

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6629202号  
(P6629202)

(45) 発行日 令和2年1月15日 (2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日 (2019.12.13)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 G 18/00 (2006.01)</b>	C O 8 G 18/00 F
<b>C O 8 G 18/48 (2006.01)</b>	C O 8 G 18/48 O O 4
<b>C O 8 G 18/16 (2006.01)</b>	C O 8 G 18/48 O 9 1
<b>C O 8 G 65/332 (2006.01)</b>	C O 8 G 18/48 O 3 3
<b>C O 8 G 101/00 (2006.01)</b>	C O 8 G 18/00 L
請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-535417 (P2016-535417)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年8月12日 (2014.8.12)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2016-528366 (P2016-528366A)		A
(43) 公表日	平成28年9月15日 (2016.9.15)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/067266		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
(87) 国際公開番号	W02015/024820		イヒスハーフェン・アム・ライン カール
(87) 国際公開日	平成27年2月26日 (2015.2.26)		ーボッシュ・シュトラッセ 38
審査請求日	平成29年8月7日 (2017.8.7)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
(31) 優先権主張番号	13180963.4		38, 67056 Ludwigsha
(32) 優先日	平成25年8月20日 (2013.8.20)		f e n a m R h e i n , G e r m a
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 脂肪酸変性ポリエーテルポリオールをベースとする改善された硬質ポリウレタン及び硬質ポリイソシアヌレートフォーム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法であって、前記方法が、

- A) 少なくとも 1 種のポリイソシアネートと、
  - B) 少なくとも 1 種の脂肪酸変性ポリエーテルポリオールと、
  - C) 少なくとも 1 種のポリオールスターターとアルキレンオキシドとの反応により製造された少なくとも 1 種のポリエーテルポリオールと、
  - D) 場合により、成分 B) 及び成分 C) 以外の 1 種以上の他のポリオールと、成分 D) の重量質量と成分 B) 及び成分 C) の重量質量の合計との比が 0 ~ 1 の範囲であり、
  - E) 場合により、1 種以上の難燃剤と、
  - F) 1 種以上の発泡剤と、
  - G) 1 種以上の触媒と、
  - H) 場合により、他の助剤及び / 又は混合剤と、
- の反応を含み、

前記成分 B) が、2.5 ~ 8 の官能性を有し、少なくとも 1 種の

B 1) 15 質量% ~ 63 質量%の、2.5 ~ 8 の平均官能性を有する 1 種以上のポリオール又はポリアミンと、

B 2) 2 質量% ~ 30 質量%の 1 種以上の脂肪酸及び / 又は脂肪酸モノエステルと、

B 3) 35 質量% ~ 83 質量%の、2 個 ~ 4 個の炭素原子を有する 1 種以上のアルキレ

ンオキシドと、の反応生成物を含み、

全てが、合計 100 質量%となる成分 B 1) ~ B 3) の総質量に基づくと共に、前記反応生成物は、B 1) と B 2) の共存下に B 3) を供給してアルコキシル化を行う方法により得られたものであり、

成分 C) の前記少なくとも 1 種のポリオールが、2 又は 3 の OH 官能性を有する化合物から選択され、エチレンオキシドの重量質量が、成分 C) 中のアルキレンオキシドの総質量の 90 質量%以上を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

成分 C) において、芳香族アミンがスターターとして使用されない請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

成分 C) 中のアルキレンオキシドとしてエチレンオキシドのみ用いられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

成分 C) の前記少なくとも 1 種のスターターが、エチレングリコール及びグリセロールから選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

成分 D) が使用されない請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

成分 B 1) のポリオール又はポリアミンが、糖類、ペンタエリトリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、グリセロール、トリレンジアミン、エチレンジアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール及び水からなる群から選択される請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記成分 B 1) が、グリセロールとスクロースとの混合物を含む請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記成分 B 2) が、オレイン酸又はオレイン酸誘導体を含む請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

30

成分 B 3) の前記アルキレンオキシドがプロピレンオキシドである請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記成分 B) が 200 mg KOH / g ~ 700 mg KOH / g の OH 価を有する請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

成分 B) が、アミン系のアルコキシル化触媒を使用して製造される請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

成分 E) がトリス(2-クロロプロピル)リン酸塩(TCPP)である請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

成分 G) が、酢酸カリウムとビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルとの混合物である請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脂肪酸変性ポリエーテルポリオール、及び、アルキレンオキシドと、2 又は 3 の OH 官能性を有する少なくとも 1 種の化合物との反応によって製造されるポリエーテルポリオールを使用することにより、硬質ポリウレタン及びポリイソシアヌレートフォー

50

ムを製造する方法に関し、その中、エチレンオキシドの重量質量 (weight quantity) がアルキレンオキシドの総質量の 90 質量% 以上を含む。また、本発明は、それ故に得られる硬質フォーム、及び硬質又は可撓性の外層を有するサンドイッチ要素の製造にこれらを使用する方法に関する。さらに、本発明は下層のポリオール部品に関する。

【背景技術】

【0002】

硬質ポリウレタンフォームの製造は、公知であり、多くの特許及び公開文献に記載されている。典型的には、硬質ポリウレタンフォームは、発泡剤、触媒及び場合により助剤及び/又は混合剤の存在下で、有機ポリイソシアネートと、2個以上の反応性水素原子を有する1種以上の化合物と、特にアルキレンオキシドの重合からのポリエーテルポリオール又はジカルボン酸を有するアルコールの重縮合からのポリエステルポリオールとの反応により製造される。

10

【0003】

また、硬質ポリウレタンフォームの応用の重要な分野は、合成要素である。また、特に金属の外層及びイソシアネートをベースとするフォーム（通常にポリウレタン (PUR) 又はポリイソシアヌレート (PIR) フォーム）のコアを形成する合成要素は、サンドイッチ要素として周知であり、現在は連続ダブルベルト装置で大量に製造されている。蓄冷断熱用サンドイッチ要素に加えて、着色された外層を有する要素は、様々な建物の外部装飾にとってますます重要になっている。ここで、使用された外層は、ステンレス鋼、銅又はアルミニウム、及び塗装鋼を含む。

20

【0004】

外層への接着性が良好で断熱を確保できる安定な構造を製造できるようにするために、硬質ポリウレタンフォームは均一に、且つ隙間のないように空洞が充填されることが重要である。フォームの欠陥の発生を避けるために、発泡性反応混合物が断熱された空洞に導入される時間は、短くなければならない。典型的には、低圧機、又は好ましくは高圧機は、このような論文により使用されて発泡成形する。

【0005】

好適な硬質ポリウレタンフォームは、既知の方法により、発泡剤、触媒及び場合により助剤及び/又は混合剤の存在下で、有機ポリイソシアネートと、2個以上の反応性水素原子を有する1種以上の化合物との反応により得られる。通常、2個以上のイソシアネートに対する反応性水素原子を有するような硬質ポリウレタンフォームの製造に使用された化合物は、ポリエーテルアルコール及び/又はポリエステルアルコールである。

30

【0006】

それらの高反応性の原因で、一般的に、硬質フォームポリオールは、反応性の第1級OH基がない。圧倒的に先行技術に使用された硬質フォームポリオールは、プロピレンオキシドをベースとするポリエーテルオールであり、このタイプのポリオールが硬質フォーム系の反応性の優れた制御を提供する。これは、例えば J. M. Buist 及び H. Gudgeon により、ポリウレタン技術の進展 MacLaren and Sons Ltd, London, 1968年の頁190に、明確に指摘されている。

【0007】

場合により、典型的な高官能性のプロポキシル化の、400 mg KOH / g を超えるOH価を有する硬質フォームポリオールは、先行技術の硬質フォーム系において、少量の3以下の低官能性を有するより長い鎖長のポリオールと混合される。しかしながら、一般的には、これらの低官能性のポリオールの混合は、発泡成形反応の期間中に硬化度を低減する欠点を引き起こす。

40

【0008】

硬質フォーム系に末端第1級OH基を有するエトキシル化ポリエーテルポリオールが多めに使用される時に、一般的に、該系のこの成分の改善された反応性は、触媒比率の大幅な減少を必要とし、繊維化時間を同一のように維持する。しかしながら、触媒の量の減少は、ポリウレタンフォームの著しくより悪い硬化性をもたらす。しかし、典型的に使用さ

