

(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2015-530431

(P2015-530431A)

(43) 公表日 平成27年10月15日(2015. 10. 15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/34 (2006.01)	CO8G 18/34	Z 4J034
CO8G 18/18 (2006.01)	CO8G 18/18	
CO8G 101/00 (2006.01)	CO8G 101:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-527853 (P2015-527853)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成25年8月9日 (2013. 8. 9)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成27年4月17日 (2015. 4. 17)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/066747		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02014/029646		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成26年2月27日 (2014. 2. 27)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	12181125.1		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成24年8月21日 (2012. 8. 21)	(72) 発明者	プリソク, フランク
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ, 49448 レムフェルデ、フォスヴェーク 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォーム

(57) 【要約】

本発明は、(a) 有機ポリイソシアネートを、(b) 2個以上のイソシアネート反応性水素原子を有する1種または複数種のポリマー化合物、(c) 任意選択で架橋および/または鎖延長剤、(d) 2以上の官能価を有する1種または複数種のカルボン酸、(e) ルイス塩基成分を含む触媒ならびに(f) 任意選択で補助剤および添加剤と混合し、反応混合物を形成する工程、ならびに、この反応混合物を反応させ、硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームを形成する工程を含む、70%未満の独立気泡含有量を有する熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームの製造方法に関する。本発明は、さらに、かかる方法により得られる熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームに関し、また、熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームを自動車の内装ライニングまたはエンジンコンパートメントライニングのために使用する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 有機ポリイソシアネートを
- b) 2 個以上のイソシアネート反応性水素原子を有する 1 種または複数種のポリマー化合物、
- c) 任意選択で架橋および/または鎖延長剤、
- d) 2 以上の官能価を有する 1 種または複数種のカルボン酸、
- e) N - メチルイミダゾール、メラミン、グアニジン、シアヌル酸、ジシアンジアミド、それらの誘導体およびそれらの混合物からなる群から選択されるルイス塩基成分を含む触媒、ならびに

f) 任意選択で補助剤および添加剤

と混合して反応混合物を形成する工程、ならびに、この反応混合物を反応させて硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームを形成する工程を含み、反応混合物が、成分 (a) から (f) の総質量に対して、1 質量 % 未満の物理的発泡剤および 1 質量 % 未満の水をそれぞれ含むことを特徴とする、

70 % 未満の独立気泡含有量および 50 から 80 g / L の密度を有する熱成形硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームの製造方法。

【請求項 2】

2 以上の官能価を有するカルボン酸 (d) が、2 個から 30 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記カルボン酸 (d) が、純粋な形態で 200 未満の融点を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

2 以上の官能価を有するカルボン酸 (d) が、4 個から 9 個の炭素原子を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸である、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

2 以上の官能価を有するカルボン酸 (d) が、ポリエステルジカルボン酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

2 以上の官能価を有するカルボン酸 (d) が、イオン性液体のアニオンである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

2 以上の官能価を有するカルボン酸 (d) が、カルボン酸無水物またはカルボン酸塩である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

2 以上の官能価を有するカルボン酸 (d) が、2 個以上のイソシアネート反応性水素原子を有するポリマー化合物 (b) 中で溶液の形態である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

2 個以上のイソシアネート反応性水素原子を有するポリマー化合物 (b) が、ポリアルキレンオキシドポリオールアルキレンオキシド含有量に対して、少なくとも 50 質量 % のポリプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオールを含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

2 個以上のイソシアネート反応性水素原子を有するポリマー化合物 (b)、任意選択で架橋および/または鎖延長剤 (c)、少なくとも二官能性のカルボン酸 (d)、ルイス塩基成分を含む触媒 (e) ならびに任意選択で補助剤および添加剤 (f) の混合物を含む成分 A が、任意選択で変性されている有機ポリイソシアネート (a) を含む成分 B と混合され、反応混合物を形成する、2 成分法により行われる請求項 1 から 8 のいずれか一項に記

10

20

30

40

50

載の方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法により得られる、70%未満の独立気泡含有量を有する熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォーム。

【請求項 1 2】

自動車の内装ライニングまたはエンジンコンパートメントライニングのため、請求項 10 に記載の熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームを使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(a)有機ポリイソシアネートを、(b)2個以上のイソシアネート反応性水素原子を有する1種または複数種のポリマー化合物、(c)任意選択で架橋および/または鎖延長剤、(d)2以上の官能価を有する1種または複数種のカルボン酸、(e)ルイス塩基成分を含む触媒ならびに(f)任意選択で補助剤および添加剤と混合し、反応混合物を形成する工程、ならびに、この反応混合物を反応させ、硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームを形成する工程を含む、70%未満の独立気泡含有量を有する熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームの製造方法に関する。本発明は、さらに、かかる方法により得られる熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームに関し、また、かかる熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームを自動車の内装ライニング(lining、裏張り、裏地)またはエンジンコンパートメントライニングのために使用する方法に関する。

10

20

【背景技術】

【0002】

本明細書において以降「TFフォーム」とも呼ばれる熱成形硬質ポリウレタンフォーム、およびそれらを自動車の内装ライニングとして使用することは既知であり、例えば「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、6.5.4.1章に記載されている。

【0003】

アミドをウレタン基とともに含むフォームもまた知られている。EP423594は、有機カルボン酸またはポリカルボン酸と特定の有機塩基との塩を利用するポリウレタンフォームの製造方法を記載している。得られる成形品は、少なくとも250g/molの密度を有する。なぜなら、COOH-NCO反応は一般に、相対的にゆっくりと進行するからである。

30

【0004】

このゆっくりとしたCOOH-NCO反応の問題は、DE4202758において、一塩基性または多塩基性カルボン酸の代わりに、ポリヒドロキシカルボン酸を使用することにより回避され、これらのポリヒドロキシカルボン酸は、カルボキシル基がイソシアネートと反応する前にイソシアネートと反応してポリウレタン骨格を形成する2つのOH基を好ましくは有する。N-メチルイミダゾールもまた、一例において触媒として使用される。

