

(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2005-534770

(P2005-534770A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

**CO8G 18/18**  
**//(CO8G 18/18**  
**CO8G 101:00 )**

F I

CO8G 18/18  
 CO8G 18/18  
 CO8G 101:00

テーマコード (参考)

4J034

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2004-525994 (P2004-525994)  
 (86) (22) 出願日 平成15年6月9日 (2003.6.9)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年4月7日 (2005.4.7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/018313  
 (87) 国際公開番号 W02004/013201  
 (87) 国際公開日 平成16年2月12日 (2004.2.12)  
 (31) 優先権主張番号 10/214,448  
 (32) 優先日 平成14年8月6日 (2002.8.6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ  
 GENERAL ELECTRIC CO  
 MPANY  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
 クタデイ、リバーロード、1番  
 (74) 代理人 100093908  
 弁理士 松本 研一  
 (74) 代理人 100105588  
 弁理士 小倉 博  
 (74) 代理人 100106541  
 弁理士 伊藤 信和  
 (74) 代理人 100129779  
 弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの製造方法

## (57) 【要約】

ポリイソシアネートと水及び有機ポリオールを含む活性水素含有成分とを、触媒有効量の遅効性アミン触媒系、及び適宜有機スズ触媒の存在下で反応させることを含む、ポリウレタンフォームの製造法を提供する。遅効性触媒は、(a) ヒドロキシ及び/又はハロ官能基を有する1以上のカルボン酸、(b) 1以上の三級アミン尿素、及び適宜(c) 特定の反応性三級アミン、特定の三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される反応体の反応生成物からなる。

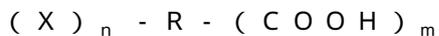
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリウレタンフォームの製造方法であって、  
ポリイソシアネートと、水及び有機ポリオールを含む活性水素含有成分を、(a) ヒドロキシ及び/又はハロ官能基を有する 1 以上のカルボン酸と (b) 1 以上の三級アミン尿素との反応生成物を含む触媒有効量の遅効性アミン触媒系の存在下で反応させる段階を含んでなる方法。

## 【請求項 2】

前記反応生成物のカルボン酸が次の一般式のものである、請求項 1 記載の方法。



式中、R は二価以上の炭化水素基であり、X は塩素、臭素、フッ素からなる群から選択されるハロゲン又はヒドロキシルであり、m 及び n は各々独立に 1 以上の値を有する整数であるが、3 以上の X 置換基を有する炭素原子が存在しないことを条件とする。

## 【請求項 3】

前記カルボン酸の二価炭化水素基が、直鎖脂肪族炭化水素基、枝分れ脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基からなる群から選択される、請求項 2 記載の方法。

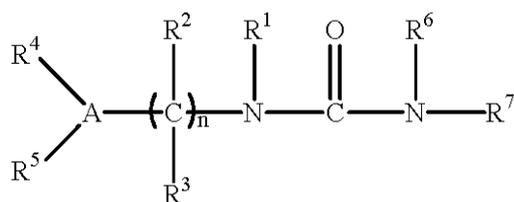
## 【請求項 4】

前記ヒドロキシ及びハロ官能性カルボン酸が、サリチル酸、ベンジル酸、ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシ安息香酸、グルコン酸、クエン酸、グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、2-ヒドロキシメチルプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、クロロプロピオン酸、プロモプロピオン酸、ジクロロプロピオン酸、ジプロモプロピオン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモ酪酸、プロモイソ酪酸、ジクロロフェニル酢酸、プロモマロン酸、ジプロモコハク酸、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピオン酸、ジクロロフタル酸、クロロマレイン酸、フルオロ安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、ジフルオロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、ジプロモ安息香酸、ジプロモサリチル酸、2-プロモカプリル酸、2-プロモヘキサデカン酸、2, 2-ジクロロ-1-メチルプロピオン酸及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 3 記載の方法。

## 【請求項 5】

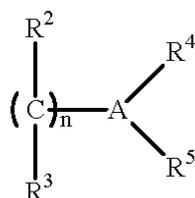
前記反応生成物の三級アミン尿素が次の一般式のものである、請求項 1 記載の方法。

## 【化 1】



式中、A は CH 又は N を表し、R<sup>1</sup> は水素又は次の基を表し、

## 【化 2】



n は 1 ~ 6 の整数であり、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は各々水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基を表し、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は各々 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基であるか、或いは一体としてヘテロ原子又は NR<sup>8</sup> を含んでいてもよい C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキレン基を表し、R<sup>8</sup> は水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキ

10

20

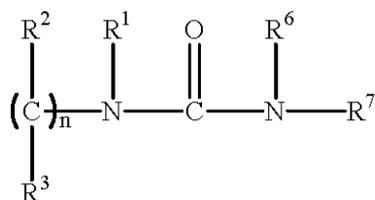
30

40

50

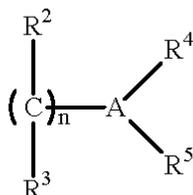
ル基又は次の基であり、

【化 3】



R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は同一又は異なるもので各々水素又は次の基を表し、

【化 4】



上記式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は上記で規定した通りである。

【請求項 6】

前記三級アミン尿素がモノ（三級アミノアルキル）尿素、ビス（三級アミノアルキル）尿素及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記モノ（三級アミノアルキル）尿素及びビス（三級アミノアルキル）尿素が 2 - ジメチルアミノエチル尿素、N, N - ビス（2 - ジメチルアミノエチル）尿素、N, N - ビス（2 - ジメチルアミノエチル）尿素、3 - ジメチルアミノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - ジメチルアミノプロピル）尿素、N, N - ビス（3 - ジメチルアミノプロピル）尿素、1 - （N - メチル - 3 - ピロリジノ）メチル尿素、1, 3 - ビス（N - メチル - 3 - ピロリジノ）メチル尿素、3 - ピペリジノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - ピペリジノプロピル）尿素、3 - モルホリノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - モルホリノプロピル）尿素、2 - ピペリジノエチル尿素、N, N - ビス（2 - ピペリジノエチル）尿素、2 - モルホリノエチル尿素、N, N - ビス（2 - モルホリノエチル）尿素及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記反応生成物が、成分（c）として、特定の反応性三級アミン、特定の三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される反応体をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記特定の反応性三級アミン化合物がビス（ジメチルアミノプロピル）アミノ - 2 - プロパノール、ビス（ジメチルアミノプロピル）アミン、ジメチルアミノプロピルジプロパノールアミン、ビス（ジメチルアミノ） - 2 - プロパノール、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）エーテル及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記三級アミンカルバミン酸塩がジメチルアミノエトキシエチルカルバミン酸塩、ビス（ジメチルアミノプロピル）アミノ - 2 - プロピルカルバミン酸塩、ジメチルアミノエチルカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 8 記載の方法。

【請求項 11】

前記反応段階が、有機スズカルボン酸塩、有機スズ酸化物、有機スズチオエステル、有機スズメルカプチド及びこれらの混合物からなる群から選択される有機スズ化合物を反応させることをさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

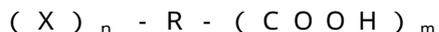
前記反応段階が、アミン触媒、金属塩触媒、架橋剤、シリコーン界面活性剤、有機発泡剤及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリウレタンフォーム添加剤の存在下で実施される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

有機ポリイソシアネートと、水及び有機ポリオールを含む活性水素含有成分と、(a) ヒドロキシ及び/又はハロ官能基を有する 1 以上のカルボン酸と (b) 1 以上の三級アミン尿素との反応生成物を含む触媒有効量の遅効性アミン触媒系とを含む反応で得られる繰返し単位を有するポリウレタンフォーム。

【請求項 1 4】

前記反応生成物のカルボン酸が次の一般式のものである、請求項 1 3 記載のポリウレタンフォーム。



式中、R は二価以上の炭化水素基であり、X は塩素、臭素、フッ素からなる群から選択されるハロゲン又はヒドロキシルであり、m 及び n は各々独立に 1 以上の値を有する整数であるが、3 以上の X 置換基を有する炭素原子が存在しないことを条件とする。

【請求項 1 5】

前記カルボン酸の二価炭化水素基が直鎖脂肪族炭化水素基、枝分れ脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基からなる群から選択される、請求項 1 4 記載のポリウレタンフォーム。

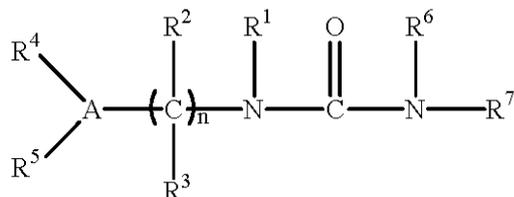
【請求項 1 6】

前記ヒドロキシ及びハロ官能性カルボン酸がサリチル酸、ベンジル酸、ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシ安息香酸、グルコン酸、クエン酸、グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、2-ヒドロキシメチルプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、クロロプロピオン酸、プロモプロピオン酸、ジクロロプロピオン酸、ジプロモプロピオン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモ酪酸、プロモイソ酪酸、ジクロロフェニル酢酸、プロモマロン酸、ジプロモコハク酸、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピオン酸、ジクロロフタル酸、クロロマレイン酸、フルオロ安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、ジフルオロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、ジプロモ安息香酸、ジプロモサリチル酸、2-プロモカプリル酸、2-プロモヘキサデカン酸、2,2-ジクロロ-1-メチルプロピオン酸及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 5 記載のポリウレタンフォーム。

