5、および特に 2 である場合が好ましい。好ましいスターター分子は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、水、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、および特に好ましくは水またはジプロピレングリコールである。

30

40

【0025】

50

シリコーン非含有の発泡安定剤を製造するためのアルキレンオキシドとして用いられるのは、少なくとも4個の炭素原子を有する、例えば4~20、好ましくは4~12個、および特に4~10個の炭素原子を有する少なくとも50質量%のアルキレンオキシドであり、例えばエポキシブタン、エポキシペンタン、エポキシヘキサン、エポキシヘプタン、エポキシオクタン、エポキシノナンまたはエポキシデカンである。これらの化合物の1, 2-エポキシドを用いることがさらに好ましい。少なくとも4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドが、1, 2-エポキシブタンおよび/または1, 2-エポキシペンタン、特に1, 2-エポキシブタンを含む場合が特に好ましい。特に好ましい実施形態では、少なくとも4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドは、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタンまたはこれらの混合物、特に1, 2-エポキシブタンからなる。成分(c)の製造中に少なくとも4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドの割合が、各場合ともシリコーン非含有の発泡安定剤(c)の製造に使用されるアルキレンオキシドの合計質量に基づいて、少なくとも70質量%、特に好ましくは少なくとも90質量%、さらに好ましくは少なくとも95質量%、および特に100質量%である場合が好ましい。

10

20

30

40

50

【0026】

シリコーン非含有の発泡安定剤(c)を製造するためのアルキレンオキシドは、9質量%未満、好ましくは5質量%未満、さらに好ましくは2質量%未満のエチレンオキシドをさらに含み、特にエチレンオキシドを含まない。プロピレンオキシド、好ましくは1, 2-プロピレンオキシドが存在する場合、プロピレンオキシドの割合は、各場合ともシリコーン非含有の発泡安定剤(c)の製造に使用されるアルキレンオキシドの合計質量に基づいて、50質量%未満、好ましくは5質量%~40質量%、および特に好ましくは10質量%~30質量%である。さらなる同様に好ましい実施形態では、化合物(c)を製造するためにプロピレンオキシドを使用しない。アルキレンオキシドは、鎖に沿ってランダムにまたはブロック様の様式で配置されていてよく、例えば、スター分子上に、最初にブチレンオキシドのブロック、その後続いてプロピレンオキシド、または最初にプロピレンオキシド、そして次にブチレンオキシドまたはプロピレンオキシドとブチレンオキシドとの混合物を、加えることが可能である。ポリアルコキシル化のための慣例の触媒を、触媒として用いてよい。これらは例えば、PCT/EP2005/010124、EP90444またはWO05/090440に記載されているように、塩基性触媒または複金属シアン化物触媒を含んでよい。

【0027】

シリコーン非含有の安定剤(c)の保持されたOH基のすべてまたは一部は、アルコキシル化後に「キャップ」されてよい。これは、ポリオールヒドロキシル基の反応、例えば、a)例えば、イソシアネートを用いてウレタンを提供する、b)例えば、無水物、酸塩化物などとのエステルを提供する、c)例えば、アルキル化剤またはスルホン酸誘導体を用いてエーテルを提供する、またはd)例えば、シランまたはシリルハライドを用いてシリルエーテルを提供する、ことを指すものとして理解される。これにより、イソシアネートに対する官能性が低下し、すべてのOH基が完全に変換されたときに、イソシアネート非反応性安定剤(c)をもたらしことができる。シリコーン非含有の発泡安定剤(c)が1~8個、特に好ましくは1.5~4個、および特に1.8~2.5個のイソシアネート反応性基、特にヒドロキシル基を含む場合が好ましい。成分(c)がイソシアネート反応性基を含む場合、それはイソシアネート反応性基を有する化合物(b)の一部である。化合物(c)がイソシアネート反応性基を含む場合、イソシアネート反応性基を有するシリコーン非含有の発泡安定剤(c)に加えて、イソシアネート反応性基を有するさらなる化合物、特に好ましくはポリエーテルオール、特にポリエーテルオール(b1)を用いることが好ましい。

【0028】

化合物(b)、(c)、(d)、(e)および(f)の合計質量に基づくシリコーン非含有の発泡安定剤(c)の割合は、好ましくは0.01質量%~10質量%、さらに好ましくは0.05質量%~5質量%、さらに好ましくは0.05質量%~3質量%、特に好

ましくは0.1質量%～2質量%、なおさらに好ましくは0.1質量%～1.5質量%、なおさらに好ましくは0.1質量%～1質量%、および特に0.1質量%～0.5質量%であり、異なるシリコン非含有の発泡安定剤の混合物も用いてよい。

