

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/012267 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/00 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069328
- (22) 国際出願日: 2014年7月22日(22.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-153226 2013年7月24日(24.07.2013) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石川 篤 (ISHIKAWA, Atsushi).
- (74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目7番31号 OMMビル5階 私書箱26号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYOL MIXTURE FOR PRODUCING HARD POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: 硬質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール混合物

(57) Abstract: A polyol mixture for forming a hard polyurethane foam, which comprises: (A) a polyol component having a hydroxy group value of 100 to 550 mgKOH/g inclusive; (B) a foaming agent comprising at least one hydrohaloolefin-type foaming agent selected from the group consisting of trans-1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propene and cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; (C) a catalyst comprising an imidazole-type catalyst represented by formula (I); (D) at least one organic acid selected from the group consisting of succinic acid and glutaric acid; and (E) a foam-controlling agent. A polyurethane foam produced using the polyol mixture according to the present invention can be used suitably as a building material, a heat-insulating material for electric refrigerators, cold storage/freezing warehouses, bathtubs, pipes and the like, a dew condensation preventing material for houses, apartments, pipes for industrial applications and the like, and others.

(57) 要約: 硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール混合物であって、(A) 水酸基価が100mgKOH/g以上550mgKOH/g以下であるポリオール成分、(B) トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン及びシス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群より選ばれた1種以上のヒドロハロオレフィン系発泡剤を含む発泡剤、(C) 式(I)で表されるイミダゾール系触媒を含む触媒、(D) コハク酸及びグルタル酸からなる群より選ばれた1種以上を含む有機酸、ならびに(E) 整泡剤を含有してなるポリオール混合物。本発明のポリオール混合物を用いて得られるポリウレタンフォームは、建材、電気冷蔵庫、冷蔵/冷凍倉庫、浴槽、配管等の断熱材、戸建住宅、マンションや産業用配管等の結露防止材等として好適に使用しうるものである。

WO 2015/012267 A1

明 細 書

発明の名称：硬質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール混合物 技術分野

[0001] 本発明は、硬質ポリウレタンフォーム製造用のポリオール混合物に関する。更に詳しくは、建材、電気冷蔵庫、冷蔵／冷凍倉庫、浴槽、配管等の断熱材、戸建住宅、マンションや産業用配管等の結露防止材等として好適に使用し得る硬質ポリウレタンフォームの製造に好適に使用しうるポリオール混合物、及び該ポリオール混合物を用いる硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

背景技術

[0002] 硬質ポリウレタンフォーム（イソシアヌレート環含有のポリイソシアヌレートフォームを含む。以下同じ）は、良好な断熱特性及び難燃性を有することから、建材、電気冷蔵庫、冷蔵／冷凍倉庫、浴槽、配管等の断熱材として使用されている。

[0003] 硬質ポリウレタンフォームは、例えば、家屋やビル建材等の断熱材として使用する場合には、高圧発泡機等により、ポリオールを主成分とする成分とポリイソシアネートを主成分とする成分とを、発泡剤、触媒、整泡剤及び必要に応じて他の助剤の存在下で混合し、型内に注入して発泡及び硬化させる方法、建設現場で壁面や天井等の目的部位にスプレーし被着面材上で発泡及び硬化させる方法、発泡及び硬化させた後に切り出す方法等によって製造されている。

[0004] 近年、成層圏におけるオゾン層の破壊や地球温暖化等を回避するという地球環境保護の観点から、発泡剤として、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロ－１－プロペン、２，３，３，３－テトラフルオロ－１－プロペン、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペン並びにシス－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン等のヒドロハロオレフィンが検討されている。これらの発泡剤は、フッ素系化合物ではあ

るがオゾン破壊係数が実質的にゼロであり、地球温暖化係数も10以下と非常に小さいものであることから、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンや1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン等のヒドロフルオロカーボンの代替として期待されている。

[0005] また、ヒドロハロオレフィンの中でも、特に、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンやトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン等を発泡剤として使用する製造法が報告（特許文献1～3参照）されている。これら文献には、発泡剤の分解を抑制すべく、「立体障害アミン触媒」や「アミンと有機酸との付加体である触媒」の使用、極性溶媒（水）を含まないことで分解反応を抑制した製造法が記載されている。

[0006] 一方、遅延性触媒としての酸ブロック触媒はウレタン化触媒として公知であり、特に設備等の腐食抑制を目的に第3級アミンと飽和ジカルボン酸との混合物が提案されている（特許文献4参照）。また、イミダゾール系化合物と有機酸との塩及びシクロアミジンと酸との塩を併用して水発泡処方の初期反応を抑制して金型内の充填性を改善する提案がなされている（特許文献5参照）。これら文献の基本概念は、アミン触媒への有機酸の混合、即ち、酸ブロック化することで、反応の遅延効果を目指したことで共通する。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特表2011-500892号公報
特許文献2：特表2011-500893号公報
特許文献3：特表2013-501844号公報
特許文献4：特開2000-95831号公報
特許文献5：特開2009-215448号公報

発明の要約

[0008] 本発明は、下記〔1〕～〔2〕に関する。

〔1〕 硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール混合物であ

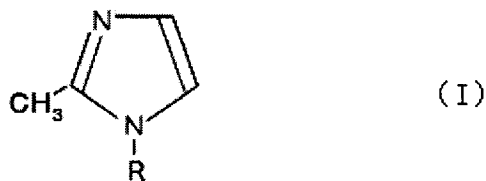
って、

(A) 水酸基価が 100 mg KOH/g 以上 550 mg KOH/g 以下であるポリオール成分、

(B) トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン (B1) 及びシス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (B2) からなる群より選ばれた1種以上のヒドロハロオレフィン系発泡剤を含む発泡剤、

(C) 式 (I) :

[0009] [化1]



[0010] (式中、Rはメチル基、n-ブチル基、又はイソブチル基である)

で表されるイミダゾール系触媒 (C1) を含む触媒、

(D) コハク酸及びグルタル酸からなる群より選ばれた1種以上を含む有機酸、ならびに

(E) 整泡剤

を含有してなるポリオール混合物。

〔2〕 前記〔1〕記載のポリオール混合物とポリイソシアネート成分とを混合し、発泡及び硬化反応させる工程を有する、硬質ポリウレタンフォームの製造法。

発明の詳細な説明

[0011] 硬質ポリウレタンフォームは、建材向け等の優れた断熱性が要求される用途に盛んに用いられる。硬質ポリウレタンフォームの断熱性能は、発泡剤ガスの熱伝導率の寄与が大きく、ヒドロハロオレフィンに低熱伝導化に加え、前述の地球環境保全の観点からも非常に有益な発泡剤といえる。

[0012] しかしながら、ヒドロハロオレフィンはウレタン化触媒である第3級アミ

ンと接触すると部分的分解が生じ、ポリオール混合物に濁りが発生するばかりか第3級アミンが部分的に失活して反応性が低下するという問題がある。

[0013] 上記の特許文献で示される立体障害アミン触媒、即ち、嵩高いN-置換基（シクロヘキシル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基等）を導入した第3級アミンやN-置換含窒素複素環式化合物（モルホリン系、イミダゾール系、ピペラジン系等）をウレタン化触媒として用いた場合であっても、高活性な触媒では長期保管で濁りが生じ、また、ポリオール混合物に濁りの発生し難い触媒では低活性で初期反応が極めて遅く（大量に配合しても反応性が確保できない）不十分であり、かかる課題は解決されていない。

[0014] また、第3級アミンと有機酸からなる酸ブロック触媒は、第3級アミンのアルカリ度を緩和して発泡剤の分解を抑制する効果はあるが、遅延性触媒として働き、ポリオール混合物の設計段階の反応性が低く、ポリイソシアネート成分と混合しても迅速に硬質ポリウレタンフォームを製造できないという課題がある。