40

【0005】

通常はルーフライナーとして知られているルーフ部のライニング構成材として、自動車内装に設置される熱成形硬質ポリウレタンフォームは、種々の要件を満たさなければならない。それらは、一定レベルの剛性を有しなければならない一方で、問題となる放出物、例えば悪臭のする物質を放出してはならない。ルーフライナーの音響的機能は特に重要である。より具体的には、それは空気伝送音を低減しなければならない。ルーフライナーに使用される熱成形硬質ポリウレタンフォームの特性は、これらルーフライナー特性の質と決定的に重要な関係を有する。非常に高い通気性を有する硬質ポリウレタンフォームが、良好な空気伝送音吸収のために所望される。現在知られている熱成形硬質ポリウレタンフォームは、これらの要件を十分に満たしていない。

50

【0006】

熱成形硬質ポリウレタンフォーム/ルーライナーの消音性能は、その通気性に非常に大きく依存している。改善した通気性を有する硬質ポリウレタンフォーム製ルーライナーは、より良好な空気伝送音の消音を提供することが認められている。改善した通気性、それゆえまた改善した消音は、熱成形硬質ポリウレタンフォーム/ルーライナーの「ニードリング (needling)」により達成できる。既製のフォーム/ルーライナー内に針を打ち込むのであり、このことはフォームの力学的安定性に悪影響をもたらすと同時に、フォーム/ルーライナーの通気性を改善し、それゆえまた消音性能を改善する。この方法の別の欠点は、吸音硬質ポリウレタンフォームを製造するためにさらなる操作が必要となる点である。

10

【0007】

フォームに気泡を開けるためにポリオール複雑な混合物を使用することが、通気性を改善する別の方法である。このタイプのポリオール混合物は、EP437787、DE4333795、DE102004062540およびEP2247636に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】EP423594

【特許文献2】DE4202758

【特許文献3】EP437787

【特許文献4】DE4333795

【特許文献5】DE102004062540

【特許文献6】EP2247636

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、6.5.4.1章

20

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

容易に実施でき、良好な力学的性質、例えば高剛性および低脆性を、高通気性とともに有する熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームをもたらす、熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームの製造方法を提供することが、本発明の一目的である。本発明は、より具体的には、1種のポリオールのみを必要とするこのタイプの方法を提供すること、および発泡反応に必要とされる水の量を低減することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、この目的が、請求項1に記載の、70%未満の独立気泡含有量を有する熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームの製造方法により達成されることを見出した。これらの投入原料(a)から(f)は、本明細書においてそれぞれ、個別原料として、または成分(a)から(f)のさらなる化合物との混合物において使用できる。

40

【0012】

本発明は、さらに、かかる方法により得られる熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームを提供し、また、熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームを自動車の内装ライニングまたはエンジンコンパートメントライニングのために使用する方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の熱成形硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームの熱成形のための型温は、好ま

50

しくは、70から160の範囲、より好ましくは80から150の範囲、最も好ましくは85から140の範囲である。

【0014】

本発明の文脈におけるポリウレタン-ポリアミドフォームは、ドイツ標準規格DIN 7726において定義されるフォームである。本発明の硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームの密度は、実質的には、5から80g/Lの範囲、より好ましくは10から50g/Lの範囲、最も好ましくは15から35g/Lの範囲である。本発明の硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームの10%圧縮での圧縮応力は、少なくとも80kPa、好ましくは少なくとも150kPa、より好ましくは少なくとも180kPaである。本発明による硬質ポリウレタン-ポリアミドフォームのDIN ISO 4590独立気泡含有量は、典型的には70%未満、好ましくは50%未満、より好ましくは20%未満、最も好ましくは10%未満である。連続気泡も独立気泡とともに存在し、これは、独立気泡含有量が70%であるとき、連続気泡含有量が30%であることを意味する。熱成形硬質ポリウレタンフォームおよびそれらを自動車の内装ライニングとしての使用が知られており、例えば「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、6.5.4.1.章、またはWO2009203764に記載されている。

10

【0015】

有機ポリイソシアネートa)は、好ましくは、産業的に容易に入手可能な芳香族ポリイソシアネート、より好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)とポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、いわゆるクルードMDIとの混合物の形態で、有利には、30から65質量%、より好ましくは35から60質量%、最も好ましくは35から55質量%のモノメリックMDI含有量で使用される。

20

【0016】

ポリイソシアネートa)は、ポリイソシアネートプレポリマーの形態で使用できる。これらのポリイソシアネートプレポリマーは、過量の上述のポリイソシアネート(成分(a-1))を、例えば30から100の温度で、好ましくは80で、ポリオール(成分(a-2))と反応させ、プレポリマーを形成することにより得られる。このために、本明細書において下にb)の項目に記載するポリオールを使用することが好ましい。鎖延長剤(a-3)もまた、ポリイソシアネートプレポリマーを形成する反応に、任意選択で添加される。本明細書において下にc)の項目に記載する鎖延長剤をすべて、鎖延長剤(a-3)として使用できる。有機ポリイソシアネート(a-1)のポリオール(a-2)および鎖延長剤(a-3)に対する比は、好ましくは、イソシアネートプレポリマーが10から30%、より好ましくは18から29%のNCO含有量を有するように選択される。

30

【0017】

有機ポリイソシアネートa)はまた、イソシアヌレート、ビウレット、カルボジイミドおよび/または好ましくはウレタン基を含むクルードMDI変性体の形態でも有用である。また、クルードMDIに少量、例えば10質量%以下のトリレンジイソシアネート異性体混合物ならびに/またはビウレット、カルボジイミドおよび/もしくはウレタン基で任意選択で変性された4,4'-および/もしくは2,4'-MDIを添加することが、特定の応用分野にとっては有利であり得る。