【0029】

用いることができる鎖延長剤および架橋剤(d)には、少なくとも2個のイソシアネート反応性基および400g/mol未満の分子量を有する化合物が含まれ、ここで、2個のイソシアネート反応性水素原子を有する分子は鎖延長剤と呼ばれ、2個を超えるイソシアネート反応性水素を有する分子は架橋剤と呼ばれる。しかしながら、ここでは、鎖延長剤または架橋剤を省略することも可能である。しかしながら、鎖延長剤、架橋剤、または任意にこれらの混合物の添加は、機械的特性、例えば硬度を改変するために有利であることが証明される。

10

【0030】

鎖延長剤および/または架橋剤(d)を用いる場合、ポリウレタンの製造でよく知られている鎖延長剤および/または架橋剤を使用してよい。これらは、好ましくは、イソシアネート反応性官能基を有する低分子量化合物、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、グリコールおよびジアミンである。さらに可能な低分子量鎖延長剤および/または架橋剤は、例えば、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第3.2章および第3.3.2章に列挙されている。

20

【0031】

触媒(e)は、ポリオール(b)および任意に鎖延長および架橋剤(d)および化学発泡剤(f)と、有機の任意に修飾されたポリイソシアネート(a)との反応を大幅に加速する。触媒(e)は、例えば有機化合物の排出を可能な限り低くする場合、組み込み可能なアミン触媒を好ましくは含む。前記触媒は、少なくとも1個、好ましくは1～8個、および特に好ましくは1～2個のイソシアネート反応性基、例えば第1級アミン基、第2級アミン基、ヒドロキシル基、アミドまたは尿素基、好ましくは第1級アミン基、第2級アミン基、ヒドロキシル基を有する。組み込み可能なアミン触媒は、特に自動車の内部に用いられる低排出ポリウレタンの製造に主に使用される。そのような触媒は知られており、例えばEP1888664に記載されている。それらは、イソシアネート反応性基(複数可)に加えて、好ましくは1個以上の第3級アミノ基を含む化合物を含む。組み込み可能な触媒の第3級アミノ基のうち少なくとも1個が、少なくとも2個の脂肪族炭化水素ラジカル(好ましくはラジカルあたり1～10個の炭素原子を有し、特に好ましくはラジカルあたり1～6個の炭素原子を有する)を有する場合は好ましい。第3級アミノ基が、メチルラジカルおよびエチルラジカルから独立して選択される2個のラジカルに加えて、さらなる有機ラジカル、例えばピロリジニルラジカルを有する場合は特に好ましい。用いることができる組み込み可能な触媒の例は、例えば、ビス(ジメチルアミノプロピル)尿素、ビス(N,N-ジメチルアミノエトキシエチル)カルバメート、ジメチルアミノプロピル尿素、N,N,N-トリメチル-N-ヒドロキシエチルビス(アミノプロピルエーテル)、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)、ジエチルエタノールアミン、ビス(N,N-ジメチル-3-アミノプロピル)アミン、ジメチルアミノプロピルアミン、3-(ピロリジン-1-イル)プロパン-1-アミン、3-ジメチルアミノプロピル-N,N-ジメチルプロパン-1,3-ジアミン、ジメチル-2-(2-アミノエトキシエタノール)および(1,3-ビス(ジメチルアミノ)プロパン-2-オール)、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、ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-ヒドロキシエチルアミン、N,N,N-トリメチル-N-(3-アミノプロピル)-ビス(アミノエチルエーテル)、3-ジメチルアミノイソプロピルジイソプロパノールアミンまたはこれらの混合物である。

30

40

【0032】

ポリウレタンを製造するためのさらなる慣例の触媒を、組み込み可能なアミン触媒に加えて用いてもよい。例にはアミジン、例えば2,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラ

50

ヒドロピリミジン、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N-メチル-、N-エチル-およびN-シクロヘキシルモルホリン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルブタンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルヘキサレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルジアミノエチルエーテル、ビス(ジメチルアミノプロピル)尿素、ジメチルピペラジン、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - アザピシクロ[3.3.0]オクタン、および好ましくは1, 4 - ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、およびアルカノールアミン化合物、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチル-およびN-エチルジエタノールアミンおよびジメチルエタノールアミンが含まれる。同様に考えられるのは、有機金属化合物、好ましくは有機スズ化合物、例えば有機カルボン酸のスズ(II)塩、例えばスズ(II)アセテート、スズ(II)オクトエート、スズ(II)エチルヘキサノエートおよびスズ(II)ラウレート、および有機カルボン酸のジアルキルスズ(IV)塩、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエートおよびジオクチルスズジアセテート、およびビスマスカルボキシレート、例えばビスマス(III)ネオデカノエート、ビスマス2-エチルヘキサノエートおよびビスマスオクタノエート、またはこれらの混合物が含まれる。有機金属化合物は、単独で、または好ましくは強塩基性アミンと組み合わせて使用することができる。成分(b)がエステルである場合、アミン触媒のみを使用することが好ましい。特に好ましい実施形態では、触媒(e)として組み込み可能な触媒のみを用いる。