[0015] 本発明は、発泡剤として環境保全に優れたヒドロハロオレフィンを使用した場合であっても、ポリオール混合物の反応性及び外観に対して経日劣化がほとんどなく、特に初期の反応性に優れた硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール混合物に関する。

[0016] 本発明は、また、前記ポリオール混合物とポリイソシアネート成分との混合により迅速に製造できる硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

[0017] 本発明のポリオール混合物によれば、ヒドロハロオレフィンを発泡剤として使用した場合であっても、ポリオール混合物の反応性及び外観に対する経日劣化がほとんどなく、即ち、保存安定性に優れ、硬質ポリウレタンフォームの安定な製造が可能となるという効果が奏される。また、本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造法によれば、初期の反応性に優れることから建設現場で壁面や天井等の目的部位にスプレーしても液垂れがなく迅速に製造できるという効果が奏される。

[0018] 本発明は、ヒドロハロオレフィンとアミン触媒とを含有するポリオール混

合物において、アミン触媒として特定構造のイミダゾール系触媒を使用し、更に特定の有機酸を含有させることによって、得られるポリオール混合物の保存安定性が大幅に改善され、初期反応性が低いと言われるイミダゾール系触媒の反応性も向上し、これを用いて製造される硬質ポリウレタンフォームが迅速に製造できるという知見に基づく。

[0019] 本発明のポリオール混合物は、保存安定性と反応性に優れている。このように格別顕著に優れた効果が発現される理由は定かではないが、以下のように推定している。トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンのようなヒドロハロオレフィン、ハロゲン原子と不飽和結合を有する構造から、アルカリ成分（第3級アミン）に対する安定性が悪く、ヒドロハロオレフィンが分解してハロゲン原子とアルカリ成分が第3級アミン塩を形成し、それにより、ヒドロハロオレフィンの分解と伴に第3級アミン成分が減少して反応性が低下し、ヒドロハロオレフィンの分解物又は第3級アミン塩が析出して濁りが形成するものと推察している。しかしながら、イミダゾール系触媒は、他の第3級アミンに比べ pK_a 値が小さく塩基度が弱い、ため、ヒドロハロオレフィンの分解を抑制し、有機酸も第3級アミンを中和する方向に機能するため分解を抑制するものと推測している。ただし、以上は推定であって、本発明は上記メカニズムに限定されない。また、反応性が向上する理由の詳細は定かではないが、本発明のポリオール混合物において、特定の有機酸（コハク酸及びグルタル酸）が存在するときのみに反応を促進することが観測され本発明を完成するものである。

[0020] <ポリオール混合物>

本発明のポリオール混合物は、

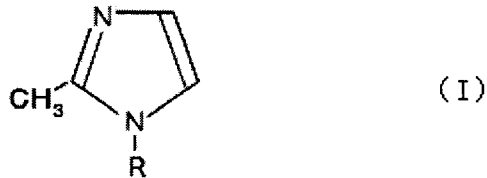
(A) 水酸基価が 100 mg KOH/g 以上 550 mg KOH/g 以下であるポリオール成分、

(B) トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン（以降、「TCF P」ともいう）（B1）及びシス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（以降、「CHF B」ともいう）（B2）

からなる群より選ばれた 1 種以上のヒドロハロオレフィン系発泡剤を含む発泡剤、

(C) 式 (I) :

[0021] [化2]



[0022] (式中、Rはメチル基、n-ブチル基、又はイソブチル基である)

で表されるイミダゾール系触媒 (C 1) を含む触媒、

(D) コハク酸及びグルタル酸からなる群より選ばれた 1 種以上を含む有機酸、ならびに

(E) 整泡剤

を含有するものである。

[0023] 1. (A) 成分

本発明における (A) ポリオール成分は、水酸基価 (単位 : [mg KOH / g]) が 100 以上 550 以下である。前記水酸基価は、硬質ポリウレタンフォームに強度を付与する観点から、100 以上であり、好ましくは 150 以上、より好ましくは 200 以上であり、同様の観点から、550 以下であり、好ましくは 500 以下、より好ましくは 480 以下である。ここで、

(A) 成分の水酸基価とは、(A) 成分を構成するポリオールが 1 種類の場合はそのものの水酸基価を意味する。(A) 成分を構成するポリオールが 2 種類以上の場合加重平均した水酸基価を意味し、加重平均水酸基価が前記範囲内となるのであれば前記水酸基価を有さないポリオールが含まれていてもよい。なお、本明細書において、水酸基価は JIS K1557 に基づいて求めたときの値である。

[0024] かかるポリオールとしては、硬質ポリウレタンフォームを製造する際に従来用いられているものが例示される。ポリオールの代表例としては、例えば

、岩田敬治編「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（昭和62年9月25日、日刊工業新聞社発行）に記載されている、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール、フェノール樹脂系ポリオール、マンニヒポリオール等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0025] ポリエステルポリオールとしては、芳香族系ポリエステルポリオール、脂肪族系ポリエステルポリオールが挙げられる。これらは、多塩基酸と多価アルコールとの縮合反応により製造することができ、芳香族系ポリエステルポリオールには芳香族多塩基酸が、脂肪族系ポリエステルポリオールには脂肪族多塩基酸が用いられる。

[0026] 多塩基酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の直鎖状飽和脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の環状飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸；テトラブロモフタル酸等のハロゲン含有芳香族ジカルボン酸；これらのエステル形成性誘導体；並びにこれらの酸無水物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。多塩基酸には、前述のジカルボン酸及びその誘導体に加えて、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3官能性以上の多塩基酸が所望により含有されていてもよい。

[0027] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0028] ポリエステルポリオールとしては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル

酸から選ばれた 1 種以上を主成分とする芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールから選ばれた 1 種以上を主成分とする多価アルコールとの縮合反応により製造されたフタル酸系ポリエステルポリオールが好ましい。なお、フタル酸系ポリエステルポリオールは、使用済みの PET 製品として回収されたポリエチレンテレフタレート为原料に、エチレングリコールやジエチレングリコール等の多価アルコールにてグリコリシス分解して製造することもでき、好適に用いることができる。

[0029] ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシアルキレン系ポリオールが挙げられる。

[0030] ポリオキシアルキレン系ポリオールは、水酸基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、及びその他の活性水素含有基から選ばれた 2 個以上の官能基を有する化合物等を出発原料に、アルキレンオキシドを開環付加反応させて製造することができ、例えば、多価アミンや多価アルコール、アルカノールアミン、多価フェノール等にアルキレンオキシドを付加反応させて製造することができる。なお、前記の 2 個以上の官能基はそれぞれ同じであっても、異なるものであってもよい。

[0031] 多価アミンとしては、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリエレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンペンタアミン等が例示される。多価アルコールとしては、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、ジプロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、シュガー、シュークロース、デキストロース、ソルビトール等が例示される。アルカノールアミンとしては、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、メチルジエタノールアミン等が例示される。多価フェノールとしては、ビスフェノール A 等が例示される。これらは変性物であってもよく、それぞれ単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0032] アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等

が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0033] ポリマーポリオールとしては、前記ポリオキシアルキレン系ポリオール中にポリアクリロニトリル微粒子やポリスチレン微粒子等のポリマー微粒子が分散したもの等が挙げられる。

[0034] フェノール樹脂系ポリオールは、分子中にツエレビチノフ法により決定される2個以上の活性水素含有基を有する化合物である。具体的には、フェノール類とアルデヒド類とを触媒の存在下で縮合反応させることによって得られるノボラック型フェノール樹脂系ポリオール、レゾール型フェノール樹脂系ポリオール、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂系ポリオール等をはじめ、フェノール樹脂の一部又は全部のフェノール性水酸基にアルキレンオキシド又はアルキレンカーボネート等を開環付加させて得られる変性フェノール樹脂系ポリオール等が挙げられる。

