

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6816016号
(P6816016)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月25日(2020.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/00	(2006.01)	C08G 18/00	L
C08G 18/18	(2006.01)	C08G 18/00	H
C08G 18/34	(2006.01)	C08G 18/18	
C08G 18/40	(2006.01)	C08G 18/34	O 1 O
C08G 18/76	(2006.01)	C08G 18/40	O 1 8

請求項の数 8 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-552944 (P2017-552944)
(86) (22) 出願日	平成28年4月6日(2016.4.6)
(65) 公表番号	特表2018-517795 (P2018-517795A)
(43) 公表日	平成30年7月5日(2018.7.5)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2016/057484
(87) 國際公開番号	W02016/162362
(87) 國際公開日	平成28年10月13日(2016.10.13)
審査請求日	平成31年4月8日(2019.4.8)

(73) 特許権者	515266223 コベストロ、ドイチュラント、アクチエン ゲゼルシャフト COVESTRO DEUTSCHLAND D AG ドイツ連邦共和国 51373 レーバーク ゼン、カイザービルヘルム アレー、6 O
(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬質ポリウレタンフォーム用ポリオールプレミックス組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオール、水、発泡剤およびアミン触媒、ならびに、さらに反応性および貯蔵安定性向上剤としての脂肪族ジカルボン酸を含む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プレミックス組成物であって、前記発泡剤がヒドロハロオレフィンを含み、前記脂肪族ジカルボン酸が、アミン触媒のアミノ基に対して少なくとも1.2当量のカルボキシル基の量で存在し、前記脂肪族ジカルボン酸が、コハク酸、グルタル酸またはそれらの混合物である、前記組成物。

【請求項 2】

前記脂肪族ジカルボン酸を、アミン触媒のアミノ基に対して少なくとも1.5当量のカルボキシル基の量で含む、請求項1に記載のポリオールプレミックス組成物。 10

【請求項 3】

前記アミン触媒が、モノアミン-、ジアミン-、ポリアミン-およびアルカノールアミンベースの触媒から選択され、さらにアンモニウム塩または非アミン型触媒を含む、請求項1または2に記載のポリオールプレミックス組成物。

【請求項 4】

前記発泡剤がヒドロクロロフルオロオレフィンである、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリオールプレミックス組成物。

【請求項 5】

発泡剤が1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンである、請求項1～4のいず 20

れか一項に記載のポリオールプレミックス組成物。

【請求項 6】

前記ポリオールが、芳香族アミンベースのポリエーテルポリオールを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリオールプレミックス組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとを反応させることにより製造される、硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとを反応させることを含む、硬質ポリウレタンフォームの製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬質ポリウレタンフォーム用のポリオールプレミックス組成物に関する。より詳細には、イソシアネートと反応する際の初期反応速度が速く、反応性の経時劣化が少ないヒドロハロオレフィンを発泡剤として含有するポリオールプレミックス組成物に関する。

【0002】

硬質ポリウレタンフォームの製造においては、ポリオール、水、発泡剤、触媒および各種助剤を含有するポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとを、発泡下で混合および攪拌することにより、重合反応が進行する。反応が時間経過に伴う反応混合物の相変化によって表される場合、反応は以下の工程で進行する。 20

工程 1：反応が始まり、反応混合物が濁り、粘度が上昇し始める。ポリオールプレミックスとイソシアネートとの混合からそれまでの時間をクリームタイム（「C T」と略す）という。

工程 2：重合反応が始まり、混合物がゲル化し始める。それまでの時間をゲルタイム（「G T」と略す）という。

工程 3：発生したフォームの表面で反応が進行し、指に対して非粘着性のフォームが得られる。それまでの時間をタックフリータイム（tack-free time、「T F T」と略す）という。 30

【0003】

これらの工程（C T、G T および T F T）の時間は、それぞれ硬質ポリウレタンフォームの製造において重要な役割を果たす。

【0004】

具体的には、C T が短いポリオールプレミックス組成物をベースとするポリウレタン反応混合物は、噴霧塗布により噴霧される場合には、垂直面からの垂れ落ちに耐性を有し、また、型内で発泡する場合には、液体の流れによる空気の混入によるボイド形成にも耐性を有する。したがって、C T がより短いポリオールプレミックス組成物は、多くの用途において好ましい。

【0005】

ポリオールプレミックス組成物は、通常は比較的長い（約 10 秒以上）C T を有する。上述の理由から、イソシアネートと反応させる場合、C T がより短く、そのため処理がより容易なポリオールプレミックス組成物が必要とされている。 40

【0006】

第 2 に、G T が長い場合には、噴霧の場合、噴霧後に十分に強固で硬くなるまでの時間が長くなり、同様に型内で発泡する場合には脱型時間が長くなる。一方、G T が極端に短い場合には、処理時間が短くなり、噴霧の場合には噴霧機の目詰まりが起こりやすくなり、型内で発泡する場合には、発泡反応混合物の流動距離が短くなり、その結果均一なフォームの生成が妨げられる。したがって、混合組成物は、G T が適切な長さとなるように調整される必要がある。 50