10

20

【0033】

触媒(e)を用いる場合、これらは例えば、成分(b)の質量に基づく触媒/触媒の組み合わせとして、例えば、0.001質量%~5質量%、特に0.05質量%~2質量%の濃度で用いてよい。

【0034】

ポリウレタンの製造で知られているあらゆる発泡剤を、発泡剤(f)として用いてよい。これは、化学的および/または物理的発泡剤を含んでよい。そのような発泡剤は、例えば、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第3.4.5章に記載されている。「化学的発泡剤」とは、イソシアネートとの反応によりガス状生成物を形成する化合物を意味すると理解される。そのような発泡剤の例は、水またはカルボン酸である。「物理的発泡剤」とは、ポリウレタン製造の投入材料中に溶解または乳化され、ポリウレタン形成の条件下で蒸発する化合物を意味すると理解される。その例として、炭化水素、ハロゲン化炭化水素および他の化合物、例えばペルフルオロ化アルカン、例えばペルフルオロヘキサン、クロロフルオロヒドロカーボン、およびエーテル、エステル、ケトン、アセタールおよび/または液体二酸化炭素が含まれる。発泡剤は、任意の所望の量で用いてよい。発泡剤は、得られるポリウレタン発泡体が10~850g/L、特に好ましくは20~800g/L、および特に25~500g/Lの密度を有するような量で用いることが好ましい。水を含む発泡剤、特に水を唯一の発泡剤として用いることが、特に好ましい。

30

40

【0035】

助剤および/または添加剤(g)も用いてよい。ここでは、ポリウレタンの製造で知られているあらゆる補助物質および添加物質を用いてよい。例として、界面活性物質、気泡調節剤、離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、静真菌性および静菌性物質が含まれる。これらの物質は既知であり、例として「Kunststoffhandbuch、Band 7、Polyurethane」(プラスチックハンドブック、第7巻、ポリウレタン)、Carl Hanser Verlag、第3版1993年、第3.4.4章および第3.4.6章~第3.4.11章に記載されている。既知のシリコーンベースの発泡安定剤も用いてよい。用いられるシリコーンベースの発泡安定剤は、ポリオール(b)の表面張力を低下させ、その中で少なくとも2個のケイ素原子がそれぞれ

50

酸素原子を介して接続しているシリコーンベースの化合物である。これらの化合物は、好ましくは両親媒性構造を有する化合物であり、すなわち、異なる極性の2つの分子部分を含む。シリコーンベースの気泡安定剤は、好ましくは、有機ケイ素単位を含む分子部分、例えばジメチルシロキサンまたはメチルフェニルシロキサン、およびポリオール（b）に類似した化学構造を有する分子部分を有する。これらは、好ましくはポリオキシアルキレン単位である。シリコーンベースの発泡安定剤として特に好ましく用いられるのは、ポリオキシアルキレン単位の合計割合に基づいて75質量%未満のオキシエチレン割合を有するポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックコポリマーである。これらは好ましくは、ポリエチレンオキシドおよび/またはポリプロピレンオキシド単位を有する。ポリオキシアルキレン側鎖の分子量は、好ましくは少なくとも1000g/モルの側鎖である。これらの化合物は知られており、例えば、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第3.4.4.2章に記載されており、例えば、シロキサン、例えばポリジメチルシロキサンの、ポリオキシアルキレン、特にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、またはポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのコポリマーとの反応によって生成される。これにより、オキシアルキレン鎖を末端基または1個以上の側鎖として有するポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックコポリマーを得ることが可能になる。シリコーンベースの発泡安定剤はOH基を含んでよいが、好ましくは、OH基を含有しない。これは、ポリオキシアルキレンを製造するために用いられるスターターがブタノールなどの一価アルコールである場合に達成される。用いることができるシリコーンベースの気泡安定剤には、例えば既知のシリコーンベースの発泡安定剤、例えばMomentive社のNiax Silicone L1501、L1505、L1540、L1593、L1602またはL1609；Air Products社のDabco（登録商標）DC193、Dabco（登録商標）DC3041、Dabco（登録商標）DC3042、Dabco（登録商標）DC3043、Dabco（登録商標）DC5000、Dabco（登録商標）DC5169、Dabco（登録商標）DC2525、Dabco（登録商標）DC2584、Dabco（登録商標）SI1101、Dabco（登録商標）SI1103またはDabco（登録商標）DC5160；Goldschmidt社のTegostab（登録商標）BF2270、Tegostab（登録商標）BF2370、Tegostab（登録商標）BF2470、Tegostab（登録商標）B8110、Tegostab（登録商標）B8225、Tegostab（登録商標）B8255、Tegostab（登録商標）B8317、Tegostab（登録商標）B8325、Tegostab（登録商標）B8905、Tegostab（登録商標）B8946PF、Tegostab（登録商標）B8948、Tegostab（登録商標）B8950、Tegostab（登録商標）B8952、Tegostab（登録商標）B8960、Tegostab（登録商標）B8715LF2、Tegostab（登録商標）B8734LF2、Tegostab（登録商標）B8736LF2、Tegostab（登録商標）B8761LF2、Tegostab（登録商標）B8724LF2、Tegostab（登録商標）B8738LF2、Tegostab（登録商標）B8742LF2、Tegostab（登録商標）B8747LF2、Tegostab（登録商標）B8745LF2、Tegostab（登録商標）B8749LF2またはTegostab（登録商標）B8486が含まれる。本発明において、化合物（b）、（c）、（d）、（e）および（f）の合計質量に基づいて、0.3質量%未満のシリコーンベースの安定剤が用いられる。本発明の好ましい実施形態では、化合物（b）、（c）、（d）、（e）および（f）の合計質量に基づいて、0.2質量%未満、特に好ましくは0.1質量%未満、さらに好ましくは0.01質量%未満のシリコーンベースの発泡安定剤が用いられ、および特にシリコーンベースの発泡安定剤は用いられない。