[0035] マンニヒポリオールとしては、フェノール類、アルデヒド類、アルカノールアミン等を縮合反応させて得られるもの、更に必要に応じてエチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドの開環付加反応を行って得られるものが挙げられる。

[0036] また、前記したポリオールの官能基数（1分子中の水酸基数）は、所望される硬質ポリウレタンフォームの物性等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、2～8である。

[0037] 本発明のポリオール混合物100質量部中の（A）成分の量は、硬質ポリウレタンフォームとしての物性維持の観点から50質量部以上が好ましく、55質量部以上がより好ましく、60質量部以上が更に好ましい。また、ポリオール混合物を発泡及び硬化させ適度な密度に調整する観点から、90質量部以下が好ましく、85質量部以下がより好ましい。なお、本明細書において（A）成分の量とは、（A）成分が複数のポリオールを含む場合にはそれらの合計量を意味する。

[0038] 2. （B）成分

本発明における（Ｂ）発泡剤としては、地球環境保護の観点からオゾン破壊係数が実質的にゼロであり、地球温暖化係数が２０以下のヒドロハロオレフィンが挙げられ、取扱い容易性とポリウレタンフォームの発泡特性の観点から、ＴＣＴＦＰ又はＣＨＦＢを用いる。これらは、それぞれ単独で又は２種を組み合わせる用いることができる。なお、本明細書において、ＴＣＴＦＰとＣＨＦＢをまとめて、「本発明に係わるヒドロハロオレフィン系発泡剤」と記載することがある。本発明に係わるヒドロハロオレフィン系発泡剤としては、断熱性、入手容易性及び経済性の観点から、より好ましくはＴＣＴＦＰである。

[0039] また、本発明における（Ｂ）発泡剤としては、本発明の目的を阻害しない範囲内で、その他の公知の発泡剤を含有することができる。その他の発泡剤としては、水（即ち、水とイソシアネートとの反応で二酸化炭素が発生し発泡剤となる）を併用できるほか、窒素、空気、二酸化炭素等のガス、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、ネオペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の低沸点脂肪族炭化水素、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン、１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン等のヒドロフルオロカーボン等を併用してもよい。また、地球温暖化係数が２０以下のヒドロフルオロオレフィンも好ましく、例えば、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロ－１－プロペン、２，３，３，３－テトラフルオロ－１－プロペン等を併用してもよい。

[0040] （Ｂ）発泡剤として水を含む場合、（Ａ）成分１００質量部に対する水の量は、硬質ポリウレタンフォームに強度物性を付与する観点から、０．３質量部以上が好ましく、０．５質量部以上がより好ましく、また、優れた断熱特性を保持する観点から、３質量部以下が好ましく、２．５質量部以下がより好ましく、２．２質量部以下が更に好ましい。

[0041] （Ｂ）成分におけるＴＣＴＦＰとＣＨＦＢとの合計含有量は、ポリウレタンフォームの発泡特性、施工性及び断熱性能の観点から、８５質量％以上が

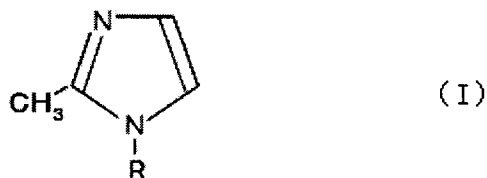
好ましく、92質量%以上がより好ましく、また、ポリウレタンフォームの物性向上の観点から、100質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましく、96質量%以下が更に好ましい。(B)成分におけるTCFの含有量は、優れた断熱特性を保持する観点から、85質量%以上が好ましく、92質量%以上がより好ましく、また、ポリウレタンフォームの物性向上の観点から、100質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましく、96質量%以下が更に好ましい。

[0042] (B)成分の量は、硬質ポリウレタンフォームの密度やヒドロハロオレフィンの種類にもよるが、熱伝導率を低減させる観点から、(A)成分100質量部に対して、7質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上が更に好ましい。また、硬質ポリウレタンフォームの強度物性を保持する観点から(A)成分100質量部に対して、45質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、35質量部以下が更に好ましい。なお、本明細書において(B)成分の量とは、(B)成分が複数の発泡剤を含む場合にはそれらの合計量を意味する。

[0043] 3. (C)成分

本発明における(C)触媒としては、ポリオール混合物の反応性及び外観に対する経日劣化の抑制(保存安定性の向上)の観点から、式(I)：

[0044] [化3]



[0045] (式中、Rはメチル基、n-ブチル基、又はイソブチル基である)

で表されるイミダゾール系触媒(C1)を用いる。

[0046] 具体的には、1,2-ジメチルイミダゾール、1-n-ブチル-2-メチルイミダゾール、及び1-イソブチル-2-メチルイミダゾールが挙げられ、有機酸との混合安定性の観点から1-イソブチル-2-メチルイミダゾール

ルが好ましい。これらは、それぞれ単独で又は2種を組み合わせる用いることができる。

[0047] また、本発明における（C）触媒としては、本発明の目的を阻害しない範囲内で、その他の公知の触媒を含有することができる。その他の触媒としては、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-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、トリス（3-ジメチルアミノプロピル）アミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N', N' -トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N-ジメチルピペラジン、N, N, N', N'' -ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N, N', N'' -トリス（3-ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-（ジメチルアミノエチル）モルホリン、ジモルホリノジエチルエーテル、N, N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-メチルジエタノールアミン、1-メチルイミダゾール、3-アミノプロピルイミダゾール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンタノール、ビス（3-ジメチルアミノプロピル）アミン、N, N-ビス（3-ジメチルアミノプロピル）イソプロパノールアミン、N-（3-ジメチルアミノプロピル）-N-メチルエタノールアミン、N, N-ジメチル-N', N' -ビス（2-ヒドロキシプロピル）-1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エタノール、2-〔2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エトキシ〕エタノール、N-（2-ジメチルアミノエチル）-N-メチルエタノールアミン、N-〔2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エチル〕-N-メチルエタノールアミン、N, N, N', N'' -テトラメチル-N'' -（2-ヒドロキシプロピル）-ジエチレントリアミン及びN-〔2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エチ

ル] -N-メチル-1, 3-プロパンジアミン等の第3級アミン触媒、前記第3級アミンの誘導体、及び、前記第3級アミンとカルボン酸や炭酸等の酸との塩等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0048] また、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫等の有機スズ化合物；トリス(2-エチルヘキサン酸)ビスマス、ジ(2-エチルヘキサン酸)鉛等の有機金属触媒；酢酸カリウム、オクチル酸カリウム等のカリウム塩；及び、第4級アンモニウム塩等のイソシアヌレート化触媒を、本発明の目的が阻害されない範囲で、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、硬質ポリウレタンフォームをスプレー処方にて製造する際には、アミン系触媒との相乗効果により反応性を向上させる観点から、有機金属触媒を併用することが好ましく、硬質ポリウレタンフォームを断熱建材用途に使用する場合には、難燃性を付与する観点から、イソシアヌレート化触媒を併用することが好ましい。

[0049] (C)成分における式(1)で表されるイミダゾール系触媒(C1)の含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、また、100質量%以下が好ましい。なお、本明細書において、式(1)で表されるイミダゾール系触媒の含有量とは、複数の該イミダゾール系触媒を含有する場合にはそれらの合計含有量を意味する。

[0050] また、式(1)で表されるイミダゾール系触媒(C1)の量は、(A)成分100質量部に対して、硬質ポリウレタンフォームの流動性を確保し、かつ、ポリオール混合物に優れた保存安定性を付与する観点から、1.2質量部以上が好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、1.8質量部以上が更に好ましい。また、5.5質量部以下が好ましく、5.0質量部以下がより好ましく、4.5質量部以下が更に好ましく、3.5質量部以下がより更に好ましい。

