

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 3 年 2 月 12 日 (2021.2.12)

【公表番号】特表 2020-537702 (P2020-537702A)

【公表日】令和 2 年 12 月 24 日 (2020.12.24)

【年通号数】公開・登録公報 2020-052

【出願番号】特願 2020-520754 (P2020-520754)

【国際特許分類】

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

C 0 7 C 213/04 (2006.01)

C 0 7 C 215/08 (2006.01)

C 0 8 G 18/00 (2006.01)

C 0 8 J 9/08 (2006.01)

C 0 8 J 9/14 (2006.01)

C 0 8 G 101/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 K 3/00 1 1 1 B

C 0 7 C 213/04

C 0 7 C 215/08

C 0 8 G 18/00 H

C 0 8 J 9/08 C F F

C 0 8 J 9/14

C 0 8 G 101:00

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 4 月 10 日 (2020.4.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1) ヘキサフルオロブテン ; と

2) アルカノールアミン塩混合物 (M A A) と、

を含み、

前記アルカノールアミン塩混合物 (M A A) は、以下の一般式 (I) を有する有機アミン塩化合物である有機アルカノールアミン塩化合物を含み、

$A^{n-} [B^{m+}]_p$ (I)

[式中、 A^{n-} は、 CO_2 供給体としての $-n$ 価を有するアニオンであり、ここで、 $n = 1$ 又は 2 である。

B^{m+} は、 $+1$ 価のアンモニウムイオン、 $+1$ 価のヒドラジニウムイオン ($H_3^+N-NH_2$)、 $+2$ 価のヒドラジニウムイオン ($H_3^+N-NH_3^+$)、及び / 又は、具有 m 個の $-^+NR^3R^4H$ 基及び / 又は $-^+NR^3H$ - 基の一つ又は複数の有機アミン (B) のカチオンを含む。

ここで、

【数 1】

$$m = 1 - 5 ; 0 < p \leq \frac{n}{m}$$

ここで、 A^{n-} は、以下のアニオンからなる群より選ばれる一つ又は二つ又は三つである。

(b) 炭酸塩： CO_3^{2-} ；

(d) 重炭酸塩： $HO-COO^-$ ；

ここで、 R^3 及び R^4 は、独立して、H、R、ヒドロキシ基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_1 - C_7$ 脂肪族ヒドロカルビル基、及び、ヒドロキシ基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_3 - C_7$ 脂環式ヒドロカルビル基からなる群より選ばれる。

ただし、前記一般式 (I) の化合物は、少なくとも一つの N と結合する R 基を有し、かつ、アルカノールアミン塩混合物 (MAA) は、アルカノールアミン塩混合物 (MAA) の合計重量に対して、50 - 99 重量 % のモノアルカノールアミンの塩とジアルカノールアミンの塩を含有する。

ここで、前記 R 基は、以下の基からなる群より選ばれる一つ又は複数である。

(1a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})]_q^-$ ；

(2a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})CH(R_{3a})]_q^-$ ；及び

(3a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})CH(R_{3a})CH(R_{4a})]_q^-$ 。

ここで、q の値は、 $q = 1 - 3$ であり； R_{1a} 、 R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{4a} はそれぞれ独立して、H、ヒドロキシ基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_1 - C_7$ 脂肪族ヒドロカルビル基、又は、ヒドロキシ基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_3 - C_7$ 脂環式ヒドロカルビル基からなる群より選ばれる。]

ここで、アルカノールアミン塩混合物 (MAA) において、水の含有量は、0 重量 % 超え 40 重量 % 以下であり、かつ、前記有機アミン化合物 (B) は、炭素数 2 - 50 の有機アミン化合物であり

ここで、複合発泡剤において、ヘキサフルオロブテンとアルカノールアミン塩混合物 (MAA) との重量比は、0.1 - 10 : 1 である、複合発泡剤。

【請求項 2】

(1a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})]_q^-$ は、 $H(OCH_2CH_2)_q^-$ 、 $H(OCH_2CH(CH_3))_q^-$ 、 $H(OCH(CH_3)CH_2)_q^-$ 、 $H(OCH_2CH(C_6H_5))_q^-$ 、 $H(OCH(C_6H_5)CH_2)_q^-$ 、 $H(OCH_2CH(CH_2Cl))_q^-$ 、 $H(OCH(CH_2Cl)CH_2)_q^-$ 又は $H(OCH_2CH(CBr_3))_q^-$ であり、及び / 又は