50

れる硬質フォーム触媒が高い安全性リスクをもたらすので、硬質ポリウレタンフォーム系にそれらの使用レベルの減少は所望である。

【 0 0 0 9 】

一般的に、悪いフォーム硬化に加えて、プロピレンオキシドをベースとする従来の硬質フォームポリオールと共に、エチレンオキシドをベースとするポリエーテルオールの大量の使用は、2種のポリオールの間の極性の不一致が原因で該系の成分の貯蔵安定性に問題を引き起こす。従って、通常、独立気泡の硬質フォーム系において、比較的大量のエチレンオキシドを含むポリエーテルポリオールの使用は回避される。

【 0 0 1 0 】

D E - A 1 9 7 2 3 1 9 3 は、減少された熱伝導性を有する硬質フォームを開示する。使用されたポリオールの一部は、粘性に関して有益であると記載される内部エチレンオキシドブロックを有する。

10

【 0 0 1 1 】

E P - A 4 6 3 4 9 3 は、フローラルフォームプラグアプリケーションとして使用される水発泡硬質フォームを開示する。同様に、使用されたポリオールは、エチレンオキシドを含む内部ブロックを含む。

【 0 0 1 2 】

D E - A 3 6 2 7 2 3 6 は、エチレンオキシドを含むポリエーテルを含む親水性硬質フォームを開示する。該フォームは、連続気泡に関し、単にフローラルフォームとして使用される。

20

【 0 0 1 3 】

E P - A 0 9 6 8 2 4 0 は、ポリウレタン又はウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを開示し、発泡剤の溶解性を改善するために、該系の成分が少量の2種以上のポリオキシエチレンポリエーテルモノオールを含む。

【 0 0 1 4 】

D E A - 2 6 0 7 3 8 0 は、高比率のC F C s を使用して製造されたポリイソシアヌレートフォームを開示する。また、使用されたポリエーテルオールは、50%以下のエチレンオキシドを含む可能性がある。

【 0 0 1 5 】

W O 9 8 / 2 1 2 5 6 及びW O 9 8 / 2 1 2 6 0 は、屈曲作業により可撓性フォームの特性を付ける低剛性の硬質フォームを開示する。また、開示した方法は、少量のエチレンオキシド部分を有するポリオールを使用した。

30

【 0 0 1 6 】

E P \_\_ A 1 2 9 3 5 2 4 は、エチレンオキシドに富むポリエーテルポリオールの高い割合からなる反応遅延性硬質フォームを製造するためのポリオール混合物を開示する。しかしながら、これらの系により製造されたフォームの硬化度は不十分である。

【 0 0 1 7 】

利用できる従来技術は、末端OH基を有するエチレンオキシド豊かなポリエーテルオールを使用して、良好な硬化に加える少量の触媒で、高品質、特に非脆性の硬質フォームを製造する方法を提供するものではない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 8 】

【特許文献1】D E - A 1 9 7 2 3 1 9 3

【特許文献2】E P - A 4 6 3 4 9 3

【特許文献3】D E - A 3 6 2 7 2 3 6

【特許文献4】E P - A 0 9 6 8 2 4 0

【特許文献5】D E A - 2 6 0 7 3 8 0

【特許文献6】W O 9 8 / 2 1 2 5 6

【特許文献7】W O 9 8 / 2 1 2 6 0

50

【特許文献 8】E P \_\_ A 1 2 9 3 5 2 4

【非特許文献】

【0 0 1 9】

【非特許文献 1】J. M. B u i s t 及び H. G u d g e o n により、ポリウレタン技術の進展 Mac l a r e n a n d S o n s L t d , L o n d o n , 1 9 6 8 年 頁 1 9 0

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 2 0】

したがって、本発明の目的は、反応に必要である触媒の量を減少させるが、良好なフォーム硬化を示し、且つ、低脆性の独立気泡硬質フォームを生成する硬質ポリウレタンフォーム系を開発することである。さらに、該開発された硬質ポリウレタンフォーム系は、貯蔵安定性、低粘度及び十分に長いクリーム時間 (cream time) を有する相安定のポリオール成分をベースとすべきである。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 2 1】

我々は、この目的が硬質ポリウレタンフォーム又は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法により達成されることを見出した。前記方法が、

A) 少なくとも 1 種のポリイソシアネートと、

B) 少なくとも 1 種の脂肪酸変性ポリエーテルポリオールと、

20

C) 少なくとも 1 種のポリオールスターター (starter) とアルキレンオキシドとの反応により製造された少なくとも 1 種のポリエーテルポリオールと、

D) 場合により、成分 B) 及び成分 C) 以外の 1 種以上の他のポリオールと、成分 D) の重量質量と成分 B) 及び成分 C) の重量質量の合計との比が 0 ~ 1 の範囲であり、

E) 場合により、1 種以上の難燃剤と、

F) 1 種以上の発泡剤と、

G) 1 種以上の触媒と、

H) 場合により、他の助剤及び / 又は混合剤と、の反応を含み、

成分 C) の前記少なくとも 1 種のポリオールが、2 又は 3 の OH 官能性を有する化合物から選択され、エチレンオキシドの重量質量が、成分 C) 中のアルキレンオキシドの総質量の 90 質量 % 以上を含む。

30

【発明を実施するための形態】

【0 0 2 2】

成分 A

本発明のためのポリイソシアネートは、1 分子当たり 2 個以上の反応性イソシアネート基を含む、換言すれば、2 以上の官能性を有する有機化合物である。使用されたポリイソシアネート又は 2 種以上のポリイソシアネートの混合物は、単一官能性がなく、使用された成分 A) の平均官能性が 2 以上である。

【0 0 2 3】

有用なポリイソシアネート A) は、公知の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族及び好ましくは芳香族の多官能基 (polyfunctional) イソシアネートを含む。このタイプの多官能基イソシアネートは、公知であり、又は公知の方法により得られる。また、より特に、多官能基イソシアネートは、混合物として使用され、この場合には成分 A) が様々な多官能基イソシアネートを含む。ポリイソシアネートとして有用な多官能基イソシアネートにおいて、1 分子当たりイソシアネート基の数量は 2 (その故に、当該の多官能基イソシアネートは、以下「ジイソシアネート」に関する) 以上である。

40

【0 0 2 4】

特に以下は具体的に記載される：アルキレン基において 4 個 ~ 12 個炭素原子を有するアルキレンジイソシアネート、例えば、1, 12 - ドデカンジイソシアネート、2 - エチルテトラメチレン 1, 4 - ジイソシアネート、2 - メチルペンタメチレン 1, 5 - ジイソ

50

シアネート、テトラメチレン 1, 4 - ジイソシアネート、及び好ましくはヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネートである；脂環式のジイソシアネート、例えば、シクロヘキサン 1, 3 - 及び 1, 4 - ジイソシアネート及びこれらの異性体の任意の所望の混合物、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (IPDI)、2, 4 - 及び 2, 6 - ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート及び当該の異性体の混合物、4, 4' - 、2, 2' - 及び 2, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び当該の異性体の混合物、並びに、好ましくは芳香族のポリイソシアネート、例えば、2, 4 - 及び 2, 6 - トリレンジイソシアネート及び当該の異性体の混合物、4, 4' - 、2, 4' - 及び 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート及び当該の異性体の混合物、4, 4' - 及び 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートとの混合物、4, 4' - 、2, 4' - 及び 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (粗MDI) との混合物、及び粗MDIとトリレンジイソシアネートとの混合物である。

10

#### 【0025】

特に好適であるのは、2, 2' - 、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート (NDI)、2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - トリレンジイソシアネート (TDI)、3, 3' - ジメチル - ビフェニルジイソシアネート、1, 2 - ジフェニルエタンジイソシアネート及び / 又は p - フェニレンジイソシアネート (PPDI)、トリ - 、テトラ - 、ペンタ - 、ヘキサ - 、ヘプタ - 及び / 又はオクタメチレンジイソシアネート、2 - メチルペンタメチレン 1, 5 - ジイソシアネート、2 - エチルブチレン 1, 4 - ジイソシアネート、ペンタメチレン 1, 5 - ジイソシアネート、ブチレン 1, 4 - ジイソシアネート、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1, 4 - 及び / 又は 1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (HMDI)、1, 4 - シクロヘキサジイソシアネート、1 - メチル - 2, 4 - 及び / 又は - 2, 6 - シクロヘキサジイソシアネート、並びに、4, 4' - 、2, 4' - 及び 2, 2' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

20

#### 【0026】

また、よく使用されるものは、変性ポリイソシアネートからなり、換言すれば、有機ポリイソシアネートの化学変換により得られ且つ 1 分子当たり 2 個以上の反応性イソシアネート基を有する生成物である。エステル、尿素、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、イソシアヌレート、ウレトジオン、カルバメート及び / 又はウレタン基を含むポリイソシアネートは、特に記載される。