[0051] 本発明の発泡剤として用いられるTCF P(B1)とCHF B(B2)

の合計含有量と式 (1) で表されるイミダゾール系触媒 (C 1) の含有量との質量比 $[(B 1 + B 2) / C 1]$ は、ポリオール混合物の保存安定性の観点から、5 以上が好ましく、6 以上がより好ましく、6. 5 以上が更に好ましく、6. 7 以上が更に好ましく、7. 5 以上が更に好ましく、8. 0 以上が更に好ましい。また、22 以下が好ましく、20 以下がより好ましく、18 以下が更に好ましく、17. 5 以下が更に好ましく、13 以下が更に好ましい。

[0052] (C) 成分の量は、使用するポリオール成分及びポリイソシアネート成分との反応性、硬質ポリウレタンフォームの用途（具体的な製造方法）等によって適宜決定すればよく、触媒の種類にもよるが、反応性（発泡性、硬化性）及び硬質ポリウレタンフォームへの機能（難燃性、接着性等）を付与する観点から、(A) 成分 100 質量部に対して、1. 2 質量部以上が好ましく、1. 5 質量部以上がより好ましく、1. 8 質量部以上が更に好ましい。また、15 質量部以下が好ましく、10 質量部以下がより好ましく、8 質量部以下が更に好ましい。なお、本明細書において (C) 成分の量とは、(C) 成分が複数の触媒を含む場合にはそれらの合計量を意味する。

[0053] 4. (D) 成分

本発明における (D) 有機酸としては、初期の反応性を向上させ、反応性及び外観に対する経日劣化の抑制（保存安定性の向上）の観点から、コハク酸又はグルタル酸を用い、反応性向上の有効性の観点からコハク酸が好ましい。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2 種を併用してもよい。

[0054] また、本発明における (D) 有機酸としては、本発明の目的を阻害しない範囲内で、コハク酸及びグルタル酸以外の、公知の有機酸を、その他の有機酸として含有することができる。その他の有機酸としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、スルホン酸、スルファミン酸等が例示される。例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、イソカプロン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、セバシン酸、ピメリ

ン酸、スベリン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、グリコール酸等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0055] (D)成分におけるコハク酸及びグルタル酸の合計含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、100質量%以下が好ましい。

[0056] また、本発明の発泡剤として用いられるTCTFP(B1)とCHFB(B2)との合計含有量と、コハク酸とグルタル酸を含めた(D)有機酸の合計含有量との質量比 $[(B1+B2)/D]$ は、ポリオール混合物への溶解性及び保存安定性の観点から、10以上が好ましく、13以上がより好ましく、14以上が更に好ましく、14.5以上が更に好ましい。また、40以下が好ましく、35以下がより好ましく、32以下が更に好ましく、31以下が更に好ましい。

[0057] (D)成分の量は、(A)成分100質量部に対して、ポリオール混合物の保存安定性と反応性向上の観点から、0.3質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましい。また、ポリオール混合物への溶解性と発泡機等の腐食防止の観点から、3質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましい。なお、本明細書において(D)成分の量とは、(D)成分が複数の有機酸を含む場合にはそれらの合計量を意味する。

[0058] 5. (E)成分

本発明における(E)整泡剤としては本発明分野で公知のものが挙げられ、例えば、ポリオキシアルキレンーポリジメチルシロキサン共重合体、ポリジアルキルシロキサン、ポリオキシアルキレンポリオール変性ジメチルポリシロキサン等のシリコーン系整泡剤、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、スルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのなかでは、強い整泡力及び寸法安定性の観点から、シリコーン系整泡剤が好ましく、ポリオキシアルキレンーポリジメチルシロキサン共重合体がより好

ましい。

[0059] (E) 成分の量は、整泡剤の種類にもよるが、セルの整泡安定性、独立気泡率の確保の観点から、(A) 成分 100 質量部に対して、0.2 質量部以上が好ましく、0.5 質量部以上がより好ましく、1.0 質量部以上が更に好ましい。また、4.0 質量部以下が好ましく、3.5 質量部以下がより好ましく、3.0 質量部以下が更に好ましく、2.0 質量部以下がより更に好ましい。

[0060] 6. その他の成分

ポリオール混合物には、(A) 成分～(E) 成分以外に、必要により他の助剤が含まれていても構わない。他の助剤としては、一般に硬質ポリウレタンフォームの製造の際に使用されている助剤、例えば、架橋剤、難燃剤、顔料、充填剤等が挙げられる。これらの助剤は、本発明の目的を阻害しない範囲内で用いることができ、その含有量も公知技術に従って適宜調整することができる。

[0061] 架橋剤としては、イソシアネート基と反応可能な、水酸基、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、及びその他の活性水素含有基からなる群より選ばれる基を 2 個以上有する低分子化合物等が挙げられる。その例としては、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、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、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物等の多価アルコール、ジエチルトルエンジアミン、クロロジアミノベンゼン、エチレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン等のポリアミン等が挙げられ、これらは、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0062] 難燃剤としては、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-クロロイソプロピル)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-ジブロモプロピル)ホスフェート等のハロゲン系難燃剤、トリエチルホスフェート等の

非ハロゲン系難燃剤が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、トリス（２－クロロイソプロピル）ホスフェートが好ましい。難燃剤の量は、硬質ポリウレタンフォームの物性を損なわずに難燃性を付与する観点から、（Ａ）成分１００質量部に対して、好ましくは１０質量部以上３０質量部以下を用いることができる。

[0063] 顔料としては、遷移金属塩に代表される無機顔料、アゾ化合物に代表される有機顔料、炭素粉等が挙げられ、これらの顔料は、単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0064] 充填剤としては、シリカ系微粒子やアルミナ系微粒子等の無機化合物、メラミン系樹脂やフェノール系樹脂等の有機化合物が挙げられる。

[0065] 本発明のポリオール混合物は、上記の（Ａ）成分～（Ｅ）成分、必要に応じてその他の成分を混合することにより、容易に調製することができる。例えば、有機酸が固体の場合には、予め触媒等と混合し溶解してから他の成分と混合してもよい。

[0066] 本発明のポリオール混合物は、ヒドロハロオレフィンを発泡剤として使用した場合であっても、保存安定性に優れているため、長期に亘って反応性の低下や濁りのない状態を維持することができるのに加え、初期の反応性に優れている。その結果、硬質ポリウレタンフォームの製造の際に、迅速で安定な製造を実現することができるため、本発明のポリオール混合物は硬質ポリウレタンフォームを製造するための原料として、より好適に使用しうるものである。

[0067] ＜硬質ポリウレタンフォームの製造法＞

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造法は、前記ポリオール混合物とポリイソシアネート成分とを混合し、発泡及び硬化反応させる工程を有するものである。

[0068] ポリイソシアネート成分としては本発明分野で公知のものが挙げられ、例えば、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、トリレンジイソシ

アネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ウレタン結合、カルボジイミド結合、ウレトイミン結合、アロファネート結合、ウレア結合、ビュレット結合、イソシアヌレート結合等の１種以上を含有する前記ポリイソシアネート変性物等が挙げられる。これらのポリイソシアネート成分は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリイソシアネート成分の中では、硬質ポリウレタンフォームへの強度の付与及び耐熱性の向上の観点から、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートが好ましい。

[0069] ポリオール混合物とポリイソシアネート成分との割合は、通常、イソシアネートインデックスが好ましくは９０以上、より好ましくは１００以上、更に好ましくは１０５以上であり、好ましくは４００以下、より好ましくは３００以下、更に好ましくは２５０以下となるように調整する。また、好ましくは９０以上４００以下、より好ましくは１００以上３００以下、さらに好ましくは１０５以上２５０以下となるように調整する。