【0036】

本発明によるポリウレタンの製造は一般に、化合物（a）～（g）を、ポリイソシアネ 50

ート(a)のNCO基の、成分(b)、(c)、(e)および(f)および任意に(d)および(g)の反応性水素原子の総計に対する当量比が、0.60~1.5:1、好ましくは0.70~1.25:1、および特に好ましくは0.80~1.10:1であるような量で反応させることを含む。気泡プラスチックが少なくとも部分的にイソシアネート基を含む場合、ポリイソシアネート(a)のNCO基の、成分(b)、(c)、(e)、(f)および任意に(d)および(g)の反応性水素原子の総計に対する比は、1.5~2.0:1、好ましくは1.5~8:1および特に好ましくは1.50~5:1で、通常は使用する。ここで1:1の比は、イソシアネート指数100に対応する。

【0037】

本発明によるポリウレタンを製造するための特定の出発物質(a)~(g)は、製造する本発明のポリウレタンが軟質発泡体、半硬質発泡体、硬質発泡体または一体型発泡体である場合、各場合とも、量的および質的にわずかに異なるのみである。さらに、本発明によるポリウレタンの弾性および硬度は、例えば、少なくとも2個の反応性水素原子を有する高分子量化合物の官能価および鎖長によって変えることが可能である。そのような変更は当業者に知られている。

10

【0038】

軟質発泡体を製造するための反応物は、例えばPCT/EP2005/010124およびEP1529792に、半硬質発泡体を製造するための反応物は、「Kunststoffhandbuch」、第7巻、「Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、第5.4章に、硬質発泡体を製造するための反応物は、PCT/EP2005/010955に、および一体型発泡体を製造するための反応物は、EP364854、US5506275またはEP897402に記載されている。そしてこれらの文献に記載されている反応物に、各場合ともシリコン非含有の発泡安定剤(c)を加える。本発明によるポリウレタン発泡体が軟質ポリウレタン発泡体である場合が特に好ましい。

20

【0039】

いわゆる「二成分プロセス」は、本発明によるポリウレタン発泡体を製造するためにしばしば使用される。これは、イソシアネート反応性成分と、しばしば非反応性成分(例えば補助物質および添加物質(g)の群から)も組み合わせ、ポリウレタン発泡体の製造中にイソシアネート成分のイソシアネートと混合されるポリオール成分を提供することを含む。イソシアネート成分は、イソシアネート(a)だけでなく、さらなる化合物も含んでよい。よって本発明は、(b)イソシアネート反応性基を有するポリマー化合物、(c)シリコン非含有の安定剤、(d)任意に鎖延長剤および/または架橋剤、(e)触媒、(f)発泡剤および(g)任意に助剤および添加剤を含むポリオール成分も提供する。シリコン非含有の安定剤(c)は、官能価1~官能価8のスター分子をアルキレンオキシドでアルコキシル化することによって得ることができ、用いるアルキレンオキシドの0質量%~9質量%はエチレンオキシドであり、用いるアルキレンオキシドの0質量%~50質量%は1,2-プロピレンオキシドであり、および用いるアルキレンオキシドの少なくとも50質量%は少なくとも4個の炭素原子を含み、シリコン非含有の安定剤(c)の数平均分子量は500~20000g/molであり、シリコンベースの発泡安定剤の含有量は、化合物(b)、(c)、(d)、(e)および(f)の合計質量に基づいて0.3質量%未満である。特にシリコン非含有の安定剤(c)がイソシアネート反応性基を含まない場合、シリコン非含有の安定剤(c)をイソシアネート成分に添加してもよい。