30

#### 【0027】

下記の実施態様は、成分 A) のポリイソシアネートとして特に好ましい：

i) トリレンジイソシアネート (TDI)、特に 2, 4 - TDI 若しくは 2, 6 - TDI、又は 2, 4 - と 2, 6 - TDI との混合物をベースとする多官能基イソシアネートである；

ii) ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、特に 2, 2' - MDI、2, 4' - MDI 若しくは 4, 4' - 、又は MDI ポリフェニルポリメチレンイソシアネートとしても公知であるオリゴマー MDI、又は前記ジフェニルメタンジイソシアネートの 2 種又は 3 種の混合物、又は MDI の製造中に得られる粗 MDI、又は MDI の少なくとも 1 種のオリゴマーと少なくとも 1 種の前記の低分子量の MDI 誘導体との混合物である；

40

iii) 少なくとも 1 種の実施態様 i) による芳香族イソシアネートと、少なくとも 1 種の実施態様 ii) による芳香族イソシアネートとの混合物である。

#### 【0028】

高分子ジフェニルメタンジイソシアネートは、ポリイソシアネートとして特に好ましい。高分子ジフェニルメタンジイソシアネート (以下「高分子 MDI」と称される) は、二核 MDI と、高分子縮合生成物と、従ってジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) の誘導体との混合物である。また、好ましくは、ポリイソシアネートは、単量体芳香族ジ

50

イソシアネートと高分子MDIの混合物から生成されてもよい。

【0029】

二核MDIに加えて、高分子MDIは、2以上、特に3又は4又は5の官能性を有するMDIの1種以上の多核縮合(polynuclear condensation)生成物を含む。高分子MDIは、公知であり、ポリフェニルポリメチレンイソシアネート、又はオリゴマーMDIと称される。典型的に、高分子MDIは、異なる官能性のMDIベースのイソシアネートの混合物から生成される。典型的に、高分子MDIは、単量体MDIとの混合に使用される。

【0030】

高分子MDIを含むポリイソシアネートの(平均)官能性は、2.2~5、特に2.3~4、特に2.4~3.5の範囲で変化し得る。MDI製造時の中間体として得られる粗MDIは、より特に、異なる官能性を有するMDIベースのイソシアネートの混合物のようなものである。

【0031】

多官能基イソシアネート、又は2種以上のMDIをベースとする多官能基イソシアネートは、公知であり、例えばBASFポリウレタンGmbHによりLupranat(登録商標)の商品名で販売されている。

【0032】

好ましくは、成分A)の官能性は、2以上、特に2.2以上、より好ましくは2.4以上である。好ましくは、成分A)の官能性は、2.2~4、より好ましくは2.4~3である。

【0033】

好ましくは、成分A)のイソシアネート基の含有量は、5mmol/g~10mmol/g、特に6mmol/g~9mmol/g、より好ましくは7mmol/g~8.5mmol/gである。当業者は、mmol/gを用いるイソシアネート基の含有量と、g/当量を用いるいわゆる当量重量(equivalence weight)との相互関係を知っている。mmol/gを用いるイソシアネート基の含有量は、ASTM D-5155-96 Aにより、質量%の含有量から得られる。

【0034】

特に好ましい実施態様において、成分A)は、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-ジイソシアネート及びオリゴマージフェニルメタンジイソシアネートから選択された少なくとも1種の多官能基イソシアネートからなる。この好ましい実施態様において、より好ましくは、成分A)は、オリゴマージフェニルメタンジイソシアネートを含み、少なくとも2.4の官能性を有する。

【0035】

使用された成分A)の粘度(25℃で、DIN 53018)は、広範囲に変化し得る。好ましくは、成分A)の粘度は、100mPa·s~3000mPa·sの範囲、より好ましくは200mPa·s~2500mPa·sの範囲である。

【0036】

成分B

本発明に従って、成分Bは、1種以上の脂肪酸変性ポリエーテルポリオールからなる。本発明のための脂肪酸変性ポリエーテルポリオールは、少なくとも1種のアルキレンオキシドを有する開始分子(starter molecule)と、少なくとも1種の脂肪酸及び/又は少なくとも1種の脂肪酸誘導体との反応産物である。このタイプのポリオールは、当業者に公知である。

【0037】

一実施態様において、成分Bは、

B1) 15質量%~63質量%、特に20質量%~55質量%の、2.5~8の平均官能性を有する1種以上のポリオール又はポリアミンと、

B2) 2質量%~30質量%、特に5質量%~25質量%の1種以上の脂肪酸及び/又

10

20

30

40

50

は脂肪酸モノエステル及び／又は植物油と、

B 3 ) 3 5 質量 % ~ 8 3 質量 %、特に 4 0 質量 % ~ 7 5 質量 % の、2 個 ~ 4 個の炭素原子を有する 1 種以上のアルキレンオキシドと、の反応生成物であり、

全てが合計 1 0 0 質量 % となる成分 B 1 ) ~ B 3 ) の総質量に基づく。

【 0 0 3 8 】

好ましくは、成分 B 1 ) のポリオール、ポリアミン及びポリオール及び／又はポリアミンの混合物は、3 ~ 6、より好ましくは 3 . 5 ~ 5 . 5 の平均官能性を有する。

【 0 0 3 9 】

成分 B 1 ) の好ましいポリオール又はポリアミンは、ソルビトール、グルコース、スクロース、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセロール、トリレンジアミン、エチレンジアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール及び水からなる群から選択される。特に好ましくは、ソルビトール、グルコース、スクロース、グリセロール、水、エチレングリコール及びこれらの混合物であり、より好ましくは、スクロース、グリセロール、水及びジエチレングリコールである。

【 0 0 4 0 】

1 つの有利な実施態様において、成分 B 1 ) は、グリセロールとスクロースとの混合物を含む。

【 0 0 4 1 】

さらに、成分 B 1 ) ~ B 3 ) の総質量中の成分 B 1 ) の割合は、より好ましくは 1 5 質量 % ~ 6 3 質量 % の範囲、特に 2 0 質量 % ~ 5 5 質量 % の範囲、最も好ましくは 2 3 質量 % ~ 3 0 質量 % の範囲である。

【 0 0 4 2 】

一般的に、成分 B 2 ) は、1 種以上の脂肪酸、1 種以上の脂肪酸モノエステル及び 1 種以上の植物油からなる。好ましくは、ポリヒドロキシ脂肪酸、リシノール酸、ヒドロキシル変性オイル、ヒドロキシル変性脂肪酸、並びに、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、パクセン酸、ペトロセリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、 - 及び - リノレン酸、ステアリドン酸、ステアリン酸、アラキドン酸、ティムノドン酸 (timnodonic acid)、クルパノドン酸、及びセルボン酸 (cervonic acid) をベースとする脂肪エステルからなる群から選択された脂肪酸又は脂肪酸モノエステルの使用である。好ましい脂肪酸モノエステルは、メチルエステル、特にオレイン酸メチル (methyl oleate) である。

【 0 0 4 3 】

本発明の 1 つの好ましい実施態様において、脂肪酸又は脂肪酸モノエステル B 2 ) は、脂肪酸メチルエステル、バイオディーゼル、又は純粋な脂肪酸の形態で使用される。特に好ましくはバイオディーゼル及び純粋な脂肪酸であり、より好ましくは純粋な脂肪酸であり、好ましくはオレイン酸及びステアリン酸であり、特にオレイン酸である。

【 0 0 4 4 】

本発明の他の好ましい実施態様において、脂肪酸又は脂肪酸モノエステル B 2 ) は、オレイン酸、ステアリン酸、又はこれらの誘導体であり、好ましくはオレイン酸、オレイン酸メチル、ステアリン酸及びステアリン酸メチル (methyl stearate) である。一般的に、脂肪酸又は脂肪酸モノエステルは、ポリウレタンフォームの製造中の発泡剤の溶解度の向上に用いる。

【 0 0 4 5 】

成分 B 1 ) ~ B 3 ) の総質量中の成分 B 2 ) の割合は、特に好ましくは 2 質量 % ~ 2 5 質量 % の範囲、特に 5 質量 % ~ 2 0 質量 %、より特に 8 質量 % ~ 1 7 質量 %、特に 1 0 質量 % ~ 1 5 質量 % である。