【請求項 1 7】

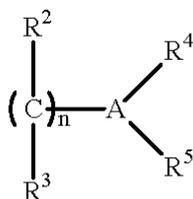
前記反応生成物の三級アミン尿素が次の一般式のものである、請求項 1 3 記載のポリウレタンフォーム。

【化 5】



式中、A は CH 又は N を表し、R<sup>1</sup> は水素又は次の基を表し、

【化 6】



10

20

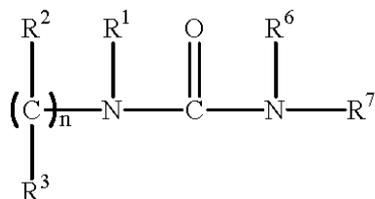
30

40

50

n は 1 ~ 6 の整数であり、 $R^2$  及び  $R^3$  は各々水素又は  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を表し、 $R^4$  及び  $R^5$  は各々  $C_1 \sim C_6$  アルキル基であるか、或いは一体としてヘテロ原子又は  $N$   $R^8$  を含んでいてもよい  $C_2 \sim C_6$  アルキレン基を表し、 $R^8$  は水素又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基又は次の基であり、

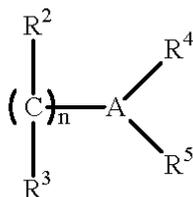
【化 7】



10

$R^6$  及び  $R^7$  は同一又は異なるもので各々水素又は次の基を表し、

【化 8】



上記式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は上記で規定した通りである。

20

【請求項 18】

前記三級アミン尿素がモノ（三級アミノアルキル）尿素、ビス（三級アミノアルキル）尿素及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 17 記載のポリウレタンフォーム。

【請求項 19】

前記モノ（三級アミノアルキル）尿素及びビス（三級アミノアルキル）尿素が 2 - ジメチルアミノエチル尿素、N, N - ビス（2 - ジメチルアミノエチル）尿素、N, N - ビス（2 - ジメチルアミノプロピル）尿素、3 - ジメチルアミノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - ジメチルアミノプロピル）尿素、1 - (N - メチル - 3 - ピロリジノ)メチル尿素、1, 3 - ビス（N - メチル - 3 - ピロリジノ）メチル尿素、3 - ピペリジノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - ピペリジノプロピル）尿素、3 - モルホリノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - モルホリノプロピル）尿素、2 - ピペリジノエチル尿素、N, N - ビス（2 - ピペリジノエチル）尿素、2 - モルホリノエチル尿素、N, N - ビス（2 - モルホリノエチル）尿素及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 18 記載のポリウレタンフォーム。

30

【請求項 20】

前記反応生成物が、成分 (c) として、特定の反応性三級アミン、特定の三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される反応体をさらに含む、請求項 13 記載のポリウレタンフォーム。

【請求項 21】

前記特定の反応性三級アミン化合物がビス（ジメチルアミノプロピル）アミノ - 2 - プロパノール、ビス（ジメチルアミノプロピル）アミン、ジメチルアミノプロピルジプロパノールアミン、ビス（ジメチルアミノ） - 2 - プロパノール、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）エーテル及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 20 記載のポリウレタンフォーム。

40

【請求項 22】

前記反応生成物の三級アミンカルバミン酸塩がジメチルアミノエトキシエチルカルバミン酸塩、ビス（ジメチルアミノプロピル）アミノ - 2 - プロピルカルバミン酸塩、ジメチルアミノエチルカルバミン酸塩及びこれらの混合物から選択される、請求項 20 記載のポリウレタンフォーム。

50

## 【請求項 2 3】

有機スズ化合物をさらに含む、請求項 1 3 記載のポリウレタンフォーム。

## 【請求項 2 4】

前記有機スズ化合物が有機スズカルボン酸塩、有機スズ酸化物、有機スズチオエステル、有機スズメルカプチド及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 2 3 記載のポリウレタンフォーム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、広義にはポリウレタンフォームの製造方法に関する。本発明は、ワンショット発泡法、準プレポリマー法及びプレポリマー法を用いたポリウレタンフォームの製造に特に適している。具体的には、本発明は、遅効性触媒系と適宜有機スズ触媒を用いたポリウレタン触媒反応に関する。遅効性触媒は少なくとも (a) 水酸基及び / 又はハロ官能基を有する 1 以上のカルボン酸と (b) 1 以上の三級アミン尿素と適宜 (c) 1 以上の特定の反応性三級アミン及び / 又は特定の三級アミンカルバミン酸塩の反応生成物からなり、ポリウレタン、好ましくはワンショット法ポリウレタン、特に軟質ポリウレタンフォームの製造に係る反応を促進する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリウレタンフォームは、一般に発泡剤、触媒、シリコーン系界面活性剤その他の助剤の存在下で、ジ - 又はポリ - イソシアネートを活性水素を 2 個以上の含有する化合物と反応させることによって製造される。活性水素含有化合物は通例ポリオール、一級及び二級ポリアミン並びに水である。ポリウレタンフォームの製造、ゲル化及び発泡の際に、反応体では触媒によって主に 2 つ反応が促進される。所望の物性をもつポリウレタンフォームを得るには、これらの反応はプロセス中同時にしかも競合的バランスのとれた速度で進行しなければならない。

20

## 【0003】

イソシアネートとポリオール又はポリアミンとの反応は、通例ゲル反応と呼ばれ、高分子量ポリマーの形成をもたらす。この反応は、低沸点有機化合物だけで発泡させたフォームにおいて支配的である。この反応が進行すると、混合物の粘度が増加し、概して多官能性ポリオールとの架橋形成を導く。第二の主反応はイソシアネートと水との間で起こる。この反応はウレタンポリマーの成長を増大させ、発泡を促進する二酸化炭素の発生に重要である。そのため、この反応は発泡反応と呼ばれる。発泡反応は、補助的発泡剤の使用を回避又は低減するのに不可欠である。

30

## 【0004】

ゲル反応及び発泡反応はいずれも、二酸化炭素ガスの現場発生によって部分的又は完全に発泡したフォームで起こる。実際、発泡反応による二酸化炭素の現場発生は、「ワンショット」水発泡ポリウレタンフォームの製造において不可欠な役割を演じる。水発泡ポリウレタンフォーム、特に軟質フォームは、モールドフォーム法とスラブフォーム法で製造される。

40

## 【0005】

上述の通り、良好なウレタンフォーム構造を得るには、ゲル反応と発泡反応は同時にしかも最適なバランスの速度で進行しなければならない。例えば、ゲル反応に比べて二酸化炭素の発生が速すぎると、フォームは壊れやすい。逆に、二酸化炭素を生じさせる発泡反応に比べてゲル伸長反応が速すぎると、発泡が制限され、高密度フォームを生じる。また、バランスの悪い架橋反応もフォームの安定性に悪影響を与える。實際上、これら 2 つの反応の調和は、プロセスに用いられる促進剤及び触媒 (一般にアミン及び / 又は有機金属化合物) の性状によって制御される。

## 【0006】

軟質及び硬質フォーム処方には、通常、例えばポリオールと、ポリイソシアネートと、

50

水と、適宜、発泡剤（低沸点有機化合物又は不活性ガス、例えばCO<sub>2</sub>）、シリコン系界面活性剤、触媒が含まれる。軟質フォームは概して連続気泡材料であり、硬質フォームは通常独立気泡を高い割合で有している。

#### 【0007】

従来、ポリウレタン製造用の触媒には、三級アミン（モノ及びポリ）と有機スズ化合物の2種類がある。有機金属スズ触媒は主にゲル反応に有利に働き、アミン触媒は多様な発泡/ゲルバランスを示す。軟質フォーム処方にスズ触媒を用いると、フォームの気密性に寄与する独立気泡の量が増す。三級アミンも鎖伸長反応用の触媒として有効であり、有機スズ触媒と併用できる。例えば、軟質スラブフォームの製造では、「ワンショット」法が用いられており、水-イソシアネート反応及び架橋反応を促進するためトリエチレンジアミンが用いられ、鎖伸長反応の促進のため有機スズ化合物が相乗的に併用される。

10

#### 【0008】

軟質ポリウレタンフォームは、スラブフォームとして或いはモールド内で工業生産される。ある種のスラブフォームは反応体混合物を大型ボックスに注入して製造されるが（不連続法）、他のフォームはペーパーライナー付コンベアーに反応混合物を吐出させることによって連続的に製造される。コンベアーの前進に伴ってフォームが発泡・硬化し、発泡機を出る際にフォームは大きなブロックに裁断される。軟質スラブポリウレタンフォームの用途としては、家具のクッション類、寝具類、絨毯下地が挙げられる。