30

40

【0040】

本発明は、本発明による方法だけでなく、本発明による方法によって得ることができるポリウレタン発泡体も提供する。本発明によるポリウレタンは、驚くべきことに、有機物質をほんの少量しか排出せず、従って好ましくは閉鎖空間において、例えば居住用建物の断熱材料として、例えばパイプおよび冷蔵庫用の絶縁体として、家具構築において、例えばシートクッションとして、マットレスとしておよび車両の内部において、例えばステア

50

リングホイール、ダッシュボード、ドアトリム、カーペット発泡体裏地、音響発泡体 (acoustic foam) として、例えばヘッドライナーとして、およびヘッドレストまたはギアノブとして、使用する。最後に、本発明によって、本発明のシリコーン非含有の安定剤 (c)、特に、官能価 1 ~ 官能価 8 のスター分子を 1, 2 - エポキシブタンおよび / または 1, 2 - エポキシペンタンでアルコキシル化することによって得ることができるシリコーン非含有の安定剤 (c) も提供する。安定剤 (c) の製造に使用するアルキレンオキシドの少なくとも 50 質量% は 1, 2 - エポキシブタンおよび / または 1, 2 - エポキシペンタンであり、およびシリコーン非含有の安定剤 (c) の数平均分子量は 500 ~ 20000 g / モルである。

【0041】

本発明を以下に実施例を参照して説明する。

【実施例】

【0042】

以下の投入材料を使用した。

【0043】

ポリオール A : 平均 OH 価 28 mg KOH / g およびポリエーテルの合計質量に基づいて 84 質量% のプロピレンオキシド含有量を有する、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドに基づくグリセロール開始ポリエーテルポリオール。

【0044】

ポリオール B : 平均 OH 価 42 mg KOH / g およびポリエーテルの合計質量に基づいて 74 質量% のエチレンオキシド含有量を有する、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドに基づくグリセロール開始ポリエーテルポリオール。

【0045】

イソシアネート 1 : 41.5 質量% の 4, 4' - MDI、25.3 質量% の 2, 4' - MDI、および 33.2 質量% のジフェニルメタンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートの高級核同族体との混合物の、混合物 (BASF SE 社の Lupranat (登録商標) M20S)。

【0046】

触媒 1 : Lupragen (登録商標) N201、BASF SE 社のアミン触媒。

触媒 2 : Niaux A-1、Momentive 社のアミン触媒。

触媒 3 : Jeffcat (登録商標) ZF10、Huntsman 社のアミン触媒。

触媒 4 : Jeffcat (登録商標) Z-130、Huntsman 社のアミン触媒。

【0047】

安定剤 1 : Tegostab (登録商標) B8715LF2、Evonik 社のオルガノシロキサン - ポリエーテル共重合体、従来のシリコーンベースの発泡安定剤

安定剤 2 : 平均 OH 価 74 mg KOH / g を有し、各場合ともポリエーテルポリオールの合計質量に基づいて、53.7 質量% のブチレンオキシドおよび 42.2 質量% のエチレンオキシドを含む、1, 2 - プロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。エチレンオキシドを末端ブロックとして使用した。

安定剤 3 : 平均 OH 価 34 mg KOH / g を有し、各場合ともポリエーテルポリオールの合計質量に基づいて、79 質量% のブチレンオキシドおよび 19.3 質量% のエチレンオキシドを含む、1, 2 - プロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。エチレンオキシドを末端ブロックとして使用した。

安定剤 4 : 平均 OH 価 26 mg KOH / g を有し、各場合ともポリエーテルポリオールの合計質量に基づいて、60.6 質量% のブチレンオキシドおよび 38.3 質量% のエチレンオキシドを含む、1, 2 - プロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。エチレンオキシドを末端ブロックとして使用した。

安定剤 5 : アルキレンオキシドとして 1, 2 - エポキシブタンのみを含み、平均 OH 価 44 mg KOH / g を有するジプロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。

安定剤 6 : アルキレンオキシドとして 1, 2 - エポキシブタンのみを含み、平均 OH 価

10

20

30

40

50

3 3 m g K O H / g を有するジプロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。

安定剤 7 : アルキレンオキシドとして 1 , 2 - エポキシブタンのみを含み、平均 O H 価

2 6 m g K O H / g を有するジプロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。

安定剤 8 : アルキレンオキシドとして 1 , 2 - エポキシブタンのみを含み、平均 O H 価

2 1 m g K O H / g を有するジプロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。

安定剤 9 : アルキレンオキシドとして 1 , 2 - エポキシペンタンのみを含み、平均 O H 価

4 7 m g K O H / g を有するジプロピレングリコール開始ポリエーテルポリオール。

【 0 0 4 8 】

シリコン非含有の発泡安定剤の合成

発泡安定剤の安定剤 1 ~ 8 の製造は、鋼反応器内で 2 工程のプロセスで実施した。これは、K O H 触媒下でプロピレングリコール / ジプロピレングリコールをブトキシル化して前駆体を製造する第 1 の工程と、続いて、同様に K O H 触媒下で、前駆体をブトキシル化および任意にエトキシル化する第 2 の工程とを含んでいた。得られたポリオールのヒドロキシル価は、精製および乾燥後の滴定によって決定した。安定剤 9 の製造は類似の手順によるが、K O H の代わりに C s O H を使用した。