【 0 0 4 6 】

特に、成分 B 2 ) の上述した好ましい実施態様は、生成するポリオール成分 B ) ~ H ) に低粘度を提供する。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50



好適な 2 個 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレンオキシド B 3 ) の例としては、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、並びに、好ましくはエチレンオキシド、1, 2 - プロピレンオキシドである。該アルキレンオキシドは、単独に、交互に連続的に、又は混合物として使用される。好ましいアルキレンオキシドはプロピレンオキシド及びチレンオキシドであり、特に好ましくは 35 質量% 以上のプロピレンオキシドを含むプロピレンオキシドとチレンオキシドとの混合物であり、最も好ましくは純粋なプロピレンオキシドである。

【0048】

好ましくは、成分 B ) を得る反応は、アルコキシル化触媒の存在下で行われる。1 つの好ましい実施態様において、使用されたアルコキシル化触媒は、アミン、特に N, N - ジメチルエタノールアミン、又はイミダゾールである。特に好ましくはイミダゾールである。

10

【0049】

一般的に、成分 B ) の合計の総質量中のアルキレンオキシドの割合は、35 質量% ~ 83 質量% の範囲、好ましくは 40 質量% ~ 75 質量% の範囲、より好ましくは 50 質量% ~ 65 質量% の範囲である。

【0050】

好ましくは、成分 B ) の一部として本発明に従って使用される脂肪酸変性ポリエーテルポリオールは、200 mg KOH / g ~ 700 mg KOH / g の範囲、特に 300 mg KOH / g ~ 600 mg KOH / g、より好ましくは 350 mg KOH / g ~ 500 mg KOH / g、最も好ましくは 380 mg KOH / g ~ 460 mg KOH / g の OH 価を有する。

20

【0051】

本発明に従って使用される脂肪酸変性ポリエーテルポリオールの平均官能性は、一般的には 2.5 ~ 8 の範囲、好ましくは 3 ~ 6 の範囲、より好ましくは 3.5 ~ 5.5 の範囲、特に 4 ~ 5 の範囲である。

【0052】

本発明に従って使用される脂肪酸変性ポリエーテルポリオールの粘度は、一般的には 10000 mPa · s 未満、好ましくは 7000 mPa · s 未満、より好ましくは 5000 mPa · s 未満、特に 4500 mPa · s 未満である、全てが DIN 53018 により 25 で測定される。

30

【0053】

一般的に、本発明に従って使用される脂肪酸変性ポリエーテルポリオール B ) の割合は、成分 B ) ~ H ) の総質量に基づいて、20 質量% を超え、好ましくは 30 質量% を超え、より好ましくは 40 質量% を超え、最も好ましくは 45 質量% を超える。

【0054】

一般的に、本発明の脂肪酸変性ポリエーテルポリオール B ) の割合は、成分 B ) ~ H ) の総質量に基づいて、90 質量% 未満、好ましくは 80 質量% 未満、より好ましくは 70 質量% 未満、最も好ましくは 65 質量% 未満である。

40

【0055】

成分 C

本発明に従って、成分 C ) は、少なくとも 1 種のポリオールスターターとアルキレンオキシドとの反応により調製された少なくとも 1 種のポリエーテルポリオールであり、成分 C ) の少なくとも 1 種のポリオールが、2 又は 3 の OH 官能性、及び成分 C ) 中のアルキレンオキシドの総質量の 90 質量% 以上を含むエチレンオキシドの重量質量を有する化合物から選択される。

【0056】

好ましくは、エチレンオキシドの重量質量は、成分 C ) 中のアルキレンオキシドの総質量の 92 質量% 以上、特に 94 質量% 以上、より好ましくは 96 質量% 以上、最も好まし

50

くは98質量%以上を含む。特に好ましくは、本発明に使用されるポリエーテルポリオールC)の調製のためにアルキレンオキシドとするエチレンオキシドを専用し、換言すれば、この実施態様において成分C)中のアルキレンオキシドの総質量の一部とするエチレンオキシドの重量質量が100質量%である。

【0057】

ポリエーテルポリオールは、脂肪酸基ではなく反応性ヒドロキシル基との少なくとも1種のエーテルリンケージプラス(linkage plus)を有する化合物であることが、脂肪酸変性ポリエーテルポリオールと異なる。

【0058】

本発明に従って使用されるポリエーテルポリオールC)は、アルコキシル化触媒(以下、触媒と称される)の存在下の既知の方法により得られる。

10

【0059】

特に、好適な触媒は、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム、又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若しくはカリウムイソプロポキシドである。また、好適な触媒は、アミン系アルコキシル化触媒、特にジメチルエタノールアミン(DMEOA)、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、並びに、これらの混合物を含む。

【0060】

好ましいアルコキシル化触媒は、KOH及びアミン系アルコキシル化触媒である。KOHがアルコキシル化触媒として使用されるとき、ポリエーテルがまず中和されなければならない、且つ、生成するカリウム塩が分離されなければならないので、アミン系アルコキシル化触媒の使用は特に好ましい。好ましいアミン系アルコキシル化触媒は、ジメチルエタノールアミン(DMEOA)、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、並びに、これらの混合物、特に好ましくはイミダゾールからなる群から選択される。

20

【0061】

好ましくは、成分C)において、芳香族アミンがスターターとして使用されない。特に好ましい成分C)のスターターは、任意のアミノ基を含まない。2又は3のOH官能性を有する特に好ましい化合物は、エチレングリコール及びグリセロール、特にグリセロールである。

【0062】

成分C)のポリエーテルポリオールのOH価は、好ましくは1500mg KOH/g ~ 150mg KOH/gの範囲、より好ましくは1200mg KOH/g ~ 200mg KOH/gの範囲、特に900mg KOH/g ~ 300mg KOH/gの範囲、最も好ましくは700mg KOH/g ~ 400mg KOH/gの範囲である。

30

【0063】

成分C)の割合は、成分B)~H)の総質量に基づいて、一般的には1質量%~60質量%、好ましくは2質量%~45質量%、より好ましくは5質量%~35質量%である。

【0064】

成分D)

本発明に従って、任意の成分D)は、成分B)及びC)以外の1種以上の他のポリオールを含む。特に、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、ポリオールD)として有用である。本発明に従って、成分D)の重量質量と成分B)及びC)の重量質量の合計との比は、0~1の範囲である。

40

【0065】

好ましくは、成分D)の重量質量と成分B)及びC)の重量質量の合計との比は、0~0.8、特に0~0.7、より特に0~0.5、特に0~0.4、さらにより好ましくは0~0.3、特に0~0.2、最も好ましくは0~0.1である。1つの好ましい実施態様は、成分D)を使用しない。特に、上述の実施態様に従って、ポリウレタンフォームの硬化性を損なわず、使用された触媒の量が減少されることは確保される。同時に、当該ポリオール成分は貯蔵安定である。

50

## 【0066】

好適なポリエーテルポリオールは、例えば、2個～12個炭素原子を有する有機ジカルボン酸、好ましくは芳香族のもの、又は芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との混合物、並びに、2個～12個炭素原子、好ましくは2個～6個炭素原子を有する多価アルコール、好ましくはジオールから得られる。

## 【0067】

可能なジカルボン酸は、特に、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、セバシン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸である。同様に、これらのジカルボン酸の誘導体、例えばジメチルテレフタル酸を使用することは可能である。また、遊離のジカルボン酸の代わりに、当該ジカルボン酸誘導体、例えば1個～4個炭素原子を有するアルコールのジカルボン酸エステル、又は無水ジカルボン酸を使用することも可能である。芳香族ジカルボン酸において、好ましくはフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸を混合物として又は単独で使用するものである。脂肪族ジカルボン酸において、好ましくは、例えば20質量部～35質量部：35質量部～50質量部：20質量部～32質量部の比のコハク酸とグルタル酸とアジピン酸とのジカルボン酸混合物、特にアジピン酸を使用することである。二価アルコール及び多価アルコール、特にジオールの例としては、エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-又は1,3-プロパンジオール、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、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリールである。好ましくは、エタンジオール、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-ヘキサジオール及び少なくとも2種の上記のジオールの混合物、特に1,4-ブタンジオールと、1,5-ペンタンジオールと、1,6-ヘキサジオールとの混合物を使用することである。また、ラクトンから由来するポリエステルポリオール、例えば - カプロラクトン、又はヒドロキシカルボン酸、例えば - ヒドロキシカプロン酸の使用も可能である。