複合発泡剤において、ヘキサフルオロブテンとアルカノールアミン塩混合物 (MAA) との重量比は、0.2 - 5 : 1 である、

請求項 1 記載の複合発泡剤。

【請求項 3】

アルカノールアミン塩混合物 (MAA) において、水の含有量は 40 重量 % であり、及び、前記アルカノールアミン塩混合物 (MAA) は、60 - 98 重量 % のモノアルカノールアミンの塩とジアルカノールアミンの塩を含有し、及び / 又は

前記アルカノールアミン塩混合物 (MAA) の pH は、7.5 - 10 であり、及び / 又は

前記有機アルカノールアミン塩化合物はモノアルカノールアミン及び / 又はジアルカノールアミンとアニオンとの塩であり、ここで、前記アニオンは、以下のアニオンからなる群より選ばれる一つ又は二つ又は三つである、

(b) 炭酸塩： CO_3^{2-} ；

(d) 重炭酸塩： $HO-COO^-$ ；

請求項 1 又は 2 記載の複合発泡剤。

【請求項 4】

アルカノールアミン塩混合物 (M A A) において、一般式 (I) 化合物と水の合計含有量は、アルカノールアミン塩混合物 (M A A) 合計重量に対して、70 - 100 % であり

前記アルカノールアミン塩混合物 (M A A) の pH は、7.8 - 9.5 である、請求項 1 記載の複合発泡剤。

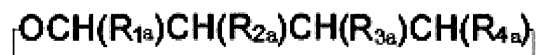
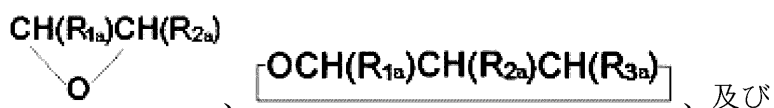
【請求項 5】

好ましくは、上記アルカノールアミン塩混合物 (M A A) は、第 1 の原料と第 2 の原料を、水の存在下で、反応されることによって製造されたものであり、

ここで、第 1 の原料は、 $H_2N - COONH_4$ 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、炭酸ヒドラジニウム、炭酸アンモニウムヒドラジニウム、又は炭酸有機アミン系化合物 (M) 塩、 $HO - COONH_4$ 、重炭酸ヒドラジニウム、又は有機アミン系化合物 (M) の重炭酸塩、からなる群より選ばれる一つ又は複数 (例えば、二つ又は三つ) であり、

第 2 の原料は、

【化 1】



からなる群より選ばれる一つ又は複数 (例えば、二つ又は三つ) であり、

[ここで、 R_{1a} 、 R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{4a} は、それぞれ独立して、H、ヒドロキシル基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_1 - C_7$ 脂肪族ヒドロカルビル基、及びヒドロキシル基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_3 - C_7$ 脂環式ヒドロカルビル基からなる群より選ばれる。]

ここで、前記の有機アミン系化合物 (M) は、

$C_1 - C_{24}$ ヒドロカルビルアミン系；

ジ ($C_1 - C_{16}$ ヒドロカルビル) アミン系；

$C_2 - C_{14}$ ヒドロカルビレンジアミン系；

$C_4 - C_{16}$ ポリアルキレンポリアミン系；

3つの第 1 級アミン基を有する $C_3 - C_{18}$ 有機トリアミン系又は 4つの第 1 級アミン基を有する $C_5 - C_{18}$ 有機テトラミン系；及び

$C_2 - C_{10}$ アルカノールアミン系、

からなる群より選ばれる有機アミン系化合物である、請求項 1 記載の複合発泡剤。

【請求項 6】

水の使用量は、第 1 の原料の重量に対して 70 - 200 重量 % である、請求項 5 記載の複合発泡剤。

【請求項 7】

R_{1a} 、 R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{4a} は、それぞれ独立して、H、メチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、エチル基、及び、シクロヘキシル基からなる群より選ばれ、

前記有機アミン化合物 (B) は、炭素数 2 - 20 の有機アミン化合物である、請求項 1 記載の複合発泡剤。

【請求項 8】

そのアルカリ金属とアルカリ土類金属の質量含有量は、0 - 200 ppm であり、及び / 又は、一般式 (I) の化合物は、平均 1 分子あたり 1.3 - 5 個 R 基を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の複合発泡剤。