40

【0018】

2個以上のイソシアネート反応性水素原子を有するポリマー化合物(b)を、2つ以上の反応性水素原子および少なくとも300g/molの数平均分子量を有する任意の既知のポリウレタン形成化合物の形態で使用できる。このタイプの化合物は、例えば、2から8の官能価(官能基数、functionality)および300から12000g/molの数平均分子量を有する。したがって、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またはそれらの混合物の群から選択されるポリエーテルポリアミンおよび/またはポリオールを使用できる。言及される分子量は、OH価を介して決定される。

【0019】

50

好ましく使用されるポリオールは、300から12000 g/molの間、好ましくは350から6000 g/molの範囲、とりわけ400 g/molから4000 g/mol未満の範囲の数平均分子量、および好ましくは2から6、好ましくは2から4の平均官能価を有する、ポリエーテルオールおよび/またはポリエステルオールである。

【0020】

本発明に有用なポリエーテルオールは、公知の方法で得ることができる。例えば、それらは、触媒としてのアルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム、またはアルカリ金属アルコキシド、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシドもしくはカリウムイソプロポキシドでの、2個から8個、好ましくは2個から6個の反応性水素原子を有する少なくとも1つのスター分子の存在下でのアニオン重合により、または触媒としてのルイス酸、例えば五塩化アンチモン、三フッ化ホウ素エーテレート等、もしくはフラッシュでのカチオン重合により製造できる。ポリエーテルポリオールはまた、アルキレン部分に2個から4個の炭素原子を有する1種または複数種のアルキレンオキシドからの複合金属シアン化物触媒反応により製造できる。第三級アミンもまた触媒として使用でき、その例は、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、イミダゾールまたはジメチルシクロヘキシルアミンである。特定の用途のために、単官能性スターもまた、ポリエーテル構築に含まれ得る。

10

【0021】

好適なアルキレンオキシドは、例えば、テトラヒドロフラン、1,3-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、好ましくはエチレンオキシドおよび1,2-プロピレンオキシドである。アルキレンオキシドは、単独で、あるいは連続してまたは混合物として使用できる。

20

【0022】

有用なスター分子には、例えば、水、任意選択でN-モノアルキル-、N,N-およびN,N'-ジアルキル-置換されており、アルキル部分に1個から4個の炭素原子を有する、脂肪族および芳香族ジアミン、例えば任意選択でモノ-およびジアルキル-置換されているエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,3-ブチレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン、1,2-ヘキサメチレンジアミン、1,3-ヘキサメチレンジアミン、1,4-ヘキサメチレンジアミン、1,5-ヘキサメチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、2,3-、2,4-および2,6-トリレンジアミン(TDA)ならびに4,4'-、2,4'-および2,2'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)ならびにポリメリックMDAが含まれる。有用なスター分子には、さらに、アルカノールアミン、例えばエタノールアミン、N-メチル-およびN-エチルエタノールアミン、ジアルカノールアミン、例えばジエタノールアミン、N-メチル-およびN-エチルジエタノールアミン、トリアルカノールアミン、例えばトリエタノールアミン、ならびにアンモニアが含まれる。多価アルコール、例えば、エタンジオール、1,2-プロパンジオール、2,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、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、ソルビトールおよびスクロース、ならびにそれらの混合物を使用することが好ましい。ポリエーテルポリオールは、単独でまたは混合物の形態で使用できる。

30

40

【0023】

ポリエステルオールは、例えば、アルカン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、ヒドロキシル含有ポリアセタールおよび/またはヒドロキシル含有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。さらに可能なポリオールは、例えば「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、3.1章に挙げられている。

50

【 0 0 2 4 】

好ましく使用されるポリエステルオールは、例えば、2個から12個の炭素原子、好ましくは4個から6個の炭素原子を有するジカルボン酸、および多価アルコールから得られる。有用なジカルボン酸には、例えば、脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸、ならびに芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸が含まれる。ジカルボン酸は、単独でまたは混合物として、例えばコハク酸、グルタル酸およびアジピン酸混合物の形態で使用できる。ポリエステルオールを製造するため、ジカルボン酸をそれらの対応する誘導体、例えばアルコール部分に1個から4個の炭素原子を有するジカルボン酸エステル、ジカルボン酸無水物または塩化ジカルボニルの形態で使用することが有利であることがある。多価アルコールの例は、2個から10個、好ましくは2個から6個の炭素原子を有するグリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールおよびジプロピレングリコール、3個から6個の炭素原子を有するトリオール、例えばグリセロールおよびトリメチロールプロパン、ならびにより高官能価のアルコールとして、ペンタエリスリトールである。所望の特性に応じて、多価アルコールを、単独でまたは任意選択で互いの混合物として使用できる。

10

【 0 0 2 5 】

2個以上のイソシアネート反応性水素原子を有するポリマー化合物(b)は、好ましくはポリオールを含み、これらはより好ましくはポリエーテルオールからなる。またポリエーテルオールは、好ましくは、20から1000、好ましくは100から900、より好ましくは300から450のヒドロキシル価を有する、二から四官能性ポリオキシアルキレンオキシドポリオールの形態で使用される。平均官能価は、好ましくは2.5から3.5の範囲である。好ましく使用されるポリエーテルポリオールは、好ましくは、ポリアルキレンオキシドポリオールにおけるヒドロキシル基の総数に対して70%超の第二級ヒドロキシル基含有量を有する。またポリオキシアルキレンオキシドポリオールは、好ましくは、ポリアルキレンオキシドポリオールのアルキレンオキシド含有量に対して、少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも80質量%のプロピレンオキシドを含む。