#### 【0009】

不連続法では、反応混合物を均一に吐出（レイダウン）し、また反応体混合時に取り込まれた過剰の空気を逃散させるため、反応の開始を遅らせなければならない。さもないと、かかる連行空気の遅い放出によってフォームに裂けが生じることがある。かかる状況では、遅効性触媒を用いると所要の反応性プロフィールを達成できる。この問題は、コンベアー長の短い機械での連続法で製造されるスラブフォームでも深刻なものとなりかねない。この場合、カッティングソーに達するまでにフォームが十分に硬化しているように、処方は高度に触媒作用を受けていなければならない。そこで、均一な吐出のために遅延作用が必要とされるだけでなく、いったん活性化した後には速い触媒作用が重要となる。

20

#### 【0010】

モールドフォームの製造法では、一般に、出発原料をポリウレタンフォーム製造機で混合して、混合ヘッドを出る際に反応混合物をモールド（型）に注入する。軟質モールドポリウレタンフォームの主用途は、例えば自動車用シート、自動車用ヘッドレスト及びアームレスト、家具用クッション等である。半軟質モールドフォームの用途には、例えば自動車用機器パネル、エネルギー制御用フォーム、吸音用フォームがある。

30

#### 【0011】

ポリウレタンフォームからのアミン放出物は、特に自動車内装用途で、大きな議論の的となっており、あらゆる揮発性有機化合物（「VOC」）の低減を要求する自動車メーカーもある。軟質モールドフォームから揮発するVOCの主成分の一つはアミン触媒である。かかる放出物を低減するため、蒸気圧の非常に低い触媒を使用すべきである。別法として、触媒が反応性水酸基又はアミン基を有している場合には、これらを高分子網目に結合させることもできる。そうすれば、曇り試験で検出されるアミン蒸気は無視できる程度となる。しかし、反応性アミンの使用には何らかの問題が伴う。反応性アミンは、例えば湿老化圧縮永久歪（「HACS」）のような疲労特性を損なうことが知られている。

40

#### 【0012】

現代の成形軟質及び半軟質ポリウレタンフォーム製造法は大きな発展を遂げてきた。ジャストインタイム（JIT）供給プラントで用いられるようなプロセスでは、迅速な脱型装置、つまりできるだけ成形時間の短い装置に対する要望が増している。サイクル時間の低減は、生産性の向上及び/又は部品価格の低減につながる。速硬化性高反発性（HR）軟質モールドフォーム処方では通例3～5分の脱型時間が達成されている。これは、モールド温度を高めること、反応性の高い中間体（ポリオール及び/又はイソシアネート）、又は触媒の量及び/又は活性の増加のいずれか1以上を用いて達成される。

50

## 【0013】

しかし、高反応性モールドポリウレタン系では多くの問題が生じる。開始時間が早いので、反応させる化学品をモールドに素早く注入する必要がある。場合によっては、発泡中のフォームの急激な増粘によって、その流動性が損なわれ、成形品に欠陥が生じるおそれがある。さらに、急速に発泡するフォームは、蓋を閉める時間も与えずに、モールドキャビティのパーティションラインに達するおそれがあり、フォームに崩壊した領域を生じる。かかる状況で、系の初期流動性を向上させ、モールドを閉じるのに十分な時間を与えるため遅効性触媒を使用できる可能性がある。本明細書中で用いる「遅効性触媒」という記載は、開始が遅く後で活性が増加するという望ましい特性を示す触媒をいう。即ち、遅効性触媒は最初は活性が低い、後で増大した活性を示す。活性化後に高い触媒活性を示す触媒が特に有用である。ただし、良好な硬化を達成するために活性触媒の濃度を高めることは、概して、製品の疲労特性を悪化させる。

10

## 【0014】

モールドフォームの製造で見られるもう一つの問題はフォーム気密性であり、この問題は速硬化性フォーム処方の場合に甚だしい。独立気泡の比率が高いと、成形品をモールドから取り出す際に、フォームの気密化を起こす。そのまま冷却すると、発泡品は概して不可逆的に収縮する。フォームが所望の高い反発性をもつようにするには、高い比率の連続気泡が必要とされる。そのため成形品を圧潰するか真空チャンバーに入れてセルを物理的に連通させなければならない。脱型時に独立気泡の量を最小限に抑制するため数多くの方策が化学的側面と機械的側面の両方から提案されている。

20

## 【0015】

硬質ポリウレタンフォームの主な用途は、例えば、冷蔵用途の現場注入断熱フォーム、輸送用途、及び金属扉、並びに板材及び吹付け断熱材である。硬質フォーム用途では、遅効性触媒は、軟質フォーム成形で必要とされたのと同じ理由で系の初期活性を遅らせるとともに、迅速な製造サイクルに必要な短い硬化時間を与えるために利用できる。

## 【0016】

遅効性触媒は、モールド軟質及び半軟質ポリウレタンフォーム部品の製造にその主な用途があると期待される。かかる用途においては、成形時間をできるだけ短縮すること（「迅速脱型」）が望ましいが、反応に伴う粘度増大のため適切なモールド充填が妨げられることがないように反応の開始を遅らせなければならない。所望の密度のフォームは、特に

30

## 【0017】

従来、上述のプロセスに用いられてきた遅効性触媒は酸封鎖アミンであり、通常、ギ酸、酢酸又は2-エチルヘキサン酸等のカルボン酸と三級アミンとの単純な塩である（J. Cellular Plastics, p. 250~255, September/October, 1975）。これらの塩は触媒活性をもたず、そのため反応混合物の温度が上昇して塩が解離するまでアミンは反応を活性化しない。残念ながら、カルボン酸封鎖アミン触媒を使用すると、概してフォーム気密化作用がある（例えば米国特許第3385806号、同第4701474号及び同第4785027号参照）。

40

## 【0018】

自動車用クッションのようなTDIモールドフォームの製造では、所望のフォーム硬さを得るためポリエーテルポリオールにグラフト化ポリエーテルポリオールを混合する。硬度は低密度化の主な制限要因となることが多い。従来、遅効性酸封鎖アミン触媒（すなわち、ギ酸、酢酸、プロピオン酸及び2-エチルヘキサン酸のアミン塩）は最終的硬度の低いフォームを生じるので、かかる触媒は低密度グレードTDIモールドフォームの製造には不適である。

## 【0019】

反応性の高いポリオールを製造するために主要ポリオール製造業者が成し遂げた近年の著しい進展によって、TDIモールドフォームの硬化は速くなったが、それに伴って新た

50

な遅効性触媒の必要性が浮かび上がった。高反応性ポリオールは気密性の高いフォームを生じる傾向がある。従来の遅効性酸封鎖アミン触媒からも気密フォームが得られるので、これらを新型ポリオールと併用すると気密性の問題が増大する。実際、フォーム構造の破壊を伴わずにフォームを潰すのは困難となる。

**【 0 0 2 0 】**

しかし、ポリウレタン工業界には、開始時間の長い触媒に対するニーズが存在している。最も重要な点は、こうした触媒がイソシアネート - ポリオール反応の開始を遅延させ、良好な硬化速度を示し、しかも製造される部品に優れた物性を与えるべきであるということである。さらに、こうした触媒はポリマー構造に組み込むことができるべきである（即ち、反応性触媒）。

10

**【 0 0 2 1 】**

米国特許第 4 7 0 1 4 7 4 号には、酸グラフト化ポリエーテルポリオールをポリウレタンフォーム製造用の反応性制御剤として使用することが開示されている。かかる酸グラフト化ポリエーテルポリオールは、カルボン酸 - アミン塩を用いた場合に通常生じる気密化作用を伴わずに、ポリウレタンフォーム処方 of 反応性を低減させると記載されている。上記米国特許に開示された酸グラフト化ポリエーテルポリオールに関してクレームに記載された数平均分子量の範囲は 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 である。

**【 0 0 2 2 】**

米国特許第 4 7 8 5 0 2 7 号には、ポリエーテル酸存在下でのポリウレタンフォームの製造法が開示されている。ポリエーテル酸は、ポリマー鎖末端に酸性官能基を有するモノ酸又はジ酸である。ポリエーテル鎖はエチレン及びノ又はプロピレンオキシドからなり、繰返しオキシアルキレン基を有する。モノ酸の場合は、もう一方の末端基はアルキル又はヒドロキシル官能基とし得る。ヒドロキシル官能基の存在は任意である。かかるポリエーテル酸は、ギ酸 - アミン塩で観察されるフォームの気密化作用を伴わずに、初期反応速度を遅延させると記載されている。ポリウレタンフォームが気密でなく、スキン剥離を起こさない点で、ギ酸をベースとした系よりも優れていると記載されている。