10

【 0 0 4 9 】

実施例および比較例を製造するために、9 4 質量部のポリオール A、6 質量部のポリオール B、0 . 6 質量部の触媒 1、0 . 1 質量部の触媒 2、3 . 3 質量部の水および表 1 に報告するそれぞれの量の安定剤を、実験用ミキサーを用いて室温で 2 分間混合し、3 0 分間放置した。続いて、イソシアネート 1 を添加し、イソシアネート指数 9 0 で、混合物を実験用ミキサーを用いて 1 8 0 0 r p m で 5 秒間混合し、反応させてピーカー内にポリウレタン発泡体を提供した。自由に発泡させた (free-rise) 密度は、約 4 5 g / L であった。発泡体の品質、気泡構造、および外観を評価した。反応混合物を 8 リットル (4 0 c m × 4 0 c m × 5 c m) の体積を有する型に入れ、混合後 5 0 に温度制御することによって、成形した発泡体を同様に得た。使用量は、成形した発泡体の平均密度が 5 3 g / L となるように選定した。4 分後、フィルムを型から外し、曲げてから室温で 2 4 時間静置した。機械的測定および排出量測定用の試験片を、成形した発泡体から採取した。自由に発泡させた発泡体と成形した発泡体の品質は、これらが寸法的に安定していて収縮せず、連続した微細な気泡構造および欠陥のない均一な表面を有している場合に「良好」と評価した。発泡体が粗い気泡構造を有し、発泡体の中心部と表面に穴がある場合、これらは「不良」と評価した。

20

30

【 0 0 5 0 】

【表 1】

表 1

比較例	安定剤	量[質量部]	自由に発泡させた発泡体の品質	成形した発泡体の品質
1	安定剤なし	0	不良	不良
2	安定剤 1	0.5	良好	良好
3	安定剤 2	0.5	不良	不良
4	安定剤 2	1	不良	不良
5	安定剤 3	0.25	不良	不良
6	安定剤 3	0.5	不良	不良
7	安定剤 3	1	不良	不良
8	安定剤 4	0.25	不良	不良
9	安定剤 4	0.5	不良	不良
10	安定剤 4	1	不良	不良
実施例				
1	安定剤 5	0.5	良好	良好
2	安定剤 5	1	良好	良好
3	安定剤 6	0.5	良好	良好
4	安定剤 6	1	良好	良好
5	安定剤 7	0.25	良好	良好
6	安定剤 8	0.25	良好	良好
7	安定剤 9	0.5	良好	良好

10

20

【0051】

機械的測定

表 2 の機械的測定値は、次のように決定した。

密度：DIN EN ISO 845

圧縮強度およびヒステリシス：DIN EN ISO 3386

引張強度および破断点伸び：DIN EN ISO 1798

圧縮残留歪み：DIN EN ISO 1856

通気性：DIN EN ISO 7231

反発弾性：DIN EN ISO 8307

30

【0052】

【表 2】

表 2 選択された実施例発泡体の機械的特性

特性	単位	比較例1	実施例3	実施例5
密度	kg/m ³	53	53	53
圧縮硬度40%	kPa	4.9	4.7	4.4
ヒステリシス	%	23.9	23	22.7
引張強度	kPa	85	94	85
破断点伸び	%	84	102	97
圧縮残留歪み	%	7.4	6.9	7.8
通気性	dm ³ /s	1	0.8	0.7
反発弾性	%	57	58	59

40

【0053】

表 1 および 2 の結果は、本発明によるシリコン非含有の発泡安定剤の使用が、通常はシリコンベースの発泡安定剤を使用したときにのみ得られる発泡体をもたらすことを実

50

証している。

【 0 0 5 4 】

さらに、本発明による発泡安定剤は、著しく低い有機物質排出値を示す。これを表 4 に示す。

【 0 0 5 5 】

排出量

発泡体試験片は、排出値を決定するために、上記の実施例および比較例と同様に製造した。表 3 に示す投入材料を使用した。イソシアネート成分としてイソシアネート 1 を使用した。イソシアネート指数 90 を使用した。得られた発泡体の密度は約 $50 \text{ kg} / \text{m}^3$ であった。排出量は以下に特定するように決定した。