20

【 0 0 2 6 】

架橋および/または鎖延長剤(c)は、好ましくは300g/mol未満、より好ましくは60から250g/molの範囲の分子量を有する物質の形態で使用でき、この場合、鎖延長剤は2個のイソシアネート反応性水素原子を有し、架橋剤は3個のイソシアネート反応性水素原子を有する。これらは単独でまたは好ましくは混合物の形態で使用できる。300未満の分子量を有するジオールおよび/またはトリオールを使用することが好ましく、より好ましくは60から250の範囲、より一層好ましくは60から200の範囲の分子量を有する。可能な選択肢には、例えば、2個から14個、好ましくは2個から10個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式および/または芳香脂肪族ジオール、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオールおよびビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、1,2-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリオール、例えば1,2,4-トリヒドロキシシクロヘキサン、1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサン、グリセロールおよびトリメチロールプロパン、ならびに、エチレンおよび/または1,2-プロピレンオキシドおよびスターター分子としての前述のジオールおよび/またはトリオールをベースとする低分子量ヒドロキシル含有ポリアルキレンオキシドが含まれる。架橋剤(c)は、より好ましくは、エチレンおよび/または1,2-プロピレンオキシド、より一層好ましくはエチレンおよび三官能性スターター、とりわけグリセロールをベースとするヒドロキシル含有低分子量ポリアルキレンオキシドの形態で使用される。

30

40

50

【0027】

架橋および/または鎖延長剤c)が使用された場合にはそれらに起因し得る、成分b)からf)の総質量の比率は、好ましくは、1から60質量%の範囲、より好ましくは3から40質量%、最も好ましくは4から15質量%の範囲である。好ましくは、鎖延長剤は使用されない。

【0028】

少なくとも2の官能価を有するカルボン酸(d)を、2つ以上のカルボキシル基を有する任意の所望の芳香族、脂肪族または脂環式カルボン酸の形態で使用できる。カルボキシル基の数は、好ましくは2である。またカルボン酸は本明細書において、一部または全部がそれらの塩または無水物の形態であってもよい。本発明のカルボン酸は、好ましくは、3個から30個の炭素原子を有する。またカルボキシル基は、好ましくは、脂肪族炭素原子に結合されている。少なくとも2の官能価を有するカルボン酸は、純粋に脂肪族であることが特に好ましい。2個から30個の炭素原子、好ましくは3個から9個の炭素原子、とりわけ5個、7個または9個の炭素原子を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸が、特に使用される。特定の好ましい一実施形態において、カルボン酸は、COOH基を除く官能基を有しない。またカルボン酸(d)は、純粋な形態で、好ましくは、200未満、より好ましくは150未満、最も好ましくは120未満の融解温度を有する。

10

【0029】

さらなる一実施形態において、少なくとも2の官能価を有するカルボン酸はまた、これらが過量の酸成分を使用して製造され、それゆえそれらが少なくとも2つ、好ましくはちょうど2つのカルボキシル末端基を有する場合に、(b)の項目に記載するポリエステル

20

【0030】

の形態で使用できる。これらは、本明細書において以下では、ポリエステルジカルボン酸と呼ぶ。

成分(b)および(d)の質量比は、好ましくは、1:10から10:1の範囲、より好ましくは5:1から1:5の範囲、最も好ましくは3:1から1:1の範囲である。

【0031】

さらに好ましい一実施形態において、少なくとも2の官能価を有するカルボン酸は、溶媒中の溶液の形態である。この溶媒は、(b)の項目に記載する1種または複数種の物質の形態であり得る。(b)の項目に記載する物質に加えて、イオン性液体もまた溶媒として役立つ。このタイプのイオン性液体は既知であり、例えばEP1984438に記載されている。本明細書において特に好ましいイオン性液体は、イオン性液体のために使用されるカチオンが、イミダゾリウム誘導体、グアニジウム誘導体およびピラゾリウム誘導体からなる群から選択されるものである。特に好ましい一実施形態において、イオン性液体は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメトスルフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアンアミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエトスルフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムp-トルエン

30

40

50

【0032】

本発明の方法において、カルボン酸基のイソシアネート基との反応は、混合カルボン酸無水物の形成をもたらす、これは二酸化炭素を脱離しアミドを形成する。こうして形成された二酸化炭素は、反応混合物を発泡させ、従来の発泡剤、例えば低沸点液体または化学的発泡剤、例えば水を省くことができる。反応混合物中の連鎖伝播反応のタイミングおよび二酸化炭素の脱離のタイミングの同調が、高品質なフォームを製造するようなものであることが、ここで重要である。ポリマー鎖の分子量がまだ不十分なうちにCO₂脱離が終わる場合、フォームは再び崩壊すると考えられる。対照的に、連鎖伝播反応が継続しすぎる場合、均等な発泡を達成することがもはや不可能となる。これは、触媒成分(e)を介して調整される。

10

【0033】

成分(a)から(f)は、好ましくは、成分(a)から(f)の総質量に対して、物理的発泡剤を一切含まない。また成分(b)から(f)は、好ましくは、1質量%未満の水、より一層好ましくは0.5質量%未満の水、最も好ましくは0.2質量%未満の水を含む。本発明の文脈における物理的発泡剤は、ポリウレタン形成の条件下で気化する物質である。例には、炭化水素、ハロゲン化炭化水素および他の化合物、例えば過フッ素化アルカン、例えばパーフルオロヘキサン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ならびにエーテル、エステル、ケトンおよび/またはアセタール、例えば4個から8個の炭素原子を有する(シクロ)脂肪族炭化水素、またはヒドロフルオロカーボン、例えばSolway Fluorides LLC製Solkan(登録商標)365 mfcが含まれる。