20

**【 0 0 2 3 】**

米国特許第 4 3 6 6 0 8 4 号では、ジメチルアミノプロピルアミン (DMAPA) の発煙性を、該アミンをフェノールで封鎖して低減させている。発煙性の低減は、封鎖率に伴って直接増大する。この米国特許によれば、封鎖度の異なる DMAPA - フェノール塩を用いても、空気の流れ及びフォームの圧縮永久歪特性を何ら損なわない。

30

**【 0 0 2 4 】**

米国特許第 5 1 7 9 1 3 1 号には、ポリイソシアネート付加重合ポリマー多分散物を用いて製造したポリウレタンフォーム処方にモノ - 又はジ - カルボン酸を添加すると、フォームの収縮が低減すると開示されている。酸に結合した官能基はアルキル又はアルキレンである。

**【 0 0 2 5 】**

米国特許第 4 2 3 2 1 5 2 号には、ポリウレタンの製造に三級アミノ酸のアミン塩を遅効性触媒として使用することが開示されている。

**【 0 0 2 6 】**

米国特許第 4 0 4 0 9 9 2 号及び同第 4 5 8 2 8 6 1 号並びに欧州特許出願公開第 0 4 8 4 7 4 9 号には、ポリウレタンの製造に特定の N - ヒドロキシルアルキル第四アンモニウムカルボン酸塩を遅効性触媒として使用することが開示されている。

40

**【 0 0 2 7 】**

米国特許第 4 4 5 0 2 4 6 号及び同第 4 6 1 7 2 8 6 号、英国特許第 8 7 9 1 6 7 号並びにカナダ特許第 6 5 1 6 3 8 号には、ポリウレタンフォームの製造に特定の脂肪族三級モノアミン及びそれらのカルボン酸塩を触媒として使用することが開示されている。様々な有機モノ - 又はジ - カルボン酸が開示されている。カナダ特許第 6 5 1 6 3 8 号には、酸 - アミン塩の存在下で、イソシアネート末端ポリテトラメチレンエーテル又はポリプロピレンエーテルポリウレタンプレポリマーと水からポリウレタンフォームを製造すること

50

が記載されている。幾つかの実施例では、ヒドロキシ酸、クエン酸とN-メチルモルホリン又はトリエチルアミンいずれかとの塩が例示されている。英国特許第879167号には、乳酸の三級アミン塩の使用が記載されている。

【0028】

米国特許第2932621号には、ポリウレタンフォームの製造にジカルボン酸（例えばシュウ酸）のジメチルエタノールアミン塩を触媒として用いることが開示されている。

【0029】

米国特許第3728291号には、ポリウレタンフォーム製造におけるスズの選択幅を広げるため、ギ酸のトリエチレンジアミン（TEDA）塩と1-2（ヒドロキシプロピル）イミダゾールの組合せを触媒として用いることが記載されている。

10

【0030】

米国特許第3862150号及び同第4165412号には、ポリウレタンフォームの製造に三級アミンと置換カルボン酸を触媒として使用することが開示されている。酸は分子の一方の末端にカルボキシル基、もう一方の末端にCN、SO、SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>2</sub>、COCH<sub>3</sub>及びCO-フェニルから選択される基を有していなくてはならない。その一例はTEDAとシアノ酢酸の塩である。

【0031】

欧州特許出願公開第0088377号には、二酸化炭素存在下で二級アミンと三級アミンを混合する三級アミンのカルバミン酸塩及び炭酸塩の製造法が開示されている。

【0032】

欧州特許出願公開第0361937号には、反応完結前に効果的な発泡が起こるように、カルボン酸塩を用いてアミノ化ポリエーテルポリオールとイソシアネートとの反応を遅くすることが開示されている。

20

【0033】

欧州特許出願公開第0140480号には、ポリウレタンフォームの製造用触媒としてビス-（アミノエチル）エーテル誘導体のモノカルボン酸塩を用いることが開示されている。

【0034】

もっと最近では、ヒドロキシル及び/又はハロ官能基を有するカルボン酸と三級アミンの塩が、ワンショットポリウレタン、特に軟質ポリウレタンフォームを始めとするポリウレタンの製造に関与する反応を促進するための遅効性触媒として好適に使用できることが発見されている。この技術は、米国特許第5489618号及び同第6395796号並びに欧州特許出願公開第0656383号に記載されている。かかるアミン塩を用いると、連続気泡性の高い又は連通化の容易な或いは両者の特性を兼ね備えたポリウレタンフォームを製造できる。また、米国特許第6387972号には、特定の反応性三級アミン塩を使用して湿老化圧縮永久歪を向上させることが記載されている。

30

【特許文献1】米国特許第3385806号明細書

【特許文献2】米国特許第4701474号明細書

【特許文献3】米国特許第4785027号明細書

【特許文献4】米国特許第4366084号明細書

40

【特許文献5】米国特許第5179131号明細書

【特許文献6】米国特許第4232152号明細書

【特許文献7】米国特許第4040992号明細書

【特許文献8】米国特許第4582861号明細書

【特許文献9】欧州特許出願公開第0484749号

【特許文献10】米国特許第4450246号明細書

【特許文献11】米国特許第4617286号明細書

【特許文献12】英国特許第879167号明細書

【特許文献13】カナダ特許第651638号明細書

【特許文献14】米国特許第2932621号明細書

50

- 【特許文献15】米国特許第3728291号明細書
- 【特許文献16】米国特許第3862150号明細書
- 【特許文献17】米国特許第4165412号明細書
- 【特許文献18】欧州特許出願公開第0088377号
- 【特許文献19】欧州特許出願公開第0361937号
- 【特許文献20】欧州特許出願公開第0140480号
- 【特許文献21】米国特許第5489618号明細書
- 【特許文献22】米国特許第6395796号明細書
- 【特許文献23】欧州特許出願公開第0656383号
- 【特許文献24】米国特許第6387972号明細書
- 【非特許文献1】J. Cellular Plastics, p. 250 ~ 255, September / October, 1975

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0035】

本発明の目的は、ポリウレタンフォーム製造用の、イソシアネート官能性基と活性水素含有化合物（例えばアルコール、ポリオール、アミン、水等）との反応を触媒する遅効性触媒系を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0036】

そこで、(a) ヒドロキシ及び/又はハロ官能基を有する1以上のカルボン酸と、(b) 1以上の三級アミン尿素と、適宜(c) 特定の反応性三級アミン、特定の三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される反応体との反応生成物を含む触媒有効量の遅効性アミン触媒系の存在下、ポリイソシアネートと、水及び有機ポリオールを含む活性水素含有成分とを反応させることを含む、ポリウレタンフォームの製造法を提供する。所望に応じて、ポリウレタン製造法に1以上の有機スズ触媒を用いることができる。

20

【0037】

本発明では、有機ポリイソシアネートと、水及び有機ポリオールを含む活性水素含有成分と、(a) ヒドロキシ及び/又はハロ官能基を有する1以上のカルボン酸と(b) 1以上の三級アミン尿素との反応生成物を含む触媒有効量の遅効性アミン触媒系との反応で得られる繰返し単位を有するポリウレタンフォームを提供する。所望に応じて、1以上の有機スズ触媒を用いることもできる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明は、遅延触媒系と適宜有機スズ触媒を用いるポリウレタン触媒反応に関する。本触媒系は、(a) ヒドロキシ及び/又はハロ官能基を有する1以上のカルボン酸と、(b) 1以上の三級アミン尿素と、適宜(c) 特定の反応性三級アミン、特定の三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される反応体との反応生成物を含む。ポリウレタンフォーム、特にワンショット発泡法、準プレポリマー法及びプレポリマー法を用いて製造されるフォームの製造に本触媒系を使用すると、尿素反応性触媒の使用に比して顕著な利点が見られる。

40

【0039】

これら本遅延触媒系をワンショット発泡技術のような技術に使用すると、意外にも、同じ反応性尿素三級アミン単独で得られるものに比べて、例えばHACS等の耐久特性の向上した高反発性(HR)軟質ポリウレタンフォームが得られる。本明細書中で用いる「耐久特性の向上」という記載は、耐久性、例えばHACSに関する1以上の特性の測定値が、エンドユーザーの定める要件よりも勝りこそすれ、少なくとも同等であることを意味する。三級アミンカルボン酸塩はHACSに有意な影響を与えないことが当業者に周知であるので、この知見は驚くべきことである。さらに、HACSの顕著な向上は特定の反応性

50

三級アミン及びこれらの混合物でのみ達成される。意外にも、様々な発泡処方、例えば異なる技術（TDI及びMDI）及び異なる発泡密度の耐久特性の顕著な向上は、主にヒドロキシ-及び/又はハロ-カルボン酸で得られる。かかる改良は、特定の反応性三級アミン又は反応性三級アミン混合物、封鎖率並びにヒドロキシ-及び/又はハロ-カルボン酸の種類に依存する。