[0070] 硬質ポリウレタンフォームは、例えば、ポリオール混合物とポリイソシアネート成分とを、高圧発泡機等により混合、攪拌した後、成形型内に注入又は被着面に噴霧し、発泡及び硬化反応させることにより得ることができる。より具体的には、例えば、タンク等を用いてポリオール混合物を１５～２５℃に調温したのち、スプレー式発泡機、自動混合注入型発泡機、自動混合射出型発泡機等の発泡機を用いてポリオール混合物とポリイソシアネート成分とを混合し、発泡及び硬化反応させることにより、硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

[0071] 本発明のポリオール混合物は反応性及び保存安定性に優れるため、本発明の製造法によれば、本発明のポリオール混合物を使用することにより、迅速に安定な硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。得られた硬質ポリウレタンフォームは、例えば、建材、電気冷蔵庫、冷蔵／冷凍倉庫、浴槽、配管等の断熱材、戸建住宅、マンションや産業用配管等の結露防止材等

として好適に使用することができる。

[0072] 上述した実施形態に関し、本発明は、さらに、以下のポリオール混合物、該混合物を用いた硬質ポリウレタンフォームの製造法、及び該製造法により得られる硬質ポリウレタンフォームを開示する。

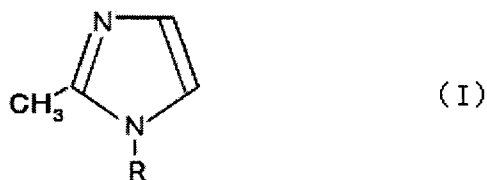
[0073] <1> 硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール混合物であって、

(A) 水酸基価が 100 mg KOH/g 以上 550 mg KOH/g 以下であるポリオール成分、

(B) トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン (B1) 及びシス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (B2) からなる群より選ばれた1種以上のヒドロハロオレフィン系発泡剤を含む発泡剤、

(C) 式 (I) :

[0074] [化4]



[0075] (式中、Rはメチル基、n-ブチル基、又はイソブチル基である)

で表されるイミダゾール系触媒 (C1) を含む触媒、

(D) コハク酸及びグルタル酸からなる群より選ばれた1種以上を含む有機酸、ならびに

(E) 整泡剤

を含有してなるポリオール混合物。

[0076] <2> (A) ポリオール成分の水酸基価 (単位: $[\text{mg KOH/g}]$) が好ましくは150以上、より好ましくは200以上であり、好ましくは500以下、より好ましくは480以下である、前記<1>記載のポリオール混合物。

<3> (A) ポリオール成分が、好ましくはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール、フェノール樹脂系ポリオール、及びマンニヒポリオールからなる群より選ばれる１種又は２種以上のポリオールを含む、前記<1>又は<2>記載のポリオール混合物。

<4> ポリエステルポリオールが、好ましくはフタル酸系ポリエステルポリオールである、前記<3>記載のポリオール混合物。

<5> ポリオール混合物１００質量部中の(A)成分の量は、５０質量部以上が好ましく、５５質量部以上がより好ましく、６０質量部以上が更に好ましく、また、９０質量部以下が好ましく、８５質量部以下がより好ましい、前記<1>～<4>いずれか記載のポリオール混合物。

<6> (B) 発泡剤としては、TCF Pが好ましい、前記<1>～<5>いずれか記載のポリオール混合物。

<7> (B) 発泡剤が、好ましくはさらに水を含む、前記<1>～<6>いずれか記載のポリオール混合物。

<8> (A) 成分１００質量部に対する水の量は、０．３質量部以上が好ましく、０．５質量部以上がより好ましく、また、３質量部以下が好ましく、２．５質量部以下がより好ましく、２．２質量部以下が更に好ましい、前記<7>記載のポリオール混合物。

<9> (B) 成分におけるTCF PとCHF Bとの合計含有量は、８５質量％以上が好ましく、９２質量％以上がより好ましく、また、１００質量％以下が好ましく、９８質量％以下がより好ましく、９６質量％以下が更に好ましい、前記<1>～<8>いずれか記載のポリオール混合物。

<10> (B) 成分におけるTCF Pの含有量は、８５質量％以上が好ましく、９２質量％以上がより好ましく、また、１００質量％以下が好ましく、９８質量％以下がより好ましく、９６質量％以下が更に好ましい、前記<1>～<8>いずれか記載のポリオール混合物。

<11> (B) 成分の量は、(A) 成分１００質量部に対して、７質量部以上が好ましく、１０質量部以上がより好ましく、１５質量部以上が更に好

ましく、また、45質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、35質量部以下が更に好ましい、前記<1>~<10>いずれか記載のポリオール混合物。

<12> 式(1)で表されるイミダゾール系触媒(C1)が、1,2-ジメチルイミダゾール、1-n-ブチル-2-メチルイミダゾール、及び1-イソブチル-2-メチルイミダゾールからなる群より選ばれる1種又は2種以上であることが好ましく、1-イソブチル-2-メチルイミダゾールであることがより好ましい、前記<1>~<11>いずれか記載のポリオール混合物。

<13> (C)触媒が、好ましくは、さらに第3級アミン触媒、その誘導体、及びそれらの塩からなる群より選ばれる1種又は2種以上を含む、前記<1>~<12>いずれか記載のポリオール混合物。

<14> (C)成分における式(1)で表されるイミダゾール系触媒(C1)の含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、また、100質量%以下が好ましい、前記<1>~<13>いずれか記載のポリオール混合物。

<15> 式(1)で表されるイミダゾール系触媒(C1)の量は、(A)成分100質量部に対して、1.2質量部以上が好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、1.8質量部以上が更に好ましく、また、5.5質量部以下が好ましく、5.0質量部以下がより好ましく、4.5質量部以下が更に好ましく、3.5質量部以下がより更に好ましい、前記<1>~<14>いずれか記載のポリオール混合物。

<16> TCTFP(B1)とCHFB(B2)の合計含有量と式(1)で表されるイミダゾール系触媒(C1)の含有量との質量比 $[(B1+B2)/C1]$ は、5以上が好ましく、6以上がより好ましく、6.5以上が更に好ましく、6.7以上が更に好ましく、7.5以上が更に好ましく、8.0以上が更に好ましく、また、22以下が好ましく、20以下がより好ましく、18以下が更に好ましく、17.5以下が更に好ましく、13以下が更

に好ましい、前記<1>~<15>いずれか記載のポリオール混合物。

<17> (C)成分の量は、(A)成分100質量部に対して、1.2質量部以上が好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、1.8質量部以上が更に好ましく、また、15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、8質量部以下が更に好ましい、前記<1>~<16>いずれか記載のポリオール混合物。

<18> (D)有機酸としては、コハク酸が好ましい、前記<1>~<17>いずれか記載のポリオール混合物。

<19> (D)成分におけるコハク酸及びグルタル酸の合計含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、100質量%以下が好ましい、前記<1>~<18>いずれか記載のポリオール混合物。

<20> TCTFP (B1)とCHFB (B2)との合計含有量と、コハク酸とグルタル酸を含めた(D)有機酸の合計含有量との質量比 $[(B1 + B2) / D]$ は、10以上が好ましく、13以上がより好ましく、14以上が更に好ましく、14.5以上が更に好ましく、また、40以下が好ましく、35以下がより好ましく、32以下が更に好ましく、31以下が更に好ましい、前記<1>~<19>いずれか記載のポリオール混合物。

<21> (D)成分の量は、(A)成分100質量部に対して、0.3質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、また、3質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましい、前記<1>~<20>いずれか記載のポリオール混合物。