20

【0034】

触媒(e)は、従来ポリウレタン化学において使用される触媒の形態で使用できる。これらは、反応性水素原子、とりわけポリマー化合物(b)のものと、有機ポリイソシアネート(a)との間の反応を促進する化合物である。可能な選択肢には、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、例えば酢酸スズ(II)、オクタン酸スズ(II)、エチルヘキサン酸スズ(II)、ラウリン酸スズ(II)ならびに有機カルボン酸のジアルキルスズ(IV)塩、例えば二酢酸ジブチルスズ、ニラウリン酸ジブチルスズ、マレイン酸ジブチルスズ、二酢酸ジオクチルスズ、ならびにまた第三級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、N-メチルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、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'-テトラメチルブチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキシレンジアミン、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、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、ならびに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、トリエチルプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、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。有用な触媒には、さらに、トリス(ジアルキルアミノ)-s-ヘキサヒドロトリアジン、とりわけトリス(N,N-ジメチルアミノ)-s-ヘキサヒドロトリアジン、テトラアルキルアンモニウム塩、例えば、N,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)ホルメート、N,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)2-エチルヘキサノエート、水酸化テトラアルキルアンモニウム、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、アルカリ金属アルコキシド、例えばナトリウムメトキシドおよびカリウムイソプロポキシド、ならびにまたペンダントOH基を有するまたは有しない1個から20個の炭素原子を有する脂肪酸のアルカリ塩またはアルカリ土類金属塩が含まれる。

30

40

【0035】

触媒(e)として有用な例には、イソシアネート反応性第三級アミン、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ビス(ジメチルアミノプロピル)アミン、N,N-ジメ

50

チルアミノプロピル - N' - メチルエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、ビス(ジメチルアミノプロピル)アミノ - 2 - プロパノール、N, N - ジメチルアミノプロピルジ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、N, N - ジメチルアミノプロピル尿素、N - (2 - ヒドロキシプロピル)イミダゾール、N - (2 - ヒドロキシエチル)イミダゾール、N - (2 - アミノプロピル)イミダゾールおよび/またはアセト酢酸エチルから形成されるEP - A 0 6 2 9 6 0 7に記載の反応産物、ポリエーテルポリオールおよび1 - (ジメチルアミノ) - 3 - アミノプロパンが含まれる。

【0036】

触媒(e)は、ルイス塩基成分を含む。ルイス塩基成分は、自由電子対を提供することが可能な化合物である。自由電子対は、好ましくは、有機化合物上にあるが、金属または有機金属化合物にも結合できる。ここで、ルイス塩基成分は、電子の非局在化系を有し、N - メチルイミダゾール、メラミン、グアニジン、シアヌル酸、ジシアンアミドおよびそれらの誘導体からなる群から選択される、1種または複数種の化合物からなる。ルイス塩基成分は、N - メチルイミダゾールまたはその誘導体を特に含む。任意選択で、ルイス塩基成分はまた、(d)の項目に記載のカルボン酸の1つの塩の形態であり得る。ルイス塩基成分の比率は、成分(a)から(f)の総質量に対して、好ましくは、0.01から2質量%の範囲、より好ましくは0.02から1質量%の範囲、最も好ましくは0.05から0.5質量%の範囲である。本発明の特に好ましい一実施形態において、ルイス塩基成分に加えてさらなる触媒は使用されない。

10

20

【0037】

好ましくは、触媒(e)は、リン化合物を含まない。

【0038】

補助剤および添加剤(f)は、整泡剤、開泡剤、界面活性剤、反応遅延剤、経年劣化および風化作用に対する安定剤、可塑剤、難燃剤、静真菌剤、静菌剤、顔料および染料ならびにまたそれ自体は既知の従来の有機および無機充填剤の形態で使用できる。

【0039】

使用される整泡剤は、好ましくは、シリコーン系整泡剤である。シロキサン - ポリオキシアルキレンコポリマー、オルガノポリシロキサン、エトキシ化脂肪族アルコールおよびアルキルフェノールならびにヒマシ油/リシノール酸のエステルを、整泡剤として使用することがさらに可能である。

30

【0040】

有用な開泡剤には、例えば、パラフィン、ポリブタジエン、脂肪族アルコールおよびジメチルポリシロキサンが含まれる。

【0041】

抗酸化剤が、経年劣化および風化作用に対する安定剤として主に使用される。それらは例えば、立体障害フェノール、障害アミン光安定剤(HALS)、トリアジン、ベンゾフェノンおよびベンゾトリオールであり得る。

【0042】

有用な界面活性剤には、例えば、出発物質の均質化を増強するために役立ち、ポリオール成分の長期的相安定性を保証する化合物が含まれる。これらは、いくつかの場合において、気泡構造を調節するのに好適である可能性がある。挙げられる例には、乳化剤、例えば硫酸ヒマシ油または脂肪酸のナトリウム塩、およびまた脂肪酸のアミンとの塩、例えばオレイン酸のジエチルアミンとの塩、ステアリン酸のジエタノールアミンとの塩、リシノール酸のジエタノールアミンとの塩、スルホン酸の塩、例えばドデシルベンゼン - またはジナフチルメタンジスルホン酸およびリシノール酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩、整泡剤、例えばシロキサン - オキシアルキレンコポリマーおよび他のオルガノポリシロキサン、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪族アルコール、パラフィン油、ヒマシ油エステル、リシノール酸エステル、ロート油およびラッカセイ油ならびに気泡調節剤、例えばパラフィン、脂肪族アルコールおよびジメチルポリシロキサンがある。

40

50

側基としてポリオキシアルキレンおよびフルオロアルカン部分を有するオリゴマーポリアクリレートが、さらに、乳化作用、気泡構造および/またはフォームの安定化の改善に有用である。

【0043】

界面活性剤は、典型的には、ポリヒドロキシ化合物 b) の総質量に対して、0.01 から5質量%の量で使用される。

【0044】

有用な難燃剤には、例えば、トリクレジルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブロムプロピル)ホスフェートおよびテトラキス(2-クロロエチル)エチレンジホスフェートが含まれる。すでに挙げたハロゲン置換ホスフェートに加えて、無機難燃剤、例えば赤リン、酸化アルミニウム水和物、三酸化アンチモン、酸化ヒ素、ポリリン酸アンモニウム、膨張性黒鉛および硫酸カルシウムもしくはシアヌル酸誘導体、例えばメラミン、または2種以上の難燃剤、例えばポリリン酸アンモニウムおよびメラミンおよび/もしくは膨張性黒鉛およびまた任意選択でデンブンの混合物を、本発明により製造される硬質PUフォームを難燃性にするために使用することも可能である。