#### 【0040】

本触媒系の遅延触媒作用のもう一つの利点は、反応混合物の流動性が向上し、連続気泡性の高い又は連通化の容易なフォームが製造できることである。この品質は、圧潰力（FTC）の減少によって実証される。連続気泡性の高い又は連通化の容易なフォームが製造できれば、収縮率の小さいフォームが得られる。本触媒系のもう一つの利点は、特にTDIを用いたときに、硬度の改善された高反発性モールドフォームが製造できることである。

10

#### 【0041】

本発明は、広義には、軟質及び半軟質ポリウレタンフォーム、及び硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。本プロセスは、ワンショット発泡法、準プレポリマー法及びプレポリマー法を用いる軟質、半軟質及び硬質フォームの製造に特に適している。本明細書に開示した方法のポリウレタン反応速度論は、発泡混合物に遅効性アミン触媒系及び適宜有機スズ触媒を配合することによって制御される。本遅効性触媒は、ポリウレタン、好ましくはワンショットポリウレタン、特に軟質ポリウレタンフォームの製造に関与する反応を促進するため、(a)ヒドロキシ及び/又はハロ官能基を有する1以上のカルボン酸と、(b)1以上の三級アミン尿素と、適宜(c)特定の反応性三級アミン、特定の三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される反応体との反応生成物を含む。

20

#### 【0042】

本発明のポリウレタン製造法は、一般に有機ポリイソシアネート、ポリオール、例えばヒドロキシル数約15～約700のポリオール、及び前記反応生成物からなる遅効性触媒系の反応を含む。上述の材料に加えて、軟質及び半軟質フォーム処方（以下、単に軟質フォームという。）は、一般に、水、任意成分としての有機低沸点発泡助剤又は任意成分としての不活性ガス、シリコーン界面活性剤、任意成分としてのスズ触媒、及び任意成分としての安定化又は固化のための架橋剤を含む。硬質フォーム処方は、発泡のため低沸点有機材料又は不活性ガスと水を含んでいることが多い。

30

#### 【0043】

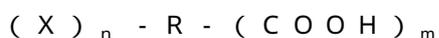
ポリウレタンフォーム製造用の「ワンショット発泡法」は一段階プロセスであり、ポリイソシアネート、有機ポリオール、水、触媒、界面活性剤、任意成分として発泡剤等を始めとする発泡ポリウレタン生成物の製造に必要な（又は望ましい）全成分を単に一緒に混合し、移動コンベアー上又は適当な構成のモールド内に注入して硬化させる。ワンショット法は、まずポリイソシアネートの通常末端イソシアネート基を有するポリオールとの液体プレポリマー付加物を気泡発生成分の非存在下に調製し、次の第二の段階で触媒存在下プレポリマーを水と反応させて固体ウレタンポリマーを形成するプレポリマー法と対照的である。

40

#### 【0044】

本発明の遅効性触媒系の形成に有用なヒドロキシル及び/又はハロ官能性カルボン酸は次の一般式を有する。

#### 【0045】



式中、Rは二価以上の炭化水素基、一般には二価以上の直鎖又は枝分れ脂肪族炭化水素基及び/又は二価以上の脂環式又は芳香族炭化水素基であり、Xは独立に塩素、臭素、フッ素又はヒドロキシルであり、nは、上記炭化水素基が1個以上のハロゲン及び/又はヒドロキシルで置換されていてもよいように1以上の値を有する整数であり、mは上記炭化水素基が1個以上のカルボキシルで置換されていてもよいように1以上の値を有する整数で

50

あるが、3以上のX置換基を有する炭素原子が存在しないことを条件とする。一般に、m及びnは独立に1～約4の値を有する。

【0046】

「二価以上の炭化水素基」は、炭素原子数1～20の飽和又は不飽和炭化水素基であればよく、直鎖脂肪族炭化水素基、枝分れ脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を包含する。特記しない限り、Rは、例えば炭素原子数1～約20の直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数4～約10の環状アルキレン基、炭素原子数約6～約20のアリーレン、アルカリーレン又はアラルキレン基である。炭素原子数2～約10のアルキレン及び炭素原子数6のアリーレンが概して好ましい。適当な炭化水素の具体例は、特に限定されないが、メチレン、エチレン、1,1-プロピレン、1,3-プロピレン、1,2-プロピレン、1,4-ブチレン、ブチレン、1,1-アミレン、1,1-デシレン、2-エチル-1,1-ペンチレン、2-エチルヘキシレン、o-, m-, p-フェニレン、エチル-p-フェニレン、2,5-ナフチレン、p, p'-ビフェニレン、シクロペンチレン、シクロヘプチレン、キシレン、1,4-ジメチレンフェニレン等である。本初で使用される広範な利用可能な炭化水素基は当業者には自明であろう。上記の基には、利用可能な置換部位が2カ所あり、少なくとも1カ所はカルボキシル基のための部位であり、1カ所はヒドロキシル又はハロゲンのための部位であるが、上記炭化水素の他の水素原子をさらにハロゲン及び/又はヒドロキシル及び/又はカルボキシル基で置換することができる。

10

【0047】

本発明での使用に適したヒドロキシ及びハロ官能性酸は、特に限定されないが、サリチル酸、ベンジル酸、ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシ安息香酸、グルコン酸、クエン酸、グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、2-ヒドロキシメチルプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、クロロプロピオン酸、プロモプロピオン酸、ジクロロプロピオン酸、ジプロモプロピオン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモ酪酸、プロモイソ酪酸、ジクロロフェニル酢酸、プロモマロン酸、ジプロモコハク酸、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピオン酸、ジクロロフタル酸、クロロマレイン酸、フルオロ安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、ジフルオロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、ジプロモ安息香酸、ジプロモサリチル酸、2-プロモカプリル酸、2-プロモヘキサデカン酸、2,2-ジクロロ-1-メチルプロピオン酸及びこれらの混合物である。本発明の実施に有用なヒドロキシ及びハロ官能性酸は一般に重量平均分子量(Mw)が約300未満、好ましくは約200未満である。

20

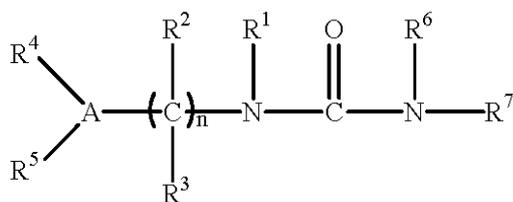
30

【0048】

遅効性触媒系の反応生成物を形成する第二の成分は三級アミン尿素である。本発明での使用に適した三級アミン尿素は、イソシアネートと活性水素を有する化合物との反応の触媒に用いられる以下の一般式で表されるモノ-及びビス-三級アミン尿素のいずれでもよい。

【0049】

【化1】



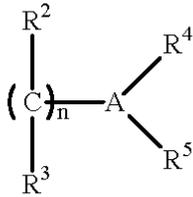
40

【0050】

式中、AはCH又はNを表し、R<sup>1</sup>は水素又は次の基を表し、

【0051】

## 【化 2】



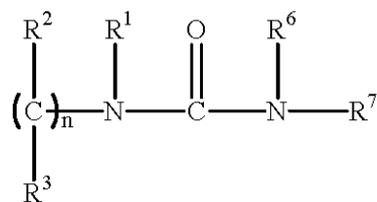
## 【0052】

n は 1 ~ 6 の整数であり、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は各々水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基を表し、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は各々 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基であるか、或いは一体としてヘテロ原子（例えば酸素）又は NR<sup>8</sup> を含んでいてもよい C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキレン基を表し、R<sup>8</sup> は水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基又は次の基であり、

10

## 【0053】

## 【化 3】



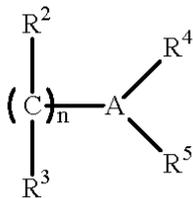
20

## 【0054】

R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は同一又は異なるもので各々水素又は次の基を表し、

## 【0055】

## 【化 4】



30

## 【0056】

上記式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は上記の意味を有する。上記一般式において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> が各々水素であり、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は A が N のときは各々メチル基であるが、A が CH のときはいずれも CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> であり、n が 1 ~ 3、好ましくは 2 又は 3 であるのが好ましい。

## 【0057】

特に有用な三級アミン尿素としては、特に限定されないが、モノ（三級アミノアルキル）尿素、ビス（三級アミノアルキル）尿素及びこれらの混合物が挙げられる。適当なモノ（三級アミノアルキル）尿素及びビス（三級アミノアルキル）尿素の具体例としては、2 - ジメチルアミノエチル尿素、N, N - ビス（2 - ジメチルアミノエチル）尿素、N, N - ビス（2 - ジメチルアミノエチル）尿素、3 - ジメチルアミノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - ジメチルアミノプロピル）尿素、N, N - ビス（3 - ジメチルアミノプロピル）尿素、1 - （N - メチル - 3 - ピロリジノ）メチル尿素、1, 3 - ビス（N - メチル - 3 - ピロリジノ）メチル尿素、3 - ピペリジノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - ピペリジノプロピル）尿素、3 - モルホリノプロピル尿素、N, N - ビス（3 - モルホリノプロピル）尿素、2 - ピペリジノエチル尿素、N, N - ビス（2 - ピペリジノエチル）尿素、2 - モルホリノエチル尿素、及び N, N - ビス（2 - モルホリノエチル）尿素が挙げられ、3 - ジメチルアミノプロピル尿素及び N, N - ビス（3 - ジメチルアミノプロピル）尿素が最も好ましい。米国特許第 4 6 4 4 0 1 7 号及び同第 6 2 3 2 3 5 6 号には本発明の実施に有用なアミノアルキル尿素が開示されており、その開示内容は援用