10

【 0 0 5 6 】

【表 3】

表 3

	比較例I	実施例I	実施例II
ポリオールA	90.6	90.6	90.6
ポリオールB	3	3	3
触媒3	0.1	0.1	0.1
触媒4	1	1	1
水	3.9	3.9	3.9
グリセロール	0.5	0.5	0.5
ジエタノールアミン	0.4	0.4	0.4
安定剤 1	0.5		
安定剤 5		0.5	
安定剤 6			0.5

20

【 0 0 5 7 】

ホルムアルデヒドは、ASTM D - 5116 - 06 と同様の手順で決定した。チャンバーの寸法は 4.7 リットルであった。使用したポリウレタン試料は、発泡体の内部からの寸法が $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の切片であった。測定中の測定チャンバー内の温度は 65 、相対湿度は 50% であった。空気交換率は毎時 3.0 リットルであった。ポリウレタンからの揮発性アルデヒドを含む排気空気流を、2,4 - ジニトロフェニルヒドラジンでコーティングされたシリカを含むカートリッジに 120 分にわたって通した。次いで、DNPH カートリッジをアセトニトリルと水との混合物で溶出した。溶出液中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度を HPLC で測定した。この設定において、検出限界は、ホルムアルデヒド排出量が $11 \mu\text{g} / \text{m}^3$ であり、アセトアルデヒド排出量が $6 \mu\text{g} / \text{m}^3$ であった。

30

【 0 0 5 8 】

VOC および FOG は、VDA 278 により決定した。

40

【 0 0 5 9 】

【表 4】

表 4 :

			比較例I	実施例I	実施例II
		単位			
チャンバ ー試験	ホルムアルデヒ ド	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	924	679	843
	アセトアルデヒ ド	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	74	45	72
VDA278	VOC	ppm	163	44	59
	VOC - シロキ サンの割合		シロキサン 79 ppm	シロキサン 0 ppm	シロキサン 0 ppm
	FOG	ppm	77	54	58

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/069181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 18/18</i> (2006.01); <i>C08G 18/76</i> (2006.01); <i>C08G 18/48</i> (2006.01); <i>C08G 18/66</i> (2006.01); <i>C08G 18/32</i> (2006.01); <i>C08J 9/08</i> (2006.01); <i>C08G 101/00</i> (2006.01)n 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; C08J		
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 A	DE 69418899 T2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 30 September 1999 (1999-09-30) page 1, line 7 - line 13; claims 1-19 page 3, line 18 - line 30 examples 1, 2, 5, 6, 11, 12, 17, 18; tables 1-4, 7-9 page 19, line 24 - line 32	15 1-14
X A	WO 2012119970 A2 (BASF SE [DE]; KUNST ANDREAS [DE]; FRICKE MARC [DE]; SCHUETTE MARKUS [D]) 13 September 2012 (2012-09-13) page 1, line 5 - line 7; claims 1-18 example 2	15 1-14
X A	US 2013178548 A1 (AOU KAORU [US] ET AL) 11 July 2013 (2013-07-11) paragraph [0002]; claims 1-20 examples A/B05, A/B10 components #2-7, 9, 11, 12, 15, 17-20 paragraph [0069] - paragraph [0083]; tables 1-4 paragraph [0052]	15 1-14
<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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 11 September 2019	Date of mailing of the international search report 23 September 2019	
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016	Authorized officer Paulus, Florian Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/069181

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 9833833 A1 (ICI PLC [GB]) 06 August 1998 (1998-08-06) claims 1-18 page 1, line 1 - line 2 page 1, line 15 - line 16 page 4, line 14 - line 18 examples 1-3; table 1 foam formulation 6; tables 3, 4	15 1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/069181

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	69418899	T2	30 September 1999	AT	180803	T	15 June 1999
				AU	696306	B2	03 September 1998
				BR	9408332	A	19 August 1997
				CA	2179053	A1	22 June 1995
				CN	1141639	A	29 January 1997
				DE	69418899	D1	08 July 1999
				DE	69418899	T2	30 September 1999
				EP	0734404	A1	02 October 1996
				ES	2132620	T3	16 August 1999
				GR	3030815	T3	30 November 1999
				JP	H09506663	A	30 June 1997
				KR	960706518	A	09 December 1996
				RU	2146267	C1	10 March 2000
				TR	28386	A	23 May 1996
				US	5600019	A	04 February 1997
				US	5674918	A	07 October 1997
				WO	9516721	A1	22 June 1995
WO	2012119970	A2	13 September 2012	CN	103415544	A	27 November 2013
				EP	2683755	A2	15 January 2014
				ES	2543438	T3	19 August 2015
				HU	E025167	T2	29 February 2016
				JP	6155201	B2	28 June 2017
				JP	2014511425	A	15 May 2014
				KR	20140015456	A	06 February 2014
				RU	2013144818	A	20 April 2015
				WO	2012119970	A2	13 September 2012
US	2013178548	A1	11 July 2013	AU	2011307525	A1	21 March 2013
				CN	103180358	A	26 June 2013
				EP	2621984	A1	07 August 2013
				ES	2534299	T3	21 April 2015
				JP	6046842	B2	21 December 2016
				JP	2013538916	A	17 October 2013
				JP	2016166328	A	15 September 2016
				MX	338963	B	06 May 2016
				US	2013178548	A1	11 July 2013
				WO	2012044414	A1	05 April 2012
WO	9833833	A1	06 August 1998	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/069181