【請求項 9】

ポリウレタン発泡組成物であって、ポリウレタン発泡組成物の合計重量に対する重量百分率で、

3 - 60 重量 % の請求項 1 ないし 8 のいずれか記載の複合発泡剤と、

0 - 50 重量 % のヘキサフルオロブテン以外の物理発泡剤と、

0 - 6 重量 % の水と、

40 - 97 重量 % の重合体ポリオールとを含む、ポリウレタン発泡組成物。

【請求項 10】

二酸化炭素と有機アミンと併用するポリウレタン発泡方法であって、

ポリウレタン発泡組成物とポリイソシアネートモノマー及び／又はイソシアネート末端プレポリマーの両方を単独のストリームとしてそれぞれにミキサーに運搬して混合することと、その後、形成された混合物を発泡することとを含み、ここで、二つのストリームをミキサーに入れて混合する前に、二酸化炭素を、ポリウレタン発泡組成物に加えて、又はポリイソシアネートモノマー及び／又はイソシアネート末端プレポリマーに加えて、又はポリウレタン発泡組成物とポリイソシアネートモノマー及び／又はイソシアネート末端プレポリマーとに同時に加えて、ここで、二酸化炭素が気体二酸化炭素、液状二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素及び／又は超臨界二酸化炭素であり、

前記ポリウレタン発泡組成物は、ポリウレタン発泡組成物の合計重量に対する前記重量百分率で、

60 . 0 - 99 . 0 重量 % の重合体ポリオールと、

1 - 40 重量 % の有機アミン (OA) と、

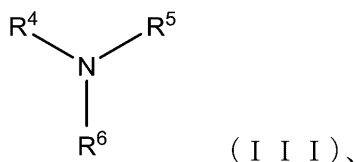
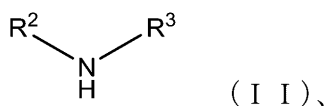
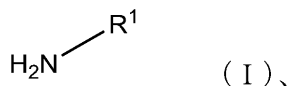
0 - 50 重量 % の二酸化炭素以外の物理発泡剤と、

0 - 8 重量 % の水、と

0 - 8 重量 % のアンモニア及び／又はヒドラジニウムと、を含み、

ここで、前記有機アミン (OA) は、第 1 級アミン化合物 (I)、第 2 級アミン化合物 (II)、第 3 級アミン化合物 (III)、ヒドロキシルアミン、ポリアルキレンポリアミン、及び、ヒドロキシル基で置換又は $C_1 - C_3$ アルキル基で置換のポリアルキレンポリアミンからなる群より選ばれる一つ又は複数である、

【化 2】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、 $C_1 - C_8$ ヒドロカルビル基、 $C_1 - C_8$ ヒドロキシヒドロカルビル基、 $C_1 - C_4$ ヒドロキシヒドロカルビルオキシ $C_1 - C_4$ ヒドロカルビル基、 $C_1 - C_6$ アミノヒドロカルビル基又は $C_1 - C_3$ アルキルアミン $C_1 - C_4$ ヒドロカルビル基である。]

ポリウレタン発泡方法。

【請求項 11】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、 $C_1 - C_4$ ヒドロカルビル基、 $C_1 - C_4$ ヒドロキシヒドロカルビル基、 $C_1 - C_3$ ヒドロキシヒドロカルビルオキシ $C_1 - C_3$ ヒドロカルビル基、 $C_1 - C_4$ アミノヒドロカルビル基又は $C_1 - C_2$ アルキルアミン $C_1 - C_3$ ヒドロカルビル基であり、

前記ポリウレタン発泡組成物は、
70.0 - 96 重量%の重合体ポリオールと、
3 - 30 重量%の有機アミン(OA)と、
0 - 40 重量%の二酸化炭素以外の物理発泡剤と、
0 - 8 重量%の水、と
0 - 8 重量%のアンモニア及び/又はヒドラジニウムと、を含む、
 請求項10記載のポリウレタン発泡方法。

【請求項12】

アンモニア及び/又はヒドラジニウムは、アンモニア水又は水合ヒドラジニウムとしてポリウレタン発泡組成物に加えて、かつ形成されたポリウレタン発泡組成物がポリウレタン発泡組成物の合計重量に対する重量百分率で合計0.4 - 8 重量%の水を含有するようにする、又は、
 ポリウレタン発泡組成物のpH値は、7.2 - 10である、請求項10記載のポリウレタン発泡方法。