40

50

によって本明細書の内容の一部をなす。

【0058】

一般に、モノ尿素及びビス尿素は、適当なモル比の尿素と対応三級アルキルアミンを不活性雰囲気中約80～約180の昇温下でアンモニアを除去しながら反応させることによって製造できる。

【0059】

遅効性触媒系の反応生成物は、適宜1以上の特定の反応性三級アミン、三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物を含んでもよい。本触媒系で用いる適当な特定の反応性三級アミンは、ビス(ジメチルアミノプロピル)アミノ-2-プロパノール、ビス(ジメチルアミノプロピル)アミン、ジメチルアミノプロピルジプロパノールアミン、ビス(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、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)エーテル及びこれらの混合物である。

10

【0060】

本触媒系で用いる適当な三級アミンカルバミン酸塩は、ジメチルアミノエトキシエチルカルバミン酸塩、ビス(ジメチルアミノプロピル)アミノ-2-プロピルカルバミン酸塩、ジメチルアミノエチルカルバミン酸塩等、及びこれらの混合物である。

【0061】

一般に、三級アミンカルバミン酸塩は、反応性三級アミン、例えば反応性水素(例えば-OH基)を有する反応性三級アミンとジイソシアネートの反応で製造できる。当業者には自明であろうが、ヒドロキシル官能基を有する反応性三級アミンはジイソシアネートと反応して三級アミンカルバミン酸塩を形成し、一級又は二級アミン官能基を有する反応性三級アミンはジイソシアネートと反応して三級アミン尿素を形成する。三級アミンカルバミン酸塩の製造に使用できる適当な特定の反応性三級アミンは、ジメチルアミノエトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ビス(ジメチルアミノプロピル)アミノ-2-プロパノール及びこれらの混合物である。三級アミンカルバミン酸塩の製造に使用できるイソシアネートは脂肪族、環状脂肪族及び芳香族多官能性イソシアネート、特に炭素原子数2～18、好ましくは4～14の二官能性イソシアネートであり、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート及び1,12-ドデカンジイソシアネート、5-イソシアナト-1-(イソシアナトメチル)-1,3,3-トリメチルシクロヘキサン(イソフォロンジイソシアネート、異性体混合物)、1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート並びにこれらの混合物、4,4-及び2,4-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン並びに1,3-及び1,4-フェレンジイソシアネート並びにこれらの混合物である。本発明で三級アミンカルバミン酸塩の製造に使用できる好ましいイソシアネートは、5-イソシアナト-1-(イソシアナトメチル)-1,3,3-トリメチルシクロヘキサン(イソフォロンジイソシアネート、異性体混合物)、1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、ヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族イソシアネート及びこれらの混合物である。

20

30

【0062】

ポリウレタン反応混合物に本発明の遅効性触媒系を配合することによって、発泡反応の開始が遅れる。しかし、完全硬化までの時間に悪影響はない。さらに、特にワンショット発泡法での軟質フォームの製造に、本発明の触媒系を使用すると、幾つかの予想外の結果が得られる。本発明の反応生成物を触媒として使用すると、(1)HACSの向上した軟質フォームの製造、(2)TDIに基づく硬度の改善された軟質HRフォームの製造、(3)連通性の高い又は連通化の容易な気泡構造(例えば、軟質フォームの気泡を機械的に潰して連通するのに要する力の大幅な低減)及び(4)フォームの収縮率の低減を始めとする、幾つかの予想外の効果が得られた。

40

【0063】

所望に応じて、本遅延触媒系に有機スズ化合物も使用できる。適当な有機スズ化合物と

50

しては、例えばポリウレタンの製造に用いられる有機スズ化合物が挙げられる。有用な有機スズ化合物としては、特に限定されないが、有機スズカルボン酸塩、有機スズ酸化物、有機スズチオエーテル、有機スズメルカプチド等及びこれらの混合物が挙げられる。有用な有機スズカルボン酸塩の例は、ジブチルスズジラウレート（Crompton社からFomrez SUL4及びFomrez UL-28という商品名で入手可能）である。有用な有機スズ酸化物の例としては、Crompton社からFomrezという商品名販売されているFomrez SUL-11A等が挙げられる。有用な有機スズチオエーテルの例としては、Crompton社からFomrezという商品名で販売されているFomrez UL24及びUL6等が挙げられる。有用な有機スズメルカプチドの例としては、Crompton社からFomrezという商品名で販売されているFomrez UL29又はUL1等が挙げられる。

10

**【0064】**

(a) ヒドロキシ及び/又はハロ酸と、(b) 三級アミン尿素と、適宜(c) 特定の反応性三級アミン、三級アミンカルバミン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される反応体との反応生成物は、単に、上記の反応体の各々を適当な有機溶媒又は水性溶媒（特に水）中で混合することによって製造できる。好ましい有機溶媒は、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及びジプロピレングリコールである。上記の溶媒の中で最も多用されるのは水、ジエチレングリコール及びエチレングリコールである。三級アミン尿素及び適宜特定の反応性三級アミン化合物及び/又は三級アミンカルバミン酸塩及び有機スズ化合物を始めとする全処方成分からなる樹脂プレミックスに、ヒドロキシ及び/又はハロ酸を添加してもよい。ヒドロキシ及び/又はハロ酸による樹脂プレミックス中のアミン化合物の中和は速いプロセスである。各種封鎖対を形成する酸とアミンの平衡生成物も特に有用である。上記の反応体の反応生成物を樹脂処方に添加すると、溶液又は安定分散液が得られる。

20

**【0065】**

本発明の触媒系は、ポリウレタン製造法で用いる唯一の触媒であってもよいし、或いは適宜、他の1種以上のウレタン触媒、例えば金属塩触媒、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属カルボン酸塩触媒、他の遅効性触媒その他公知のポリウレタン触媒と併用してもよい。処方に用いられる特定の反応性三級アミン尿素化合物及び特定の反応性三級アミン及び/又は反応性三級アミンカルバミン酸塩に応じて、特定の反応性アミン化合物と反応するヒドロキシ-及び/又はハロ-カルボン酸の量を調節すれば、ポリウレタン形成時における開始の遅延及び反応プロファイルのような所望の反応性を達成できる。

30

**【0066】**

当業者には自明であろうが、所望の触媒系は、(1) 三級アミン尿素化合物及びヒドロキシ-及び/又はハロ-カルボン酸反応生成物、及び(2) 特定の反応性三級アミン及びヒドロキシ-及び/又はハロ-カルボン酸反応生成物及び/又は三級アミンカルバミン酸塩及びヒドロキシ-及び/又はハロ-カルボン酸反応生成物の形で、遊離アミンと結合アミンを含有する。2以上のアミンが存在すれば、酸交換平衡が起こると予測される。そのため、これらの触媒系の遊離アミン及び結合アミンの量は、系の平衡に応じて変わる。酸-塩基当量に基づき、アミン酸反応生成物の量は一般に処方中の全アミン当量の約2~80%である。樹脂処方中に反応生成物（特定の反応性アミン塩）として存在するアミンの好ましい量は当量基準で一般に特定の全反応性三級アミン含量の約2~50%、好ましくは約5~40%である。

40

**【0067】**

本発明のポリウレタン製造法、特にワンショット発泡法による製造プロセスに有用なポリオールは、軟質スラブフォーム、軟質モールドフォーム、半軟質フォーム及び硬質フォームの製造に当分野で現在使用されている種類のいずれでもよい。ポリオール、例えばポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールは通常約15~約700の範囲内のヒドロキシル数を有する。ヒドロキシル数は、好ましくは、軟質フォームでは約20~60、半軟質フォームでは約100~300、硬質フォームでは約250~700である。

50

## 【0068】

軟質フォームでは、好ましい官能価、即ちポリオール分子当たりの平均ヒドロキシル基の数は、約2～4、最も好ましくは約2.3～約3.5である。硬質フォームでは、好ましい官能価は約2～約8、最も好ましくは約3～約5である。