<22> (E)整泡剤としては、ポリオキシアルキレンーポリジメチルシロキサン共重合体、ポリジアルキルシロキサン、ポリオキシアルキレンポリオール変性ジメチルポリシロキサン等のシリコーン系整泡剤、及び、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、スルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤からなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましく、シリコーン系整泡剤がより好ましく、ポリオキシアルキレンーポリジメチルシロキサン共重

合体がさらに好ましい、前記<1>～<21>いずれか記載のポリオール混合物。

<23> (E)成分の量は、(A)成分100質量部に対して、0.2質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1.0質量部以上が更に好ましく、また、4.0質量部以下が好ましく、3.5質量部以下がより好ましく、3.0質量部以下が更に好ましく、2.0質量部以下がより更に好ましい、前記<1>～<22>いずれか記載のポリオール混合物。

<24> さらに、架橋剤、難燃剤、顔料、及び充填剤からなる群より選ばれる1種又は2種以上を含有してなる、前記<1>～<23>いずれか記載のポリオール混合物。

<25> 難燃剤の量は、(A)成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以上30質量部以下である、前記<24>記載のポリオール混合物。

<26> (A)成分～(E)成分、及び必要に応じてその他の成分を混合することにより得られる、前記<1>～<25>いずれか記載のポリオール混合物。

<27> 硬質ポリウレタンフォーム製造のための、前記<1>～<26>いずれか記載のポリオール混合物の使用。

<28> 前記<1>～<26>いずれか記載のポリオール混合物とポリイソシアネート成分とを混合し、発泡及び硬化反応させる工程を有する、硬質ポリウレタンフォームの製造法。

<29> ポリイソシアネート成分としては、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ウレタン結合、カルボジイミド結合、ウレトイミン結合、アロファネート結合、ウレア結合、ビューレット結合、イソシアヌレート結合等の1種以上を含有する前記ポリイソシアネート変性物からなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましく、ポリメチレンポリフェニ

レンポリイソシアネートがより好ましい、前記<28>記載の製造法。

<30> イソシアネートインデックスが好ましくは90以上、より好ましくは100以上、更に好ましくは105以上であり、好ましくは400以下、より好ましくは300以下、更に好ましくは250以下である、前記<28>又は<29>記載の製造法。

<31> 前記<28>～<30>いずれか記載の製造法により得られる、硬質ポリウレタンフォーム。

<32> 前記<31>記載の硬質ポリウレタンフォームの、建材、電気冷蔵庫、冷蔵／冷凍倉庫、浴槽、配管等の断熱材への使用。

<33> 前記<31>記載の硬質ポリウレタンフォームの、戸建住宅、マンションや産業用配管等の結露防止材への使用。

実施例

[0077] 実施例1～16及び比較例1～12

ポリオール成分として、表1～4に示す組成比のポリオール合計量100質量部と、難燃剤〔トリス（2-クロロイソプロピル）ホスフェート、大八化学工業社製「TMCP」〕20質量部と、整泡剤〔シリコーン系整泡剤、旧日本ユニカー社製「L-5340」〕1.5質量部とを室温にてラボミキサーで混合し15℃に冷却した。一方、予め表1～4に示す組成比の触媒、有機酸、水を混合溶解し、触媒含有混合物を調製した。なお、ここでいう「室温」とは、18～25℃のことである。

[0078] 次に、前記で調製したポリオール成分と難燃剤と整泡剤を混合したものに、前記ポリオール成分100質量部に対して所定量となるよう、前記触媒含有混合物（触媒、有機酸、水）及びヒドロハロオレフィン発泡剤〔トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、ハネウエル社製「ソルスティスLBA」〕を、室温にてラボミキサーで混合し、表1～4に示す組成（質量部）のポリオール混合物を得た。なお、実施例1に示す組成比のポリオール成分の加重平均水酸基価は465 mg KOH/g、実施例15に示す組成比のポリオール成分の加重平均水酸基価は464 mg KOH/g

gであった。

[0079] 尚、各実施例及び各比較例に使用した原料は、以下のとおりである。

<ポリオール>

・テロール693：リサイクルPET系ポリエステルポリオール〔水酸基価：250mg KOH/g、水酸基数：2、OXID社製「テロール693」〕

・455AR：トリレンジアミン系ポリエーテルポリオール〔水酸基価：450mg KOH/g、水酸基数：4、旭硝子社製「エクセノール455AR」〕

・AE-300：エチレンジアミン系ポリエーテルポリオール〔水酸基価：768mg KOH/g、水酸基数：4、三井化学ポリウレタン社製「アクトコールAE-300」〕

・RDK-133：フタル酸系ポリエステルポリオール〔水酸基価：315mg KOH/g、水酸基数：2、川崎化成工業社製「マキシモールRDK-133」〕

・S-1703：蔗糖系ポリエーテルポリオール〔水酸基価：380mg KOH/g、水酸基数：6、住化バイエルウレタン社製「スミフェン1703」〕

<整泡剤>

・L-5340：シリコン系整泡剤〔旧日本ユニカー社製「L-5340」〕

<難燃剤>

・TCPP：〔トリス（2-クロロイソプロピル）ホスフェート、大八化学工業社製「TMCP」〕

<発泡剤>

・ソルスティスLBA：トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン〔ハネウエル社製「ソルスティスLBA」；以下、単に「LBA」ともいう〕

<触媒>

- ・KL-120：1-イソブチル-2-メチルイミダゾール〔花王社製「カオーライザーNo. 120」〕
- ・1, 2-DMI：1, 2-ジメチルイミダゾール、試薬〔東京化成工業社製〕
- ・KL-P200：ポリ3級アミノグリコール〔花王社製「カオーライザーP200」〕
- ・KL-1：N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン〔花王社製「カオーライザーNo. 1」〕
- ・KL-3：N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン〔花王社製「カオーライザーNo. 3」〕

<有機酸>

- ・コハク酸：試薬〔キシダ化学社製〕
- ・グルタル酸：試薬〔東京化成工業社製〕
- ・蟻酸：試薬〔シグマアルドリッチジャパン社製〕
- ・酢酸：試薬〔キシダ化学社製〕
- ・2-EH酸：2-エチルヘキサン酸、試薬〔和光純薬工業社製〕
- ・シュウ酸：試薬〔片山化学工業社製〕
- ・マロン酸：試薬〔シグマアルドリッチジャパン社製〕
- ・アジピン酸：試薬〔旭化成ケミカルズ社製〕
- ・マレイン酸：試薬〔和光純薬工業社製〕
- ・イソカプロン酸：試薬〔東京化成工業社製〕

[0080] 次に、得られたポリオール混合物の反応性及び保存安定性を以下の方法により評価した。その結果を表1～4に示す。

[0081] (1) ポリオール混合物の外観評価

実施例1～16及び比較例1～12で得られたポリオール混合物100gを110mL透明ガラス製サンプル瓶に注入し、キャップして密閉した。ポリオール混合物調製後3時間静置後（初期）と25℃で3週間静置保管後（

3週間後)のポリオール混合物の状態(外観)を目視により観察し、以下の評価基準に従って評価を行った。評価基準の数値が大きいほど、ポリオール混合物の均一性に優れると判断できる。また、初期と3週間後の数値の差が小さいほど、ポリオール混合物の外観及び均一性に対する経日劣化が抑制され、保存安定性に優れる。

[0082] [評価基準]

- 6 : ポリオール混合物に異物が認められない
- 5 : ポリオール混合物が薄く濁っているが、沈殿物なし
- 4 : ポリオール混合物が白く濁っているが、沈殿物なし
- 3 : ポリオール混合物に極少量のモヤ状の沈殿物あり
- 2 : ポリオール混合物に沈殿物あり
- 1 : アミン塩がポリオール混合物に溶解せず結晶状に析出している