## 【0068】

成分Dの他のポリエステルポリオールを調製するために、バイオ出発物質及び/又はこれらの誘導体も好適であり、例えば、ヒマシ油、ポリヒドロキシ脂肪酸、リシノール酸、ヒドロキシル変性オイル、ブドウ種油、ブラッククミン油、カボチャカーネル油、ルリジサ種油、大豆油、小麦胚芽油、菜種油、ヒマワリ種油、ピーナッツ油、杏仁油、ピスタチオ油、アーモンド油、オリーブ油、マカダミアナッツ油、アボカド油、沙棘油、ゴマ油、大麻油、ヘイズルナッツ油、プリムラ油、ノバラ油、サフラワー油、クルミ油、脂肪酸、ヒドロキシル変性脂肪酸、並びに、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、バクセン酸、ペトロセリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、及び - リノレン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、ティムノドン酸、クルパノドン酸、及びセルボン酸をベースとする脂肪酸エステルである。

## 【0069】

1つの特に好ましい実施態様は、成分D)に関する任意のポリエステルポリオールを使用しなく、換言すれば、成分D)が使用される場合にはポリエーテルポリオールは好ましく成分D)とする。

## 【0070】

したがって、成分D)も、1種以上のポリエーテルポリオールを、追加的に又は好ましくは選択的に使用してもよい。好適なポリエーテルオールD)は、既知の方法により、例えば2個～8個、好ましくは2個～6個の反応性水素原子を含む少なくとも1種の開始分子の使用で、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム、又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若しくはカリウムイソプロポキシド、又はアミン系アルコキシル化触媒、例えばジメチルエタノールアミン(DMEA)、イミダゾール及び/又はイミダゾール誘導体を使用して、2個～4個の炭素原子を有する1種以上のアルキレンオキシドの

アニオン重合により、又はルイス酸、例えば五塩化アンチモン、三フッ化ホウ素エーテル又は漂白土を使用してカチオン重合により調製される。

【 0 0 7 1 】

好適なアルキレンオキシドの例として、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、並びに、好ましくはエチレンオキシド及び1, 2 - プロピレンオキシドである。該アルキレンオキシドは、単独に、交互に連続的に、又は混合物として使用される。好ましいアルキレンオキシドはプロピレンオキシド及びエチレンオキシドであるが、プロピレンオキシドが特に好ましい。

【 0 0 7 2 】

可能な開始分子の例は、水、有機ジカルボン酸、例えばコハク酸、アジピン酸、フタル酸及びテレフタル酸、芳香族及び脂肪族の場合により、N - モノアルキル - 、N, N - ジアルキル - 及びN, N' - ジアルキル - 置換ジアミン（アルキルラジカルに1個～4個の炭素原子を有する）、例えば、場合により、モノアルキル - 及びジアルキル - 置換エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraアミン、1, 3 - プロピレンジアミン、1, 3 - 又は1, 4 - ブチレンジアミン、1, 2 - 、1, 3 - 、1, 4 - 、1, 5 - 及び1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、2, 4 - 及び2, 6 - トリレン - ジアミン、並びに、4, 4' - 、2, 4' - 及び/又は2, 2' - ジアミノジフェニルメタンを含む。特に好ましくは、挙げられたジ第1級アミン、例えばエチレンジアミンである。

【 0 0 7 3 】

他の可能な開始分子は、アルカノールアミン、例えばエタノールアミン、N - メチル - エタノールアミン及び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 - ジエタノールアミン及び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、並びに、アンモニアである。

【 0 0 7 4 】

好ましくは、二価アルコール又は多価アルコール、例えばエタンジオール、1, 2 - 及び1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール（DEG）、ジプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、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、ソルビトール及びスクロースの使用である。

【 0 0 7 5 】

使用される場合、成分D)のポリエーテルポリオールのOH価は、好ましくは1500 mg KOH / g ~ 1000 mg KOH / gの範囲、より好ましくは1200 mg KOH / g ~ 1500 mg KOH / gの範囲、特に900 mg KOH / g ~ 2000 mg KOH / gの範囲、最も好ましくは700 mg KOH / g ~ 2000 mg KOH / gである。

【 0 0 7 6 】

成分D)の割合は、成分B) ~ H)の合計に基づいて、一般的には0質量% ~ 35質量%の範囲、好ましくは0質量% ~ 25質量%の範囲、より好ましくは0質量% ~ 15質量%の範囲である。より特に好ましくは、任意の他のポリオールを完全に使用しないことである。すなわち、最も好ましくは、成分D)に属するポリオール成分の割合は0質量%である。

【 0 0 7 7 】

成分E

難燃剤E)として、一般的に、従来技術から既知の難燃剤の使用が可能である。好適な難燃剤は、例えば、臭素化エステル、臭素化エーテル（1xol）又は臭素化アルコール、例えばジブromoネオペンチルアルコール、トリブromoネオペンチルアルコール及びPHT-4 - ジオール、並びに塩素化リン酸塩、例えばトリス（2 - クロロエチル）リン酸塩、トリス（2 - クロロプロピル）リン酸塩（TCPP）、トリス（1, 3 - ジクロロプロピル）リン酸塩、トリクレジルリン酸塩、トリス（2, 3 - ジブromoプロピル）リン酸塩、テトラキス（2 - クロロエチル）エチレンニリン酸塩、ジメチルメタンリン酸塩、ジエ

10

20

30

40

50

チルジエタノールアミノメチルリン酸塩、並びに市販のハロゲン含有の難燃ポリオールである。他のリン酸塩又はホスホン酸塩として、液体難燃剤としてジエチルエタンホスホン酸塩 (DEEP)、トリエチルリン酸塩 (TEP)、ジメチルプロピルホスホン酸塩 (DMPP) 又はジフェニルクレジルリン酸塩 (DPK) の使用は可能である。

【0078】

上述した難燃剤のほかに、また、硬質ポリウレタンフォームの難燃性をもたらすために、無機又は有機の難燃剤、例えば赤リン、赤リン含有の調合剤、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及び硫酸カルシウム、膨張性黒鉛、又はシアヌル酸誘導体、例えばメラミン、又は少なくとも2種の難燃剤の混合物、例えばポリリン酸アンモニウムとメラミンと場合によりトウモロコシ澱粉との混合物、若しくはポリリン酸アンモニウムと、メラミンと、膨張性黒鉛と、場合により芳香族ポリエステルの使用も可能である。

10

【0079】

好ましい難燃剤は、イソシアネート反応性基がない。好ましくは、該難燃剤は室温で液体である。好ましくは、TCP P、DEEP、TEP、DMPP及びDPKであり、特にTCP Pである。

【0080】

一般的に、難燃剤E)の割合は0質量%~30質量%の範囲である。好ましくは、成分E)は、成分B)~H)の総量に基づいて、1質量%以上、より好ましくは5質量%以上の割合で使用される。他方で、好ましくは、成分E)は、成分B)~H)の合計に基づいて、20質量%以下、より好ましくは15質量%以下の割合で使用される。

20

【0081】

成分F)

好ましくは、硬質ポリウレタンフォームの製造に使用される発泡剤F)は、水、蟻酸及びこれらの混合物を含む。これらは、イソシアネート基と反応して、二酸化炭素を生成し、蟻酸の場合には二酸化炭素及び一酸化炭素を生成する。これらの発泡剤がイソシアネート基との反応によりガスを放出するので、これらは化学的発泡剤と称される。さらに、物理的発泡剤、例えば低沸点の炭化水素が使用される。特に好適は、大気圧下で、ポリイソシアネートA)に対して不活性であり、100 未満、好ましくは50 未満の沸点を有する液体であり、これでこれらは発熱的重付加反応の条件下で蒸発する。好ましく使用されるこのような液体の例は、アルカン、例えばヘプタン、ヘキサン、n - ペンタン及びイソペンタン、好ましくはn - ペンタンとイソペンタンとの工業的混合物、n - ブタン及びイソブタン及びプロパン、シクロアルカン、例えばシクロペンタン及びノ又はシクロヘキサン、エーテル、例えばフラン、ジメチルエーテル及びジエチルエーテル、ケトン、例えばアセトン及びメチルエチルケトン、アルキルカルボン酸塩、例えば蟻酸メチル、蔞酸ジメチル及び酢酸エチル、並びに、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、ジクロロモノフッ化メタン、ジフッ化メタン、トリフッ化メタン、ジフッ化エタン、テトラフッ化エタン、クロロジフッ化エタン、1, 1 - ジクロロ - 2, 2, 2 - トリフッ化エタン、2, 2 - ジクロロ - 2 - フッ化エタン及びヘプタフッ化プロパンである。互いに及びノ又は置換又は非置換炭化水素を有するこれらの低沸点液体の混合物の使用も可能である。また、有機カルボン酸、例えば蟻酸、酢酸、蔞酸、リシノール酸及びカルボキシル基を含む化合物も好適である。