## 【0069】

本発明のプロセスで単独で又は混合物として使用できるポリオールは、以下に挙げる非限定的な種類のいずれでもよい。

## 【0070】

a) ポリヒドロキシアルカンと1以上のアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド等との反応で得られるポリエーテルポリオール、

b) 高官能性アルコール、糖アルコール、糖類及び/又は高官能性アミン、所望に応じて低官能性アルコール及び/又はアミンと、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド等との反応で得られるポリエーテルポリオール、

c) リン酸及びポリリン酸とアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド等との反応で得られるポリエーテルポリオール、

d) ポリ芳香族アルコールとアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド等との反応で得られるポリエーテルポリオール

e) アンモニア及び/又はアミンとアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド等との反応で得られるポリエーテルポリオール

f) 多官能性開始剤、例えばジオールと、ヒドロキシカルボン酸又はそのラクトン、例えばヒドロキシカプロン酸又は $\epsilon$ -カプロラクトンとの反応で得られるポリエステルポリオール、

g) シュウ酸塩エステルと、直接ポリエーテルポリオール中のジアミン、例えばヒドラジン、エチレンジアミン等との反応で得られるポリオキサメートポリオール、

h) ジイソシアネートと、直接ポリエーテルポリオール中のジアミン、例えばヒドラジン、エチレンジアミン等との反応で得られるポリ尿素ポリオール。

## 【0071】

軟質フォームでは、ポリヒドロキシアルカンのアルキレンオキシド付加物の好ましい種類は、脂肪族トリヒドロキシアルカンのエチレンオキシド及びプロピレンオキシド付加物である。硬質フォームでは、アルキレンオキシド付加物の好ましい種類は、アンモニア、トルエンジアミン、スクロース及びフェノール-ホルムアルデヒド-アミン樹脂のエチレンオキシド及びプロピレンオキシド付加物(マンニツヒ塩基)である。

## 【0072】

グラフト化又はポリマーポリオールは軟質フォームの製造に広く用いられており、通常のポリオールと共に、本発明のプロセスに有用なポリオールの好ましい部類の一つである。ポリマーポリオールは、例えば上記ポリオール(a)～(e)、さらに好ましくは(a)のポリオール中で安定なポリマー分散物を有するポリオールである。本発明のプロセスに有用な他のポリマーポリオールは、ポリ尿素ポリオール及びポリオキサメートポリオールである。

## 【0073】

本発明のポリウレタンフォーム形成プロセスに有用なポリイソシアネートは、2以上のイソシアネート基を含有する有機化合物であり、一般に、公知の芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートのいずれでもよい。適当な有機ポリイソシアネートは、例えば炭化水素ジイソシアネート(例えばアルキレンジイソシアネート及びアリーレンジイソシアネート)、例えばメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)及び2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、並びに公知のトリイソシアネート及び高分子又は粗MDIとしても知られるポリメチレンポリ(フェニレンジイソシアネート)である。軟質及び半軟質フォームでは、好ましいイソシアネートは一般に、例えば2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)との重量比がそれぞれ約80%と約20%、さらには約65%と約35%の混合物、TDIと高分子MDIとの好ましく

10

20

30

40

50

は重量比で約80%TDIと約20%粗高分子MDI乃至約50%のTDIと約50%粗高分子MDIの混合物、並びにMDI型のあらゆるポリイソシアネートである。硬質フォームでは、好ましいイソシアネートは例えばMDI型のポリイソシアネート、好ましくは粗高分子MDIである。

#### 【0074】

処方中における他の材料の量に対するポリイソシアネートの配合量は「イソシアネート指数」によって表される。「イソシアネート指数」とは、ポリイソシアネートの実際の使用量を、反応混合物中の全活性水素との反応に必要とされるポリイソシアネートの化学量論量で除して、100を乗じた値である(例えばOertel, Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, New York, NY. (1985)参照)。本発明の方法で用いる反応混合物におけるイソシアネート指数は一般に60~140である。通例、イソシアネート指数は、軟質TDIフォームでは一般に85~120であり、成形TDIフォームでは通常90~105であり、成形MDIフォームでは大抵70~90であり、硬質MDIフォームでは一般に90~130である。ポリイソシアネート硬質フォームの幾つかの例では、250~400という高い指数で製造される。

#### 【0075】

軟質フォームと硬質フォームのいずれにおいても、水が反応性発泡剤として多用される。軟質スラブフォームの製造では、水は、一般に例えばポリオール100部当たり2~6.5部(phpp)の濃度で使用でき、通例3.5~5.5phppである。TDIモールドフォームでの水分量は通例例えば3~4.5phppである。MDIモールドフォームでは、水分量は通例例えば2.5~5pphpである。硬質フォームの水分量は、例えば0.5~5部であり、通例0.5~1pphpである。揮発性炭化水素又はハロゲン化炭化水素その他の非反応性ガスをベースとした発泡剤のような物理的発泡剤も、本発明によるポリウレタンフォームの製造に使用できる。製造される硬質断熱フォームでは相当の比率で、揮発性炭化水素又はハロゲン化炭化水素で発泡され、好ましい発泡剤はヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)及び揮発性炭化水素であるペンタンとシクロペンタンである。軟質スラブフォームの製造では、水が主たる発泡剤であるが、補助発泡剤として他の発泡剤も使用できる。軟質スラブフォームでは、好ましい補助発泡剤は二酸化炭素及びジクロロメタン(メチレンクロライド)である。他の発泡剤も使用でき、例えばクロロフルオロカーボン(CFC)、トリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)がある。

#### 【0076】

軟質モールドフォームは、一般には不活性な補助的発泡剤を使用せず、いずれにしてもスラブフォームよりも補助発泡剤の配合量は少ない。しかし、幾つかの成形技術では、二酸化炭素の使用が最も重要である。アジア及び幾つかの発展途上国のMDIモールドフォームでは、メチレンクロライド、CFC-11その他の発泡剤が使用されている。発泡剤の量は、当業者には自明であるが、所望のフォーム密度及びフォーム硬さに応じて異なる。炭化水素型発泡剤を使用する場合の量は、例えば微量乃至ポリオール100部当たり50部(phpp)であり、CO<sub>2</sub>は例えば約1~約10%である。本発明の遅効性触媒系に加えて、ポリウレタンの製造に使用できる触媒としては、非反応性(不安定)三級アミン及び反応性三級アミンが挙げられる。反応性アミン触媒は1以上の活性水素を有する化合物であり、そのためイソシアネートと反応でき、ポリウレタンのポリマーマトリックスに化学結合できる。軟質スラブ及びモールドフォームの製造では、好ましいアミン触媒はビス(N,N-ジメチルアミノエチル)エーテル及び1,4-ジアザピシクロ[2.2]オクタンである。硬質フォームの製造では、好ましいアミン触媒はジメチルシクロヘキシルアミン(DMCHA)及びジメチルエタノールアミン(DMEA)である。金属塩触媒も使用でき、ポリウレタンフォーム処方でも多用される。軟質スラブフォームでは、一般に好ましい金属塩はオクチル酸スズである。硬質フォームでは、好ましい金属塩触媒は酢酸ナトリウム及びオクチル酸カリウムである。金属塩触媒は、ポリウレタン処方でも通例少量、例えば約0.001~0.5phppで使用される。

10

20

30

40

50

## 【0077】

架橋剤もポリウレタンフォームの製造に使用し得る。架橋剤は一般に低分子、通例分子量350未満のものであり、イソシアネートとの反応のため複数の活性水素を有する。架橋剤の官能価は3超、好ましくは3~5である。架橋剤の使用量は約0.1~20phppであり、使用量は所要フォームの安定性又はフォーム硬度が達成するように調節される。架橋剤の具体例には、グリセリン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン及びテトラヒドロキシエチルエチレンジアミンがある。

## 【0078】

本発明のプロセスに使用し得るシリコーン界面活性剤としては、例えば「加水分解性」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、「非加水分解性」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、シアノアルキルポリシロキサン、アルキルポリシロキサン及びポリジメチルシロキサンオイルが挙げられる。使用するシリコーン界面活性剤の種類及び必要な量は、当業者には自明であろうが、製造されるフォームの種類に依存する。シリコーン界面活性剤はそのまま或いはグリコールのような溶媒に溶解して使用できる。軟質スラブフォームでは、反応混合物は通常約0.1~約6phpp、通例約0.7~約2.5phppのシリコーン界面活性剤を含有する。軟質モールドフォームでは、反応混合物は通常約0.1~約5phpp、通例約0.5~約2.5phppのシリコーン界面活性剤を含有する。硬質フォームでは、反応混合物は通常約0.1~約5phpp、通例約0.5~約3.5phppのシリコーン界面活性剤を含有する。使用量は所要フォーム気泡構造及びフォーム安定性が達成されるように調節される。

## 【0079】

ポリウレタンの製造に有用な温度は、当業者には明らかな通り、フォームの種類及び使用する具体的なプロセスに応じて異なる。軟質スラブフォームは、通常、一般に約20~40の周囲温度で反応体を混合することによって製造される。フォームが成長し硬化するコンペアーは基本的に室温であるが、その温度は、フォームが製造される地域及び季節に応じて大きく変わることがある。軟質モールドフォームは、通常約20~30、通例約20~25で反応体を混合して製造する。混合した出発原料は、一般に注入によってモールドに供給される。モールドは、好ましくは約20~70、通例約40~65の温度に加熱される。スプレー硬質フォーム用の出発原料は、室温で混合してスプレーされる。成形硬質フォーム用の出発物質は約20~35の温度で混合される。本発明による軟質スラブフォーム、モールドフォーム及び硬質フォームの製造に使用される好ましい方法は、出発物質を一段階で混合して反応させる「ワンショット」法である。