10

【0045】

難燃剤は、好ましくは、膨張性黒鉛およびオリゴマー有機リン酸難燃剤を含む。膨張性黒鉛は、一般的に知られている。このタイプの有機リン酸難燃剤は、かなり一般的な用語でUS 4,382,042に記載されている。本明細書において好ましいのは、ハロゲン原子を有しない有機リン酸難燃剤である。

20

【0046】

オリゴマー有機リン酸難燃剤は、好ましくは、少なくとも5質量%のリン含有量および、好ましい実施形態において、少なくとも3つのリン酸エステル単位を含む。本明細書において「リン酸エステル単位」は、リン酸エステル単位およびホスホン酸エステル単位を含む。したがって、本発明のオリゴマー有機リン酸難燃剤は、純粋にホスホン酸単位のみを有する構造、純粋にリン酸単位のみを有する構造ならびにホスホン酸およびリン酸単位の両方を有する構造を含む。

【0047】

膨張性黒鉛およびオリゴマー有機リン酸難燃剤の難燃剤の組合せならびにポリウレタンフォームにおけるそれらの使用は、既知であり、欧州特許出願番号EP 1 2 1 5 0 0 8 1 . 3に記載されており、これはここに参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0048】

充填剤、とりわけ補強充填剤は、それ自体は既知である従来の有機および無機充填剤、補強剤および増量剤の形態で添加できる。具体的な例には、無機充填剤、例えばケイ質鉱物、例えば層状ケイ酸塩、例えばアンチゴライト、蛇紋石、ホルンブレンド、角閃石、クリソタイル、ゼオライト、滑石、金属酸化物、例えばカオリン、アルミナ、ケイ酸アルミニウム、酸化チタンおよび酸化鉄、金属塩、例えばチヨーク、重晶石ならびに無機顔料、例えば硫化カドミウム、硫化亜鉛ならびにまたガラス粒子がある。有用な有機充填剤には、例えば、カーボンブラック、メラミン、ロジン、シクロペンタジエニル樹脂およびポリマー変性ポリオキシアルキレンポリオールが含まれる。

40

【0049】

上述の補助剤および添加剤の使用ならびにそれらの作用機序ならびにまたさらなる例に関するより具体的な情報は、例えば「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」、Carl Hanser Verlag、第3版、1993年、3.4章に挙げられている。

【0050】

有機ポリイソシアネート(a)、2個以上のイソシアネート反応性水素原子を有するポリマー化合物(b)、任意選択で架橋および/または鎖延長剤(c)、2以上の官能価を

50

有するカルボン酸 (d)、ルイス塩基成分を含む触媒 (e) ならびに任意選択で補助剤および添加剤 (f) は、好ましくは、イソシアネート指数を 80 から 150、好ましくは 95 ~ 130、より好ましくは 98 ~ 118 の範囲とする量で反応させる。

【 0051 】

本発明の文脈におけるイソシアネート指数は、イソシアネート基のイソシアネート反応性基に対する化学量論比に 100 を掛けたものである。イソシアネート反応性基には、イソシアネートと反応性ではあるが、イソシアネート基自体ではない、反応混合物 (化学的発泡剤を含む) 中のすべての基が含まれる。

【 0052 】

硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームは、好ましくは、ワンショット法によりフォームの大きなスラブの形態で、連続式でスラブ材発泡システムにおいて、または、バッチ式で開放フォーム鑄型において製造される。2 つ以上のフィードノズルを有する混合チャンバーが使用されるとき、出発成分を個別に導入し、混合チャンバー内でよく混合することができる。2 成分法により行い (操作し)、成分 A として、2 個以上のイソシアネート反応性水素原子を有するポリマー化合物 (b)、任意選択で架橋および / または鎖延長剤 (c)、少なくとも二官能性のカルボン酸 (d)、ルイス塩基成分を含む触媒 (e) ならびに任意選択で補助剤および添加剤 (f) の混合物、ならびに成分 B として、任意選択で変性されている有機ポリイソシアネート (a) を使用することが、特に有利であることがわかる。好ましくは、成分 (b) および (d) ならびにまた任意選択で成分 (c)、(e) および (f) を含む混合物を製造し、好ましくは 60 から 150 の温度まで、より好ましくは 80 から 130 の温度まで、最も好ましくは 100 から 120 の温度まで加熱する。この温度で、好ましくは少なくとも 1 時間、より好ましくは 1 から 24 時間、最も好ましくは 6 から 8 時間、混合物を攪拌し、均質な液体混合物を得る。次に、処理の時間が来るまで、混合物を室温まで冷却できる。前記成分 (A) および (B) は、保存中非常に安定しているので、この形態での輸送が容易であり、ただ処理前に適量をよく混合する必要があるだけである。成分 (A) および (B) または構成成分 a) から f) の混合は、高圧または低圧処理装置を使用して実施できる。

10

20

【 0053 】

硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームは、前述の出発物質を、便利には、成分 A および B の形態で、およそ 15 から 60、好ましくは 20 から 40 の温度で混合し、次に反応混合物を、任意選択で温度調節されている開放鑄型内または連続式スラブ材発泡システム内で発泡させることにより製造される。本発明の文脈において、成分 a) から f) の混合物は、イソシアネート基に対して反応転化率が 90 % 未満であるときに、反応混合物と呼ばれる。

30

【 0054 】

得られる硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームスラブは、必要であれば、製造される造形品に従った寸法のフォームスラブへと切断でき、これらスラブは、厚さが 4 から 50 mm、好ましくは 6 から 30 mm、とりわけ 6 から 20 mm の硬質 PU フォームシートへと分断される。任意の従来産業的に利用されてきた分断装置がこの目的のために好適であるが、実際的に好ましいのは、回転帯刃を備える水平分断システムの使用のためのものである。