30

40

【0082】

好ましくは、水、蟻酸と水との混合物又は蟻酸を発泡剤として使用し、蟻酸と水との混合物又は水は特に好ましい発泡剤である。好ましくは、任意のハロゲン化炭化水素を発泡剤として使用しない。好ましくは、ペンタン異性体、特にn - ペンタン及びノ又はシクロペンタン、又はペンタン異性体の混合物は、物理的発泡剤として使用される。

【0083】

特に好ましくは、成分F)の発泡剤は、水、蟻酸及びペンタンからなる群から、特に水及びペンタンからなる群から選択される。成分F)とする使用において、最も好ましくは

50

、水とペンタンとの混合物である。

【0084】

発泡剤は、ポリオール成分（換言すれば、B + C + D + E + F + G + H）に完全に若しくは部分的に溶解され、又は、ポリオール成分を泡立てる直前にスタティックミキサにより導入される。通例は、水、蟻酸と水との混合物又は蟻酸がポリオール成分に完全に又は部分的に溶解されることである。物理的発泡剤（例えば、ペンタン）及び任意の他の化学的発泡剤は、オンラインで、換言すれば、硬質フォームを製造する直前に、導入される。

【0085】

ポリオール成分は、ペンタンと、場合により一部の化学的発泡剤と、及び全部又は一部の触媒と、原位置で混合される。助剤、混合剤及び難燃剤は、既にポリオール混合物に含まれる。

10

【0086】

水、蟻酸又は蟻酸と水との混合物が発泡剤として使用されるとき、好ましくは、成分B）に基づいて0.2質量%～10質量%の量でポリオール成分（B + C + D + E + F + G + H）に添加される。水、蟻酸又は蟻酸と水との混合物の添加は、上述の他の発泡剤の使用と組み合わせて行うことができる。好ましくは、水又は蟻酸と水との混合物は、ペンタンと組み合わせる。

【0087】

使用された発泡剤又は発泡剤混合物の量は、成分B）～H）の総量に基づいて、1質量%～35質量%の範囲、好ましくは1質量%～25質量%の範囲、より好ましくは1.5

20

【0088】

成分G

硬質ポリウレタンフォームの製造に使用された触媒G）は、特に、反応性水素原子、特にヒドロキシル基を含む成分B）～H）とポリイソシアネートA）との反応を大幅に加速する化合物である。

【0089】

有利的には、基本的なポリウレタン触媒、例えば、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルジアミノジエチルエーテル、ビス（ジメチルアミノプロピル）尿素、N - メチルモルホリン又は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 - テトラメチルブタンジアミン、N, N, N, N - テトラメチルヘキサン - 1, 6 - ジアミン、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、ジメチルピペラジン、N - ジメチルアミノエチルピペラジン、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - アザビシクロ[2.2.0]オクタン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（Dabco）、並びに、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、トリイソプロパノールアミン、N - メチルジエタノールアミン及びN - エチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2 - （N, N - ジメチルアミノエトキシ）エタノール、N, N', N', N' - トリス（ジアルキルアミノアルキル）ヘキサヒドロトリアジン、例えばN, N', N', N' - トリス（ジメチルアミノプロピル） - s - ヘキサヒドロトリアジン、及びトリエチレンジアミンの使用である。

30

40

【0090】

しかしながら、金属塩、例えば塩化鉄（II）、塩化亜鉛、オクタン酸鉛、好ましくは錫塩、例えばジオクタン酸錫、ジエチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、並びに特に、第3級アミンと有機錫塩の混合物も好適である。

【0091】

他の可能な触媒は、アミジン、例えば2, 3 - ジメチル - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、テトラアルキルアンモニウム水酸化物、例えばテトラメチルアンモニウム水酸化物、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、及びアルカリ金属アルコキ

50

シド、例えばナトリウムメトキシド、及びカリウムイソプロポキシド、アルカリ金属カルボン酸塩、並びに、10個～20個の炭素原子及び側OH基を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩である。好ましくは、成分B)の100質量部に基づいて(換言すれば、計算され)、触媒又は触媒の組み合わせの0.001質量部～10質量部である。触媒作用を含まないで、反応を行うことも可能である。この場合、アミン開始ポリオール触媒活性が利用される。

#### 【0092】

発泡中に、比較的過度大量のポリイソシアネートが使用される場合、過剰のNCO基の互いの三量化反応の他の好適な触媒は、単独的に又は第3級アミンと組み合わせて、イソシアヌレート基を生成する触媒、例えばアンモニウムイオン塩又はアルカリ金属塩、特にアンモニウム又はアルカリ金属カルボン酸塩である。イソシアヌレートの生成は、工業用硬質フォームに、例えば断熱板又はサンドイッチ要素として建造物及び建築に好ましく使用される難燃性PIRフォームをもたらす。

10

#### 【0093】

好ましくは、少なくとも1種の基本的なポリウレタン触媒、好ましくは第3級アミンの群からの基本的なポリウレタン触媒の使用である。

#### 【0094】

特に好ましくは、発泡触媒、例えばビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ペンタメチルジエチレントリアミン、2-(N,N-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、又はN,N,N-(トリメチル-N-ヒドロキシエチルビスアミンのエチルエーテル)の使用である。

20

#### 【0095】

好ましくは、三量化触媒の群からの少なくとも1種の触媒、好ましくはアンモニウムイオン又はアルカリ金属塩、より好ましくはアンモニウム又はアルカリ金属カルボン酸塩のさらなる使用である。特に、酢酸カリウムが、唯一の三量化触媒として使用される。

#### 【0096】

本発明の1つの特定の実施態様には、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル及び酢酸カリウムからなる触媒混合物を使用する。

#### 【0097】

有利的には、触媒は最小の有効量で使用する。好ましくは、成分B)～H)の総量中の成分G)の割合は、成分B)～H)の総量に基づいて、0.001質量%～15質量%の範囲、特に0.01質量%～10質量%である。

30

#### 【0098】

上述の他の出発物質に関する他の情報は、技術文献、例えばKunststoffhandbuch, 第VII巻, ポリウレタン, Carl Hanser Verlag München, Vienna, 第1版、第2版及び第3版1966年、1983年及び1993年に見出されることが可能である。

#### 【0099】

成分H

また、硬質ポリウレタンフォームの製造のために、場合により、他の助剤及び/又は混合剤H)が反応混合物に添加される。上記は、たとえば、界面活性物質、泡安定剤、セル調整剤(cell regulators)、充填剤、染料、顔料、加水分解抑制剤、静真菌物質及び静菌物質からなることが可能である。

40

#### 【0100】

可能な界面活性物質は、例えば、出発物質の均一化を補助するに使用し、且つポリマーのセル構造の調整に好適であることが可能である化合物である。上記は、例えば、乳化剤、例えばヒマシ油硫酸又は脂肪酸のナトリウム塩及びアミンを有する脂肪酸の塩、例えばジエチルアミノオレイン酸塩、ジエタノールアミンステアリン酸塩、ジエタノールアミノリシノール酸塩、スルホン酸の塩、例えばドデシルベンゼンジスルホン又はジスルホン及びリシノール酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、泡安定剤、例えばシロキサン-オ

50

キシアルキレン重合体、及び他の有機ポリシロキサン、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪アルコール、パラフィンオイル、ヒマシ油エステル又はリシノール酸エステル、ロート油及びピーナッツ油、並びに、セル調整剤、例えばパラフィン、脂肪アルコール及びジメチルポリシロキサンからなってもよい。また、側基とするポリオキシアルキレン及びフルオロアルカンラジカルを有する上述のオリゴマーアクリレートは、乳化作用、セル構造及び／又は泡安定の向上にも好適である。通常、界面活性物質は、成分Ｂ)～Ｈ)の総量に基づいて、０．０１質量％～１０質量％、好ましくは０．０１質量％～５質量％の量で使用される。