[0083] (2) ポリオール混合物の初期反応性及び経日反応性

得られたポリオール混合物と、イソシアネート成分〔NCO : 31.4%、住化バイエルウレタン社製「スミジュール44V20」〕とをイソシアネートインデックスが110となるように15℃でラボミキサーで混合、攪拌し、得られた混合物の反応性を以下の方法で調べた。ポリオール混合物は調製直後の初期品と25℃で3週間静置保管した経日品を用いた。

[0084] [反応性]

300mL容のポリプロピレン製カップ〔テラオカ社製「デスカップ」〕内で攪拌された前記混合物40gのフリー発泡におけるCT(クリームタイム)、GT(ゲルタイム)に到達するまでの時間(秒)を測定した。GTに対するCTの比(C T / G T 値)が小さいものの方が初期の泡化反応に対する反応性が高いと判断できる。

[0085]

[表1]

表 1

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
ポリオール混合物(質量部)	(A)ポリオール	テロール 693	40	40	40	40	40	40	40	40
		455AR	30	30	30	30	30	30	30	30
		AE-300	30	30	30	30	30	30	30	30
	難燃剤	TCPP	20	20	20	20	20	20	20	20
	(E) 整泡剤	L-5340	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(C)触媒	KL-120	3.0	3.0	---	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0
		1, 2-DMI	---	---	2.1	---	---	---	---	---
	(D) 有機酸	コハク酸	1.28	0.85	0.86	1.71	0.85	1.28	---	1.14
		グルタル酸	---	---	---	---	---	---	1.43	---
	(B) 発泡剤	ソルスティス LBA	25	25	25	25	25	20	25	35
		水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	LBA/イミダゾール系触媒の質量比			8.3	8.3	11.9	8.3	12.5	6.7	8.3
LBA/有機酸の質量比			19.5	29.4	29.1	14.6	29.4	15.6	17.5	30.7
ポリイソシアネート成分(スジュール44V20)			イソシアネート インデックス 110							
評価	初期	反応性 CT(秒)	7.5	8.6	8.2	6.9	9.6	7.9	8.2	8.5
		GT(秒)	32.8	33.3	33.5	32.2	37.8	32.5	33.4	37.3
		CT/GT	0.229	0.258	0.245	0.214	0.254	0.243	0.246	0.228
		外観	6	6	6	6	6	6	6	6
	3週間後	反応性 CT(秒)	7.5	8.7	8.4	6.8	9.8	7.9	8.4	8.5
		GT(秒)	33.1	33.5	33.6	32.3	38.1	32.7	33.6	37.6
		CT/GT	0.227	0.260	0.250	0.211	0.257	0.242	0.250	0.226
		外観	6	6	6	6	6	6	6	6

[0086]

[表2]

表 2

			実施例					
			9	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
ポリオール混合物(質量部)	(A)ポリオール	テロール 693	40	40	40	40	40	40
		455AR	30	30	30	30	30	30
		AE-300	30	30	30	30	30	30
	難燃剤	TCPP	20	20	20	20	20	20
	(E)整泡剤	L-5340	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(C)触媒	KL-120	4.2	---	---	1.5	3.0	3.0
		1,2-DMI	---	1.8	1.8	---	---	---
		KL-P200	---	---	---	1.5	---	---
	(D)有機酸	コハク酸	1.28	---	1.47	1.28	1.92	0.72
		グルタル酸	---	1.64	---	---	---	---
	(B)発泡剤	ソルスティス LBA	25	35	35	30	25	25
		水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
LBA/イミダゾール系触媒の質量比			6.0	19.6	19.6	20.0	8.3	8.3
LBA/有機酸の質量比			19.5	21.3	23.8	23.4	13.0	34.7
ポリイソシアネート成分(スジュール44V20)			イソシアネート インデックス 110					
評価	初期	反応性 CT(秒)	5.8	6.5	6.1	6.2	4.5	8.8
		GT(秒)	27.1	36.2	35.8	37.3	31.5	33.4
		CT/GT	0.214	0.180	0.170	0.166	0.143	0.263
		外観	6	5	4	5	4	6
	3週間後	反応性 CT(秒)	5.9	6.6	6.2	6.4	4.6	8.8
		GT(秒)	27.0	36.6	36.1	37.6	31.8	33.6
		CT/GT	0.219	0.180	0.172	0.170	0.145	0.262
		外観	6	5	4	5	4	6

[0087]

[表3]

表 3

			実施例			比較例				
			1	1 5	1 6	1	2	3	4	5
ポリオール混合物(質量部)	(A)ポリオール	テロール 693	40	---	40	40	40	40	40	40
		RDK-133	---	50	---	---	---	---	---	---
		455AR	30	---	30	30	30	30	30	30
		AE-300	30	30	30	30	30	30	30	30
		S-1703	---	20	---	---	---	---	---	---
	難燃剤	TCPP	20	20	20	20	20	20	20	20
	(E)整泡剤	L-5340	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(C)触媒	KL-120	3.0	3.0	3.0	3.0	---	---	---	---
		KL-1	---	---	---	---	1.5	---	1.5	---
		KL-3	---	---	---	---	---	1.0	---	1.0
	(D)有機酸	コハク酸	1.28	1.28	0.85	---	---	---	1.03	---
		マレイン酸	---	---	0.42	---	---	---	---	---
		イソカプロン酸	---	---	---	---	---	---	---	2.01
	(B)発泡剤	ソルスティス LBA	25	25	25	25	25	25	25	25
		水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
LBA/イミダゾール系触媒の質量比			8.3	8.3	8.3	8.3	---	---	---	---
LBA/有機酸の質量比			19.5	19.5	19.7	---	---	---	24.3	12.4
ポリイソシアネート成分(スジュール44V20)			イソシアネート インデックス 110							
評価	初期	反応性 CT(秒)	7.5	8.0	8.5	11.4	9.5	6.3	7.6	8.4
		GT(秒)	32.8	32.2	34.2	34.3	36.2	32.5	33.9	39.5
		CT/GT	0.229	0.248	0.249	0.332	0.262	0.194	0.224	0.213
		外観	6	6	6	6	6	6	6	6
	3週間後	反応性 CT(秒)	7.5	8.0	8.6	11.6	12.9	8.9	8.6	9.4
		GT(秒)	33.1	32.4	34.3	34.8	39.8	39.3	38.9	43.4
		CT/GT	0.227	0.247	0.251	0.333	0.324	0.226	0.221	0.217
		外観	6	6	6	2	2	2	2	2

[0088]

[表4]

表 4

			実施例	比較例						
			1	6	7	8	9	1 0	1 1	1 2
ポリオール混合物(質量部)	(A)ポリオール	テロール 693	40	40	40	40	40	40	40	40
		455AR	30	30	30	30	30	30	30	30
		AE-300	30	30	30	30	30	30	30	30
	難燃剤	TCPP	20	20	20	20	20	20	20	20
	(E)整泡剤	L-5340	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(C)触媒	KL-120	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(D)有機酸	コハク酸	1.28	---	---	---	---	---	---	---
		蟻酸	---	1.00	---	---	---	---	---	---
		酢酸	---	---	1.30	---	---	---	---	---
		2-EH 酸	---	---	---	3.13	---	---	---	---
		シュウ酸	---	---	---	---	0.98	---	---	---
		マロン酸	---	---	---	---	---	1.13	---	---
		アジピン酸	---	---	---	---	---	---	1.59	---
		マレイン酸	---	---	---	---	---	---	---	1.26
	(B)発泡剤	ソルステイスLBA	25	25	25	25	25	25	25	25
水		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
LBA/イミダゾール系触媒の質量比		8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	
LBA/有機酸の質量比		19.5	25.0	19.2	8.0	25.5	22.1	15.7	19.8	
ポリイソシアネート成分(スジュール44V20)			イソシアネート インデックス 110							
評価	初期	反応性 CT(秒)	7.5	12.1	12.5	12.6	18.2	12.7	12.4	10.7
		GT(秒)	32.8	37.2	37.3	37.7	68.0	37.6	37.9	37.1
		CT/GT	0.229	0.325	0.335	0.334	0.268	0.338	0.327	0.288
		外観	6	6	6	6	1	6	6	6
	3週間後	反応性 CT(秒)	7.5	12.4	12.6	12.8	18.5	12.7	12.5	11.0
		GT(秒)	33.1	37.5	37.4	37.9	69.5	37.9	38.2	37.5
		CT/GT	0.227	0.331	0.337	0.338	0.266	0.335	0.327	0.293
		外観	6	5	6	6	1	6	6	6