40

【 0055 】

得られる熱成形硬質 PU フォームシートは、1 つまたは複数の面が接着剤、例えばイソシアネートをベースとする湿気硬化型接着剤または熱可塑性ホットメルト接着剤で被覆され、次に強化、被覆および / または装飾材でラミネート加工され得る。

【 0056 】

サンドイッチ要素を形成するために、従来の方法、例えば加熱鑄型内での成形および硬化を使用できる。

【 0057 】

得られる製品は、非常に良好な加水分解耐性を伴って、硬度および曲げ強度を兼備する

50

。驚くべきことに、本発明の熱成形硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームは、とりわけ既知の熱成形硬質ポリウレタンフォームと比較して、低ガラス転移温度を有し、それゆえ、とりわけに車両ライニング、例えばルーフライナーの製造において低型温で熱成形可能であり、したがって、型温を低くすることが可能であり、エネルギー節約をもたらす。本発明による硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームのガラス転移温度 T_g は、好ましくは 120 未満、より好ましくは 70 から 110 未満の範囲、最も好ましくは 75 から 100 未満の範囲である。このタイプの硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームはまた、高い通気性を有し、それゆえ高い消音性能を、優れた力学的特性、例えば剛性および弾性、劣化に対する高い熱安定性、ならびにまた低い反応温度ゆえの単純化された製造法と組み合わせて有する。発泡反応の発熱が、水を発泡剤として使用した場合より小さいことがさらに有利であり、したがって、相当の発熱、例えばコアのスコーチがフォームスラブの製造中に生じることによる不利はなく、これはまた経験的に臭いの放出を低めることになる。

10

【0058】

本発明の熱成形硬質ポリウレタン - ポリアミドフォームは、好ましくは、自動車の外装ライニングまたはエンジンコンパートメントライニングのために使用される。

【0059】

以下の実施例により本発明を例示する。

【0060】

以下の物質を使用した。すなわち、

20

ポリオール A : 400 mg KOH / g の平均 OH 価、3 の官能価およびポリエーテルの総質量に対して 78 質量% のプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオール。

ポリオール B : 800 mg KOH / g の平均 OH 価、3 の官能価およびポリエーテルの総質量に対して 55 質量% のプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオール。

ポリオール C : 28 mg KOH / g の平均 OH 価、2.7 の官能価およびポリエーテルの総質量に対して 84 質量% のプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオール。

ポリオール D : 570 mg KOH / g の平均 OH 価、3 の官能価およびポリエーテルの総質量に対して 70 質量% のプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオール。

30

ポリオール E : 160 mg KOH / g の平均 OH 価、3 の官能価およびポリエーテルの総質量に対して 87 質量% のプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオール。

ポリオール F : 30 mg KOH / g の平均 OH 価、2.2 の官能価およびポリエーテルの総質量に対して 93 質量% のプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオール。

ポリオール G : 250 mg KOH / g の平均 OH 価、2 の官能価およびポリエーテルの総質量に対して 83 質量% のプロピレンオキシド含有量を有するポリエーテルポリオール。

40

KV A : 鎖延長剤 A、1250 mg KOH / g の平均 OH 価を有するジオール

KV B : 鎖延長剤 B、949 mg KOH / g の平均 OH 価を有するジオール

架橋剤 A : グリセロール

二酸 A : グルタル酸

二酸 B : アゼライン酸

Cat A : 1 - メチルイミダゾール

Cat B : トリエチレンジアミン (Dabco (登録商標) 33LV, Air Products GmbH)

Cat C : 30 質量% ジプロピレングリコール中に溶解させたビス (2 - ジメチルア

50

ミノエチル)エーテル(GE Silicones)

安定剤A: Air Products製DABCO(登録商標)5604シリコーン系界面活性剤。

安定剤B: Evonik製Tegostab(登録商標)B8473シリコーン系界面活性剤。

安定剤C: Evonik製Tegostab(登録商標)B8476シリコーン系界面活性剤。

Iso A: 31.5質量%のNCO含有量および2.7の平均官能価を有するポリメチレンジフェニルジイソシアネート

Iso B: 29.5質量%のNCO含有量および2.2の平均官能価を有する、ジフェニルメタンジイソシアネートと対応するカルボジイミドとの混合物

Iso C: 33.5質量%のNCO含有量および2の官能価を有するジフェニルメタンジイソシアネート

【0061】

二酸およびポリオールの混合物の製造。

【0062】

表1に従い試験に関するポリオール、二酸、ならびに使用する場合には、架橋剤および鎖延長剤を混合し、100から120の温度で12時間攪拌した。続いて混合物を攪拌しながら室温まで冷却し、使用する場合には、触媒BおよびCを添加した。この混合物は、室温で数日間相分離なしに保存できる。表1は、質量部で成分を報告する。

【0063】

熱成形フォームの製造。

【0064】

触媒Aおよび、使用する場合には、シリコーン安定剤を、得られた混合物に添加し、室温で10秒間攪拌した。次に、イソシアネートを添加し、混合物をさらに15秒間よく攪拌した。次に混合物を、段ボール箱内に導入した。得られたフォーム構造を目視で検査した。通気性を判定するため、得られたフォームを厚さ12mmのスライスへと水平方向に切断した。通気性を、本明細書の下に記載の方法により判定した。