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08G18/18 C08G18/76 C08G18/48 C08G18/66 C08G18/32 C08J9/08 ADD. C08G101/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08J		
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 A	DE 694 18 899 T2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 30. September 1999 (1999-09-30) Seite 1, Zeile 7 - Zeile 13; Ansprüche 1-19 Seite 3, Zeile 18 - Zeile 30 Beispiele 1, 2, 5, 6, 11, 12, 17, 18; Tabellen 1-4, 7-9 Seite 19, Zeile 24 - Zeile 32 -----	15 1-14
X A	WO 2012/119970 A2 (BASF SE [DE]; KUNST ANDREAS [DE]; FRICKE MARC [DE]; SCHUETTE MARKUS [D]) 13. September 2012 (2012-09-13) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 7; Ansprüche 1-18 Beispiel 2 ----- -/--	15 1-14
<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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
11. September 2019	23/09/2019	
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 Paulus, Florian	

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2019/069181

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2013/178548 A1 (AOU KAORU [US] ET AL) 11. Juli 2013 (2013-07-11)	15
A	Absatz [0002]; Ansprüche 1-20 Beispiele A/B05, A/B10 Komponenten #2-7, 9, 11, 12, 15, 17-20 Absatz [0069] - Absatz [0083]; Tabellen 1-4 Absatz [0052] -----	1-14
X	WO 98/33833 A1 (ICI PLC [GB]) 6. August 1998 (1998-08-06)	15
A	Ansprüche 1-18 Seite 1, Zeile 1 - Zeile 2 Seite 1, Zeile 15 - Zeile 16 Seite 4, Zeile 14 - Zeile 18 Beispiele 1-3; Tabelle 1 Schaumformulierung 6; Tabellen 3, 4 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/069181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69418899	T2	30-09-1999	AT 180803 T 15-06-1999
			AU 696306 B2 03-09-1998
			BR 9408332 A 19-08-1997
			CA 2179053 A1 22-06-1995
			CN 1141639 A 29-01-1997
			DE 69418899 D1 08-07-1999
			DE 69418899 T2 30-09-1999
			EP 0734404 A1 02-10-1996
			ES 2132620 T3 16-08-1999
			GR 3030815 T3 30-11-1999
			JP H09506663 A 30-06-1997
			KR 960706518 A 09-12-1996
			RU 2146267 C1 10-03-2000
			TR 28386 A 23-05-1996
			US 5600019 A 04-02-1997
			US 5674918 A 07-10-1997
			WO 9516721 A1 22-06-1995

WO 2012119970	A2	13-09-2012	CN 103415544 A 27-11-2013
			EP 2683755 A2 15-01-2014
			ES 2543438 T3 19-08-2015
			HU E025167 T2 29-02-2016
			JP 6155201 B2 28-06-2017
			JP 2014511425 A 15-05-2014
			KR 20140015456 A 06-02-2014
			RU 2013144818 A 20-04-2015
			WO 2012119970 A2 13-09-2012

US 2013178548	A1	11-07-2013	AU 2011307525 A1 21-03-2013
			CN 103180358 A 26-06-2013
			EP 2621984 A1 07-08-2013
			ES 2534299 T3 21-04-2015
			JP 6046842 B2 21-12-2016
			JP 2013538916 A 17-10-2013
			JP 2016166328 A 15-09-2016
			MX 338963 B 06-05-2016
			US 2013178548 A1 11-07-2013
			WO 2012044414 A1 05-04-2012

WO 9833833	A1	06-08-1998	KEINE

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100194135

弁理士 山口 修

(74)代理人 100206069

弁理士 稲垣 謙司

(72)発明者 トモフィク, ツェリコ

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラッセ 6 0

(72)発明者 クローニヒ, ザブリナ

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラッセ 6 0

(72)発明者 メラー, クラウス

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 ハーゲン, クリスティアン

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラッセ 6 0

(72)発明者 ズゾフ, マルクス

ドイツ、3 4 1 3 1 カッセル、クノールトシュトラッセ 4 7

F ターム(参考) 4J002 CH022 CK021 GC00 GN00

4J034 DA01 DB03 DB07 DF01 DF20 DF21 DG03 DG04 HA01 HA06

HA07 HC12 HC52 HC61 HC63 HC64 HC67 HC71 KA01 KB02

KB03 KB05 KD03 KD07 KD12 KE02 MA24 NA07 QB01 QB14

QB19 QC01 RA03 RA12