【請求項13】

前記ポリウレタン発泡組成物は、さらに、0.1 - 5 重量%の炭酸有機アミン(OA)塩を含む、請求項10記載のポリウレタン発泡方法。

【請求項14】

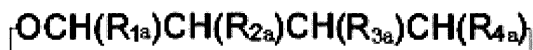
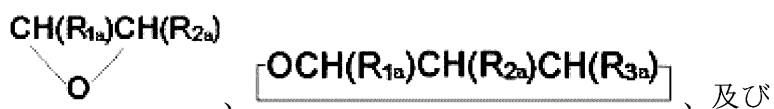
上記有機アミン(OA)は、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、メチルアミン、エチルアミン、又はプロピルアミンであり、及び/又は
 炭酸有機アミン(OA)塩は、炭酸(アンモニウム)(モノエタノールアミン)塩、炭酸ジ(エタノールアミン)塩、炭酸(エタノールアミン)(プロパノールアミン)塩、炭酸ジ(プロパノールアミン)、炭酸ジ(イソプロパノールアミン)塩、炭酸ジ(メチルアミン)塩、炭酸ジ(エチルアミン)塩、炭酸ジ(プロピルアミン)塩、炭酸(メチルアミン)(エチルアミン)塩、炭酸(メチルアミン)(プロピルアミン)塩、炭酸(エチルアミン)(プロピルアミン)塩からなる群より選ばれる一つ又は複数である、請求項10記載のポリウレタン発泡方法。

【請求項15】

(1) 第1の原料と第2の原料を水の存在下で、反応させて、液状の水含有量(W1)が20 - 60 重量%のアルカノールアミン塩混合物(MAA1)を得ることと、
 (2) 工程(1)で得られた液状アルカノールアミン塩混合物(MAA1)の一部分又は全部を分散媒介又は溶媒として、これらに第1の原料と第2の原料を加えて混合し、形成された反応混合物を反応させることにより、液状かつその水含有量(W2)が工程(1)で得られた生成物の水含有量(W1)よりもさらに低下し、水含有量W2が10 - 50 重量%であるアルカノールアミン塩混合物(MAA2)を得ることと、
 を含み、

ここで、第1の原料は、 $\text{H}_2\text{N}-\text{COONH}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、炭酸ヒドラジニウム、炭酸アンモニウムヒドラジニウム、又は炭酸有機アミン系化合物(M)塩、 $\text{HO}-\text{COONH}_4$ 、重炭酸ヒドラジニウム、又は有機アミン系化合物(M)の重炭酸塩、からなる群より選ばれる一つ又は複数であり、
 第2の原料は、

【化3】



からなる群より選ばれる一つ又は複数（例えば、二つ又は三つ）であり、

[ここで、 R_{1a} 、 R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{4a} は、それぞれ独立して、H、ヒドロキシル基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_1 - C_7$ 脂肪族ヒドロカルビル基、及びヒドロキシル基又はアミノ基又はハロゲンで置換されてもよい $C_3 - C_7$ 脂環式ヒドロカルビル基からなる群より選ばれる。]

ここで、前記の有機アミン系化合物(M)は、

$C_1 - C_{24}$ ヒドロカルビルアミン系；

ジ($C_1 - C_{16}$ ヒドロカルビル)アミン系；

$C_2 - C_{14}$ ヒドロカルビレンジアミン系；

$C_4 - C_{16}$ ポリアルキレンポリアミン系；

3つの第1級アミン基を有する $C_3 - C_{18}$ 有機トリアミン系又は4つの第1級アミン基を有する $C_5 - C_{18}$ 有機テトラミン系；及び

$C_2 - C_{10}$ アルカノールアミン系；

からなる群より選ばれる有機アミン系化合物である、炭酸アルカノールアミン塩の製造方法。

【請求項16】

工程(1)において水の使用量は、第1の原料の重量に対して60 - 160重量%である、請求項15記載の方法。

【請求項17】

(3)工程(2)で得られた液状アルカノールアミン塩混合物(MAA2)の一部又は全部を分散媒介又は溶媒として、これらに前記第1の原料と前記第2の原料を加えて混合し、形成された反応混合物を反応させることにより、液状かつその水含有量(W3)が工程(2)で得られた生成物(MAA2)の水含有量(W2)よりもさらに低下して、水含有量W3が6 - 40重量%であるアルカノールアミン塩混合物(MAA3)を得ること、をさらに含む、請求項15記載の方法。