#### 【０１０１】

充填剤、特に補強充填剤は、それ自体が既知であり、慣例の有機及び無機の充填剤、補強材料、増量剤、塗料の摩耗挙動の改善剤、塗料組成物などである。特定の例は、無機の充填剤、例えば、ケイ酸質鉱物、例えばアンチゴライト、蛇紋石、ホルンブレンド、角閃石、クリソタイル及びタルクなどの層状ケイ酸塩、金属酸化物、例えばカオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化鉄、金属塩、例えばチョーク、パライト、無機顔料、例えば硫化カドミウム及び硫化亜鉛、並びに、ガラス等である。好ましくは、カオリン（陶土）、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウムとケイ酸アルミニウムとの共沈物、天然及び合成の繊維状鉱物、例えば珪灰石、金属繊維及び特に寸法で塗布されることが可能である様々な長さのガラス繊維の使用である。可能な有機充填剤は、例えば、炭素、メラミン、樹脂、シクロペンタジエニル樹脂、グラフト重合体、セルロース繊維、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、芳香族及び／又は脂肪族ジカルボン酸エステルをベースとするポリエステル繊維、及び特に炭素繊維である。

#### 【０１０２】

無機及び有機の充填剤は、単独に又は混合物として使用され、有利には成分Ｂ)～Ｈ)の総量に基づいて０．５質量％～５０質量％、好ましくは１質量％～４０質量％の量で反応混合物に添加されるが、マット、天然及び合成の繊維の不織布及び織布が、成分Ｂ)～Ｈ)の総量に基づいて８０質量％以下の値に達し得る。

#### 【０１０３】

上述の他の慣例の助剤及び／又は混合剤に関する他の情報は、技術文献、例えばthe J . H . S a u n d e r s と K . C . F r i s c h との研究論文「高重合体」第XVI巻、ポリウレタン、部1及び2、Interscience出版社1962年及び1964年、又はKunststoff-Handbuch、ポリウレタン、第VII巻、Hanser-Verlag、Munich、Vienna、第1版及び第2版、1966年及び1983年に見出されることが可能である。

#### 【０１０４】

さらに、本発明は、上記の成分Ｂ)及びＣ)、並びに、場合により上述の成分Ｄ)、Ｅ)、Ｆ)、Ｇ)及びＨ)を含むポリオール混合物を提供する。

#### 【０１０５】

好ましくは、本発明のポリオール成分は、下記の成分：

２０質量％～９０質量％の成分Ｂ)、

１質量％～６０質量％の成分Ｃ)、

０質量％～３５質量％の成分Ｄ)、成分Ｄ)の重量質量と成分Ｂ)及びＣ)の重量質量の合計との比が０～１の範囲であり、

０質量％～３０質量％の成分Ｅ)、

場合により、１質量％～３５質量％の成分Ｆ)、

０．００１質量％～１５質量％の成分Ｇ)、及び、

０．０１質量％～１０質量％の成分Ｈ)、を含み、

全てが上記で定義され、全てが成分Ｂ)～Ｈ)の総質量に基づき、質量％の合計が１００質量％となる。

#### 【０１０６】

特にこのましくは、本発明に従うポリオール成分は、



30質量%～80質量%の成分B)、  
2質量%～45質量%の成分C)、  
0質量%～25質量%の成分D)、成分D)の重量質量と成分B)及びC)の重量質量  
の合計との比が0～1の範囲であり、  
1質量%～20質量%の成分E)、  
場合により、1質量%～25質量%の成分F)、  
0.01質量%～10質量%の成分G)、及び、  
0.01質量%～5質量%の成分H)、を含み、  
全てが上記で定義され、全てが成分B)～H)の総量に基づき、質量%の合計が100  
質量%になる。

10

**【0107】**

成分D)の割合について、特に好ましくは、0質量%である。

**【0108】**

本発明の硬質ポリウレタンフォームを製造するために、本発明に従って使用された有機  
ポリイソシアネートA)、脂肪酸変性ポリエーテルポリオールB)、ポリエステルポリオ  
ールC)、場合によりポリエーテルオールD)及び成分E)～H)は、ポリイソシアネー  
トA)のNCO基と、成分B)、場合によりC))及びD)～H)との等量比が1:1～  
6:1、好ましくは1.05:1～2.5:1、特に1.1:1～1.8:1であるよう  
な量で、混合される。

20

**【0109】**

有利的には、硬質ポリウレタンフォームは、ワンショット法(one-shot process)、例  
えば開放鋳型又は密閉鋳型(例えば、金型)に低圧又は高圧技術の使用により製造される  
。また、通例は、反応混合物を好適な連続的ベルトラインに適用してパネルを製造するこ  
とである。

**【0110】**

出発成分は、15～90、好ましくは20～60、特に20～35の温度  
で、混合され、開放鋳型に、若しくは過圧下の必要がある場合に密閉鋳型に注入され、又  
は連続的ワークステーションで反応材料の受け取り用のベルトに適用される。混合は、既  
に記載されたように、攪拌器又は攪拌スクリューを使用して機械的に行われる。有利的に  
は、鋳型温度は、20～100の範囲、好ましくは30～70の範囲、特に40  
～60の範囲である。

30

**【0111】**

好ましくは、本発明の方法により製造された硬質ポリウレタンフォームは、DIN I  
S O 4590によって、85体積%を超え、好ましくは90体積%を超える独立気泡含  
有量を有する独立気泡であり、15g/l～200g/l、好ましくは20g/l～10  
0g/l、特に25g/l～60g/lの密度を有する。

**【0112】**

特に、本発明の方法により製造された硬質ポリウレタンフォーム又はポリイソシアヌ  
レートフォームは、硬質又は可撓性外層を有するサンドイッチ要素の製造に有用である。

**【実施例】**

40

**【0113】**

以下、複数の実施例により本発明を説明する。これらの実施例は説明の目的のみを有す  
るものであって、これらは、請求範囲を制限する意図は全くない。

**【0114】**

脂肪酸変性ポリエーテルポリオール1

最初には、25で、42.5kgのグリセロール、0.2kgのイミダゾール、68  
.7gのスクロース及び54.0kgのバイオディーゼルを反応器に入れた。次に、窒素  
で、該反応器を不活性化した。タンクを130まで加熱し、234.5kgのプロピレ  
ンオキシドを計量して供給した。2時間の反応時間の後、完全真空下に100で60分  
間排気し、その後に25まで冷却した。382gの生成物を得た。

50

## 【0115】

得られた脂肪酸変性ポリエーテルポリオール1は、下記の特性値を有していた：

OH価：419.0 mg KOH / g、

粘度、DIN 53018 (25)：3720 mPa・s、

酸価：0.001 mg KOH / g 未満、

水含有量：0.007%。

## 【0116】

ポリエーテルポリオール1

エチレンオキシド及びスターターとしてのグリセロールをベースとし、535 mg KOH / g のヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオールである。

10

## 【0117】

ポリエーテルポリオール2

プロピレンオキシド及びスターターとしてのスクロースとグリセロールとの混合物をベースとして、490 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する硬質フォームポリエーテルポリオールである。

## 【0118】

ポリエーテルポリオール3

プロピレンオキシド及びスターターとしてのグリセロールをベースとして、805 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する架橋性硬質フォームポリエーテルポリオールである。

20

## 【0119】

ポリエーテルポリオール4

プロピレンオキシド及びスターターとしてのグリセロールをベースとして、400 mg KOH / g のヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオールである。

## 【0120】

触媒混合物1

安定な触媒混合物は、18.8質量%のビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、8.7質量%の酢酸カリウム、62.7質量%のジプロピレングリコール、9.3質量%のモノエチレングリコール及び0.5質量%の水からなる。

## 【0121】

実施例1

49.15質量部の「脂肪酸変性ポリエーテルポリオール1」、33.0質量部の「ポリエーテルポリオール1」、15.0質量部のトリス-2-クロロイソプロピルリン酸塩(TCPP)、2.0質量部のシリコン含有の泡安定剤(GoldschmidtからのTegostab(登録商標)B 8496)及び0.85質量部の水を混合することにより、ポリオール成分を得た。

30

## 【0122】

該ポリオール成分は、20 で相安定であった。n-ペンタン(7.5質量部)、「触媒混合物1」及び水の存在下で、135のイソシアネート指数で、該ポリオール成分と31.5質量%のNCO含有量を有するポリマーMDI(BASF SEからのLupranat(登録商標)M50)とを反応させた。繊維化時間が45±1秒であり、且つ、生成するフォームが35±1 kg / m<sup>3</sup>の密度を有するように、「触媒混合物1」及び水の量を選択した。

40

## 【0123】

比較例1

82.15質量部の「脂肪酸変性ポリエーテルポリオール1」、15.0質量部のトリス-2-クロロイソプロピルリン酸塩(TCPP)、2.0質量部のシリコン含有の泡安定剤(GoldschmidtからのTegostab(登録商標)B 8496)及び0.85質量部の水を混合することにより、ポリオール成分を得た。