【0065】

10

20

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ポリオールA	69.1	69.1	57.6	62.4		69.3
ポリオールB			16.6			
ポリオールC					4.5	
ポリオールD					41.0	
ポリオールE					9.5	
ポリオールF					24.2	
グリセロール					2.3	
ポリオールG					5.3	
KV A					7.7	
KV B						23.0
二酸A	29.2	29.2	24.3			
二酸B				37.5		
水					4.2	6.0
Cat A	0.2	0.2	0.2	0.1		0.2
Cat B					0.4	
Cat C					0.1	
安定剤A	1.5	1.5	1.3			1.5
安定剤B					0.7	
安定剤C					0.1	
Iso A	80.0	60.0	80.0	60.0	60	80.0
Iso B	20.0		20.0			20.0
Iso C		40.0		40.0	40	
クリーム(min:sec)	00:45	00:45	00:45	00:20	1:05	01:10
ゲル(min:sec)	02:20	2:20	02:10	01:10	02:40	02:25
総立上り時間 (min:sec)	03:20	3:20	03:15	02:20	04:00	03:30
密度(g/l)	28	29	28	30	32	29
気泡構造	細密	細密	細密	細密	細密	細密
逆圧(パール)	5	10	10	20	>250	>250
連続気泡含有量(%) DIN ISO 4590	90	70	70	70	25	21
曲げ強度(kPa) DIN 53423	225	190	174	124	226	222
弾性係数(kPa) DIN 53423	3500	2600	1600	1300	2300	2400
Tg(°C) ASTM D7028	89	87	90	93	145	143
TGAによる劣化温度 (°C)	308	308	300	308	300	300

【0066】

通気性の測定。

【0067】

上述のスラブから帯鋸で切断した200mm×200mm×12mm(長さ×幅×高さ)の寸法のシートを、通気性支持体上に置いた。圧力計および流量計を備える下方に開い

10

20

30

40

50

た圧力パッドをシートの中央に置いた。パッドとシートの間に関隙が形成されるのを防止するため、圧力パッドをシート状にクランプで固定した。圧縮空気流量を 2 l / min に設定し、得られた逆圧をバールで圧力計から読み取った。

【 0 0 6 8 】

熱重量分析 (T G A) による劣化温度の判定。

【 0 0 6 9 】

製造されたフォームの乾燥試料 (約 $5 \sim 7 \text{ mg}$) を室温から 500 まで、 20 / min の速度で、乾燥合成空気中の微量天秤上で加熱する。質量損失を時間の関数として記録する。試料がその原質量の 10% を失った温度を、劣化温度と呼ぶ。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/066747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J9/08 C08G18/34 C08G18/66 C08J9/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 476 933 A (MENDELSON MORRIS A) 4 November 1969 (1969-11-04) claim 1 column 7, paragraph 1 - column 9, paragraph 1	11,12
X	DE 198 04 911 A1 (BASF AG [DE]) 12 August 1999 (1999-08-12) claim 1 page 3, line 19 - line 22 page 10, line 35 - page 13, line 56	1-12
A	DE 198 38 168 A1 (BASF AG [DE]) 24 February 2000 (2000-02-24) claim 1 page 3, line 16 - line 25 page 7, line 35 - line 63	1,11,12
<input 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 22 November 2013		Date of mailing of the international search report 29/11/2013
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 Costantini, Nicola

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/066747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3476933	A	04-11-1969	NONE

DE 19804911	A1	12-08-1999	AU 2830099 A 23-08-1999
			DE 19804911 A1 12-08-1999
			EP 1053269 A1 22-11-2000
			WO 9940138 A1 12-08-1999

DE 19838168	A1	24-02-2000	DE 19838168 A1 24-02-2000
			EP 0982336 A1 01-03-2000
			JP 2000154229 A 06-06-2000
			KR 20000017435 A 25-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/066747

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J9/08 C08G18/34 C08G18/66 C08J9/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 476 933 A (MENDELSONN MORRIS A) 4. November 1969 (1969-11-04) Anspruch 1 Spalte 7, Absatz 1 - Spalte 9, Absatz 1 -----	11,12
X	DE 198 04 911 A1 (BASF AG [DE]) 12. August 1999 (1999-08-12) Anspruch 1 Seite 3, Zeile 19 - Zeile 22 Seite 10, Zeile 35 - Seite 13, Zeile 56 -----	1-12
A	DE 198 38 168 A1 (BASF AG [DE]) 24. Februar 2000 (2000-02-24) Anspruch 1 Seite 3, Zeile 16 - Zeile 25 Seite 7, Zeile 35 - Zeile 63 -----	1,11,12
<input 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
22. November 2013		29/11/2013
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 Costantini, Nicola

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/066747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3476933	A	04-11-1969	KEINE	

DE 19804911	A1	12-08-1999	AU 2830099 A	23-08-1999
			DE 19804911 A1	12-08-1999
			EP 1053269 A1	22-11-2000
			WO 9940138 A1	12-08-1999

DE 19838168	A1	24-02-2000	DE 19838168 A1	24-02-2000
			EP 0982336 A1	01-03-2000
			JP 2000154229 A	06-06-2000
			KR 20000017435 A	25-03-2000

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, 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, UZ

(72)発明者 アルビュルネ, ユリオ

ドイツ、49448 レムフェルデ、アルターガルテン 2

(72)発明者 レナー, クリスティアン

スイス、CH-5417 ウンタージッゲンタール、ローゼンガルテンヴェーク 8 ツェー

Fターム(参考) 4J034 BA06 BA08 CA03 CA04 CA05 CA14 CA15 CA16 CA24 CB03
 CB04 CB05 CB07 CB08 CC02 CC03 CC12 CC26 CC61 CC62
 CC65 DA01 DB04 DB05 DB07 DF01 DF02 DF16 DF20 DF21
 DF22 DG03 DG04 DG05 DG14 DG16 DG18 HA01 HA02 HA07
 HA09 HB06 HB07 HB08 HC12 HC35 HC64 HC67 HC71 JA42
 KA01 KB02 KB05 KC02 KC13 KC23 KD02 KD03 KD04 KD11
 KD12 KE01 KE02 MA02 MA16 NA02 NA03 NA08 QA01 QA02
 QA05 QB01 QB03 QB13 QB14 QB16 QB17 QC01 QC10 RA12
 RA15 SC03