[0089] 結果、本発明のポリオール混合物は、保存安定性が良好で、反応性が高いことが明らかである。なかでも、ヒドロハロオレフィンとイミダゾール系触媒が同等である例を比較すると、コハク酸又はグルタル酸をイミダゾール系触媒に対して当量含有する実施例 1、7 は、有機酸を含有しない比較例 1 に比べて反応性が高く、また、他の有機酸をイミダゾール系触媒に対して当量含有する比較例 6～12 は実施例 1 よりも反応性が低いものであることから

、コハク酸又はグルタル酸による特有の効果が奏されることが分かる。また、比較例 1 ～ 3 より、有機酸を含有しない場合は、ポリオール混合物の経日劣化により反応性が低下したり沈殿物が形成したりすることが分かる。また、比較例 4 においてイミダゾール系以外のアミン系触媒とコハク酸を併用しても、比較例 2 より反応性は向上するものの、保存安定性に劣ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明のポリオール混合物を用いて得られるポリウレタンフォームは、建材、電気冷蔵庫、冷蔵／冷凍倉庫、浴槽、配管等の断熱材、戸建住宅、マンションや産業用配管等の結露防止材等として好適に使用しうるものである。また、本発明の製造法は、特に高反応性が要求される建設現場でのスプレー発泡処方による断熱材及び結露防止材等を製造する際に好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール混合物であって、

(A) 水酸基価が100mg KOH/g以上550mg KOH/g以下であるポリオール成分、

(B) トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン (B1) 及びシス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (B2) からなる群より選ばれた1種以上のヒドロハロオレフィン系発泡剤を含む発泡剤、

(C) 式 (I) :

[化1]



(式中、Rはメチル基、n-ブチル基、又はイソブチル基である)
で表されるイミダゾール系触媒 (C1) を含む触媒、

(D) コハク酸及びグルタル酸からなる群より選ばれた1種以上を含む有機酸、ならびに

(E) 整泡剤
を含有してなるポリオール混合物。

[請求項2] (A) ポリオール成分100質量部に対して、(B) 発泡剤が7質量部以上45質量部以下である請求項1記載のポリオール混合物。

[請求項3] (A) ポリオール成分100質量部に対して、式 (I) で表されるイミダゾール系触媒 (C1) が1.2質量部以上5.5質量部以下である請求項1又は2記載のポリオール混合物。

[請求項4] トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン (B1) とシス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (B2) の合計含有量と式 (I) で表されるイミダゾール系触媒

(C 1) の含有量との質量比 $[(B 1 + B 2) / C 1]$ が 5 以上 2 2 以下である請求項 1 ～ 3 いずれかに記載のポリオール混合物。

[請求項5] トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (B 1) とシス-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (B 2) の合計含有量と式 (1) で表されるイミダゾール系触媒 (C 1) の含有量との質量比 $[(B 1 + B 2) / C 1]$ が 6. 5 以上 1 8 以下である請求項 1 ～ 3 いずれかに記載のポリオール混合物。

[請求項6] トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (B 1) とシス-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (B 2) の合計含有量と (D) 有機酸の含有量との質量比 $[(B 1 + B 2) / D]$ が 1 0 以上 4 0 以下である請求項 1 ～ 5 いずれかに記載のポリオール混合物。

[請求項7] トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (B 1) とシス-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (B 2) の合計含有量と (D) 有機酸の含有量との質量比 $[(B 1 + B 2) / D]$ が 1 4 以上 3 2 以下である請求項 1 ～ 5 いずれかに記載のポリオール混合物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 いずれかに記載のポリオール混合物とポリイソシアネート成分とを混合し、発泡及び硬化反応させる工程を有する、硬質ポリウレタンフォームの製造法。

[請求項9] 硬質ポリウレタンフォーム製造のための、請求項 1 ～ 7 いずれかに記載のポリオール混合物の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/00(2006.01)i, C08G18/20(2006.01)i, C08G101/00(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)

C08G18/00-18/71, C09J9/00-9/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY(STN), Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-514452 A (Honeywell International Inc.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; paragraph [0025]; examples & US 2011/0152392 A1 & EP 2513227 A2 & WO 2011/084563 A2 & CA 2784583 A & CN 102753624 A & MX 2012006804 A & KR 10-2012-0115982 A & RU 2012130294 A	1-9
A	JP 2007-045980 A (Tosoh Corp.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; example 2 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
15 August, 2014 (15.08.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069328

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1994/011329 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 28 May 1994 (28.05.1994), claims; examples & US 5696306 A & EP 669305 A1 & DE 69321602 D & ES 2123671 T & CN 1095076 A	1-9
A	JP 2000-095831 A (Tosoh Corp.), 04 April 2000 (04.04.2000), claims; paragraph [0009]; examples & US 2003/0144372 A1 & EP 989146 A1 & DE 69926577 D & KR 10-2000-0023271 A	1-9
P,A	WO 2014/030654 A1 (Tosoh Corp.), 27 February 2014 (27.02.2014), claims; paragraphs [0021], [0022]; examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2014-084465 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 12 May 2014 (12.05.2014), claims; examples (examples 7, 8) & WO 2014/066596 A1 & US 2014/0113984 A1 & EP 2725047 A1 & CA 2830692 A1 & CN 103772634 A	1-9
P,A	JP 2013-245326 A (San-Apro Ltd.), 09 December 2013 (09.12.2013), claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00(2006.01)i, C08G18/20(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00-18/71, C09J9/00-9/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN), Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-514452 A（ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド）2013.04.25, 特許請求の範囲、【0025】、実施例 & US 2011/0152392 A1 & EP 2513227 A2 & WO 2011/084563 A2 & CA 2784583 A & CN 102753624 A & MX 2012006804 A & KR 10-2012-0115982 A & RU 2012130294 A	1-9
A	JP 2007-045980 A（東ソー株式会社）2007.02.22, 特許請求の範囲、実施例2（ファミリーなし）	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松本 淳

4 J

4 6 7 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 1994/011329 A1 (ダイキン工業株式会社) 1994. 05. 28, 特許請求の範囲、実施例 & US 5696306 A & EP 669305 A1 & DE 69321602 D & ES 2123671 T & CN 1095076 A	1-9
A	JP 2000-095831 A (東ソー株式会社) 2000. 04. 04, 特許請求の範囲、【0009】、実施例 & US 2003/0144372 A1 & EP 989146 A1 & DE 69926577 D & KR 10-2000-0023271 A	1-9
P, A	WO 2014/030654 A1 (東ソー株式会社) 2014. 02. 27, 特許請求の範囲、【0021】、【0022】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2014-084465 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ イン コーポレイテッド) 2014. 05. 12, 特許請求の範囲、実施例 (例7、8) & WO 2014/066596 A1 & US 2014/0113984 A1 & EP 2725047 A1 & CA 2830692 A1 & CN 103772634 A	1-9
P, A	JP 2013-245326 A (サンアプロ株式会社) 2013. 12. 09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9