## 【0080】

反応体の混合並びにフォーム特性の評価のための実験室規模のフォームパッドの製造に用いた基本的手順は以下の通りであった。

## 【0081】

1. 処方各成分を、適当な混合容器(紙コップ)に順次添加するため秤量する。

## 【0082】

2. 適当な容器内で、水、触媒及びジエタノールアミン(DEOA)のプレミックスを調製した。

## 【0083】

3. ポリオール、気泡連通剤(MDI処方について)、プレミックス及びシリコーン界面活性剤を、紙コップ内で、2000rpmの回転ミキサーを用いて十分に混合する。

## 【0084】

4. イソシアネートを添加し、残りの反応成分と混合した。

## 【0085】

5. 反応混合物を30×30×10cmのアルミニウムモールドに注入した。モールド温度は、サーモスタット制御熱水循環によって60(TDI)又は50(MDI)に制御した。モールドの蓋は四隅にベント口を有していた。

## 【0086】

10

20

30

40

50

表II及び表IIIに、HACSの対比ができるようにフォーム特性の測定値を示す。以下の表Iに、実施例で製造したフォームの物性の測定に用いた試験法を示す。

【0087】

【表1】

表I

<u>物性</u>	<u>試験法</u>
密度	ASTM D3574 試験 a
HACS	湿老化(90°C 及び 95%RH で 96h)後の圧縮永久歪(70°C で 22h、50%圧縮; ISO/DIS 1856)

10

【0088】

以下の例を含め、本明細書中で用いた術語及び略語の意味は以下の通りである。

【0089】

## 【表 2】

術語又は略語	意味	
ポリマーポリオール OH22	OH 数 22 の反応性グラフト化トリオール	
ポリエーテルポリオール OH28	OH 数 28 の反応性トリオール	
ポリエーテルポリオール OH32	OH 数 32 の高反応性トリオール	
TDI	トリレンジイソシアネート及びその異性体混合物	
MDI	メチレンジフェニルシイソシアネート及びその混合物	
DEOA	ジエタノールアミン	10
C1	N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)尿素	
C2	3-ジメチルアミノプロピル尿素	
C3	ジメチルアミノエトキシエタノールとイソフォロンジイソシアネートの反応生成物	
C4	ビス(ジメチルアミノプロピル)アミン	
C5	Fomrez UL-50(有機スズ触媒)	
C6	Fomrez SUL-11A(有機スズ触媒)	
C7	Fomrez UL-32(有機スズ触媒)	20
C8	Fomrez UL-1(有機スズ触媒)	
Niax Silicone L-3111	シリコーン界面活性剤(Crompton 社から市販)	
g	グラム	
mg	ミリグラム	
s	秒	
min	分	
kg	キログラム	
cm	センチメートル	30
%	重量%	
phpp	ポリオール 100 重量部当たり重量部	
°C	摂氏温度	
N	ニュートン	

## 【0090】

本発明の技術的範囲は特許請求の範囲によって規定されるが、以下の非限定的な実施例で本発明の幾つかの態様を説明し、具体的には評価法について記載する。実施例は例示を目的としたものであり、本発明を限定するものではない。

40

## 【0091】

以下の表 2 及び表 3 に示す処方は、自動車シート用の MDI 及び TDI 高反発性 (HR) モールドフォームの製造に関する典型例である。表には、各々の例で、サリチル酸をアミン反応体の封鎖剤として使用したことが記載されている。

## 【実施例】

## 【0092】

比較例 A ~ D 及び実施例 1 ~ 7

以下に示す表 II は、本発明の技術的範囲に属する遅効性触媒系を用いた MDI モールドフォーム (実施例 1 ~ 7) では、三級アミン単独又は三級アミン尿素と反応性三級アミンの混合物からなる本発明の技術的範囲に属さない触媒系を用いたとき (比較例 A ~ D) に

50

比べ、HACSが格段に向上したことを示している。

【0093】

【表3】

表II：ポリウレタン処方 (phpp)

比較例 / 実施例	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6	7
ポリエーテルポリオール											
(OH28)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
気泡連通剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水 (合計)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
DEOA (98%)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
触媒 C1	1.3	0.3	-	0.3	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
触媒 C2	-	1	1.3	0.45	-	-	-	-	-	-	-
触媒 C3	-	-	-	-	-	0.7	0.7	0.7	0.7	-	0.28
触媒 C4	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	0.54	0.27
触媒 C5	-	-	-	-	0.05	0.03	-	-	-	0.03	0.03
触媒 C6	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-
触媒 C7	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-
触媒 C8	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-
サリチル酸	-	-	-	-	0.1	0.16	0.16	0.16	0.16	0.24	0.19
Niax®シリコーン L-3111	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MDI (指数)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	45.6	45.7	45.8	46.6	45.8	45.7	45.2	45.4	45.7	46.4	45.7
HACS, 50%	25	24.5	24.3	24.1	18.9	18.8	18.4	16.5	17.1	18.6	17.2

【0094】

比較例 E 及び実施例 8 及び 9

以下に示す表IIIも、本発明の技術的範囲に属する遅効性触媒系を用いたTDIモールドフォーム（実施例8及び9）では、三級アミン単独からなる本発明の技術的範囲に属さない触媒系を用いたとき（比較例E）に比べ、HACSが格段に向上したことを示している。

【0095】

## 【表 4】

表 III：ポリウレタン処方 (phpp)

比較例 / 実施例	E	8	9
ポリエーテルポリオール (OH32)	50	50	50
ポリマーポリオール (OH22)	50	50	50
水 (合計)	3.6	3.6	3.6
DEOA (98%)	1.5	1.5	1.5
触媒 C1	0.36	0.1	0.164
触媒 C2	0.36	0.1	-
触媒 C3	-	0.7	0.7
触媒 C5	-	-	0.012
サリチル酸	-	0.1	0.124
Niax®シリコーン L-3555	1	1	1
TDI 指数	100	100	100
密度	42	41	41.4
HACS	33.5	26	24

10

## 【0096】

好ましい形態に関してある程度具体的に本発明を説明してきたが、数多くの変形及び修正が可能であり、そのような変形及び修正は本明細書の記載から当業者には自明であろう。よって、本発明の要旨及び技術的範囲から逸脱することなく、本明細書に具体的に記載された態様とは異なる態様で本発明を実施し得る。

20

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/US 03/18313

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G18/18 C08J9/08		
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) IPC 7 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<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	US 6 423 756 B1 (GHOBARY HASSAN EL ET AL) 23 July 2002 (2002-07-23) examples 41, 42	1-7, 12-19
A	EP 1 018 525 A (CK WITCO CORP) 12 July 2000 (2000-07-12) the whole document	1-24
A	US 4 094 827 A (MCENTIRE EDWARD E) 13 June 1978 (1978-06-13) the whole document	1-24
A	EP 0 879 837 A (AIR PROD & CHEM) 25 November 1998 (1998-11-25) the whole document	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 18 September 2003		Date of mailing of the international search report 26/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Puttins, U

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/18313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6423756	B1	23-07-2002	CA 2429052 A1 EP 1332167 A2 WO 0248229 A2	20-06-2002 06-08-2003 20-06-2002
EP 1018525	A	12-07-2000	US 6395796 B1 CN 1269372 A EP 1018525 A1 JP 2000204134 A KR 2000053374 A PL 337685 A1	28-05-2002 11-10-2000 12-07-2000 25-07-2000 25-08-2000 17-07-2000
US 4094827	A	13-06-1978	NONE	
EP 0879837	A	25-11-1998	US 5859079 A BR 9801660 A CN 1199745 A ,B EP 0879837 A1 JP 3273134 B2 JP 10330447 A KR 255721 B1	12-01-1999 18-01-2000 25-11-1998 25-11-1998 08-04-2002 15-12-1998 01-05-2000

---

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 エル・ゴーパー、ハッサン

スイス、シーエイチ - 1 2 0 5 ・ジュネーブ、リュード・ラ・フェルム、1 3 番

(72) 発明者 ミュラー、ルイス

フランス、エフ - 0 1 2 2 0 ・ディボンヌ - レ - バン、アヴェニュー・ド・ジュネーブ、2 4 2 番

Fターム(参考) 4J034 BA03 DA01 DB05 DB07 DC50 DF12 DF14 DG02 DG03 DG04  
 DN03 HA06 HA07 HC03 HC12 HC16 HC46 HC61 HC63 HC67  
 KA01 KB02 KD12 KE02 NA02 NA03 QC01 QD03 RA12 RA19