## 【0124】

50

該ポリオール成分は、20 で相安定であった。n - ペンタン ( 7 . 5 質量部 ) 、 「触媒混合物 1 」 及び水の存在下で、131 のイソシアネート指数で、該ポリオール成分と 31 . 5 質量 % の NCO 含有量を有するポリマー MDI ( BASF SE からの Lupranat ( 登録商標 ) M50 ) とを反応させた。繊維化時間が  $45 \pm 1$  秒であり、且つ、生成するフォームが  $35 \pm 1 \text{ kg/m}^3$  の密度を有するように、 「触媒混合物 1 」 及び水の量を選択した。

#### 【 0 1 2 5 】

##### 比較例 2

49 . 15 質量部の 「脂肪酸変性ポリエーテルポリオール 1 」 、 12 質量部の 「ポリエーテルポリオール 3 」 、 21 質量部の 「ポリエーテルポリオール 4 」 、 15 . 0 質量部の トリス - 2 - クロロイソプロピルリン酸塩 ( TCPP ) 、 2 . 0 質量部のシリコン含有の泡安定剤 ( Goldschmidt からの Tegostab ( 登録商標 ) B 8496 ) 及び 0 . 85 質量部の水を混合することにより、ポリオール成分を得た。

#### 【 0 1 2 6 】

該ポリオール成分は、20 で相安定であった。n - ペンタン ( 7 . 5 質量部 ) 、 「触媒混合物 1 」 及び水の存在下で、137 のイソシアネート指数で、該ポリオール成分と 31 . 5 質量 % の NCO 含有量を有するポリマー MDI ( BASF SE からの Lupranat ( 登録商標 ) M50 ) とを反応させた。繊維化時間が  $45 \pm 1$  秒であり、且つ、生成するフォームが  $35 \pm 1 \text{ kg/m}^3$  の密度を有するように、 「触媒混合物 1 」 及び水の量を選択した。

#### 【 0 1 2 7 】

##### 比較例 3

42 . 55 質量部の 「ポリエーテルポリオール 2 」 、 質量部の 6 . 6 ヒマシ油、 33 . 0 質量部の 「ポリエーテルポリオール 1 」 、 15 . 0 質量部の トリス - 2 - クロロイソプロピルリン酸塩 ( TCPP ) 、 2 . 0 質量部のシリコン含有の泡安定剤 ( Goldschmidt からの Tegostab ( 登録商標 ) B 8496 ) 及び 0 . 85 質量部の水を混合することにより、ポリオール成分を得た。該ポリオール成分は、20 で相不安定であった。

#### 【 0 1 2 8 】

##### 比較例 4

49 . 15 質量部の 「ポリエーテルポリオール 2 」 、 33 . 0 質量部の 「ポリエーテルポリオール 1 」 、 15 . 0 質量部の トリス - 2 - クロロイソプロピルリン酸塩 ( TCPP ) 、 2 . 0 質量部のシリコン含有の泡安定剤 ( Goldschmidt からの Tegostab ( 登録商標 ) B 8496 ) 及び 0 . 85 質量部の水を混合することにより、ポリオール成分を得た。該ポリオール成分は、20 で相不安定であった。

#### 【 0 1 2 9 】

##### フォーム脆性の測定

ボルトテスト ( bolt test ) を使用して、脆性を測定する。1 . 15 リットル容量のポリプロピレンビーカー中で、80 g の成分 A ~ H の反応混合物の混合を開始してから、2 . 5 分後、3 . 0 分後、4 . 0 分後、5 . 0 分後、6 . 0 分後及び 7 . 0 分後に測定を行う。

#### 【 0 1 3 0 】

100 mm / 分のテスト速度で、マッシュルーム状のフォームに 10 mm の深さに、10 mm 半径の球状キャップを有するスチールボルトを圧入する。それぞれの測定は、フォーム表面の中心から等距離であって別々の箇所で行う。

#### 【 0 1 3 1 】

測定中にフォーム表面のいずれの引き裂きを記録する。7 分間後、親指でフォーム表面に圧力を加えて、さらに感覚的にフォームの脆性を測定する。

#### 【 0 1 3 2 】

初期フォーム硬化の測定について、同様にボルトテストを使用して、フォーム硬化を測

10

20

30

40

50

定する。１．１５リットル容量のポリプロピレンビーカー中で、８０ｇの成分Ａ～Ｈの反応混合物の混合を開始してから、該測定は２．５分後及び３．０分後に測定を行う。

【０１３３】

１００ｍｍ／分のテスト速度で、マッシュルーム状のフォームに１０ｍｍの深さに、１０ｍｍ半径の球状キャップを有するスチールボルトを圧入する。それぞれの測定は、フォーム表面の中心から等距離であって別々の箇所で行う。ボルトがフォームに入り込むので、ボルトに作用する最大の力はＮ（ニュートン）で測定する。報告された値は、２．５分後及び３．０分後の硬度値の合計である。

【０１３４】

【表１】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
脂肪酸変性ポリエーテルポリオール 1	49.15	82.15	49.15		
ポリエーテルポリオール 1	33			33	33
ポリエーテルポリオール 2				42.55	49.15
ポリエーテルポリオール 3			12		
ポリエーテルポリオール 4			21		
ヒマシ油				6.6	
トリス-2-クロロイソプロピルリン酸塩	15	15	15	15	15
Tegostab B 8496	2	2	2	2	2
水	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
A成分	透明	透明	透明	混濁	混濁
相安定性	有り	有り	有り	無し	無し
触媒混合物 1	3.3	6	6.5		
クリーム時間 [s]	10	6	6		
フォームの見掛け密度	34.5	35.5	35.4		
２．５分後の総硬度 [N]	135.7	136.4	130.5		
フォーム表面の引き裂き [分]	-	6.0及び7.0	6.0及び7.0		
主観的なフォーム脆性	低い	高い	高い		

【０１３５】

実施例１では、比較例１及び比較例２と比べると、目標とする繊維化時間を達成するのに、所要の触媒混合物１の量が明らかに少ない。しかし、驚いたことに、実施例１は、比較例１及び比較例２と同等の硬化性を示す。最初の３分間のうちに示された良好な初期硬化は、ポリウレタン系から成型品（例えば、サンドイッチ要素）を製造する迅速連続的なバッチ加工にとって極めて重要である。

【０１３６】

また、実施例１においては一層少ない量の触媒を使用することで足り、そのため、潜在的な危険性が低く、より安全な加工を行うのに有利である。

【０１３７】

驚いたことに、繊維化時間が同様であるにもかかわらず、実施例１のクリーム時間は、比較例１及び比較例２と比べると明らかにより長い。より長いクリーム時間は、フォーム質にプラス影響を有する反応成分の優れた混合の可能及び加工において、利点である。

【０１３８】

他の驚いたことは、比較例 1 及び比較例 2 と直接に比べると、実施例 1 のフォームの脆性が明らかにより弱いことである。前記より弱い脆性は、指でフォーム表面に圧力を軽く加えることにより感覚的に検出でき、また、比較例 1 及び比較例 2 において、6 . 0 分後及び 7 . 0 分後に、フォーム表面の初期の引き裂きにより技術的に検証できる。

【 0 1 3 9 】

比較例 3 のポリオール成分は、実施例 1 のポリオール成分と同一の脂肪酸の割合を有する。比較例 3 のポリオール成分は、それぞれの成分を混合した直後には混濁であり、混合した数時間後に相分離を観察できる。この結果、再現可能及び無欠陥大規模の産業的加工ができなくなる。

【 0 1 4 0 】

比較例 4 のポリオール成分は、脂肪酸を含有していなく、それぞれの成分を混合した直後には混濁である。同様に、混合した数日後に相分離を観察できる。この結果、再現可能及び無欠陥大規模の産業的加工ができなくなる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 G 18/16

C 0 8 G 65/332

C 0 8 G 101:00

(72)発明者 カルシュケ, トビアス

ドイツ, 4 9 4 1 3 ディンクラーク、フリーダーシュトラーク 3

(72)発明者 カムプフ, グンナー

ドイツ, 3 2 3 5 1 シュテムヴェーデ - ハルデム、ツム アーベントベルク 4 ベー

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 0 2 5 4 0 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 8 - 1 2 1 0 1 5 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 1 1 4 0 8 6 ( U S , A 1 )

特表 2 0 1 5 - 5 0 4 1 1 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 0 9 5 7 2 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7

C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 8