【0007】

第3に、TFTが長い場合には、噴霧の場合、操作者の身体が接触したときにフォームが変形することがある。同様に、型内で発泡する場合には、離型時間を長くすることができる。あるいは、TFTが極端に短い場合には、噴霧の場合、噴霧機が目詰まりを起こしやすくなり、型内で発泡する場合には、均一なフォームを得ることができなくなる。したがって、通常、混合組成物は、TFTが適切な長さとなるように調整される。

【0008】

一方、ポリオール、水、発泡剤、アミン触媒および各種添加剤を含有するポリオールプレミックス組成物に共通する貯蔵安定性の問題が指摘されている。具体的には、ポリオールプレミックス組成物を長期間貯蔵した後にCT値、GT値、TFT値が変化するという問題がある。以下、この問題点について説明する。10

【0009】

硬質ポリウレタンフォームの製造において、発泡剤として、熱伝導性に優れたトリクロロフルオロメタン(CFC-11)等のクロロフルオロカーボン(CFC)系発泡剤が使用されている。しかしながら、CFC系発泡剤は、大気中のオゾン層を破壊する物質であると考えられるため、使用が容易ではない。この状況下、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233zd)等のヒドロクロロフルオロオレフィンおよび(Z)-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン等のヒドロフルオロオレフィン(HFO-1336mzz)が開発され、CFCに代わる発泡剤として使用されることが奨励された。しかしながら、ヒドロクロロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロフルオロオレフィンを含有するポリオールプレミックス組成物は、貯蔵安定性が十分に高くない。この影響は、アミンとヒドロハロオレフィンとの反応のためにポリオール組成物中にアミンが存在する場合に特に顕著であり、特に発泡剤の部分分解が生じる。長時間貯蔵した後のこのようなポリオールプレミックス組成物をイソシアネートと反応させると、反応性指標、すなわちCT、GTおよびTFTの変化(特に増加)が観察される。これらの反応性指標の変化は、硬質ポリウレタンおよび硬質ポリイソシアヌレートフォームの確実な製造の観点から大きな問題となり、改善が急務である。20

【0010】

そのような手段として、EP2563829Aは、発泡剤としてハロゲン化オレフィンを含有するポリオールプレミックス組成物にエステルを添加することにより貯蔵安定性を改善する方法を開示している。具体的には、発泡剤としてハロゲン化オレフィン(HCFO-1233zd)を用いた場合、エステルとしてギ酸メチルを添加するが、得られる貯蔵安定性の向上はまだ不十分である例が開示されている。さらに、初期反応速度の指標であるクリームタイム(CT)は、ギ酸メチルを添加してもなお10秒以上であり、さらなる減少の必要性を示唆している。30

【0011】

WO2009/048826Aは、ヒドロハロオレフィン発泡剤、ポリオール、シリコーン界面活性剤、およびアミンと有機酸との付加物である触媒の組み合わせを含有するポリオールプレミックス組成物を開示している。酸について長いリストが示されており、最も好ましいものは酢酸、カプロン酸、イソカプロン酸および2-エチルヘキサン酸、ならびにそれらの組み合わせである。付加物の使用により、ポリオール混合物中のアミン：酸の1:1のモル比がもたらされる。CTについては報告されていないが、GTはポリオール組成物の劣化後(120°Fで62時間)に105秒から150秒に増加する。40

【0012】

したがって、本発明の第1の目的は、より高い初期反応速度(すなわち、より短いCT)を有する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プレミックス組成物を提供することである。本発明で用いられる「ポリオールプレミックス」は、原料ポリオール、添加剤および物理的発泡剤(化学的発泡剤としての水を除く)の混合物である。原料ポリオールと添加剤との混合物を「混合ポリオール」という。添加剤は、アミン触媒、水等の化学的発泡剤、フォーム安定剤等を含む。50

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明の第2の目的は、硬質ポリウレタンフォームの製造のために、発泡剤としてヒドロハロオレフィンを含有するポリオールプレミックス組成物の貯蔵安定性を改善することを目的とする。具体的には、ヒドロハロオレフィン含有ポリオールプレミックス組成物の貯蔵後のイソシアネートとの反応における反応性(CT、GT、TFT)の変化が、従来技術において記載された系よりも長期間にわたって小さいポリオールプレミックス組成物を提供することである。

【 0 0 1 4 】

この目的を達成するために銳意検討した結果、本発明者らは驚くべきことに、ジカルボン酸を含有するポリオールプレミックス組成物においてCTの著しい短縮がもたらされることを見出した。10

【 0 0 1 5 】

さらに驚くべきことに、本発明者らは、ジカルボン酸をヒドロハロオレフィンおよびアミンを含有するポリオールプレミックス組成物に添加することにより、長期間貯蔵後のポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとの反応における反応性指標(CT、GTおよびCT)におけるわずかな変化を示す安定化ポリオールプレミックス組成物を得られることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 6 】

具体的には、本発明は、[1]ポリオール、水、ヒドロハロオレフィンを含む発泡剤およびアミン触媒、ならびに反応性および貯蔵安定性向上剤としての脂肪族ジカルボン酸を含む、硬質ポリウレタンフォームの製造するためのポリオールプレミックス組成物に関する。20

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、[2]触媒中のアミノ基に対して少なくとも1.2当量の量の脂肪族ジカルボン酸を含有する、[1]に記載のポリオールプレミックス組成物に関する。

【 0 0 1 8 】

本出願の文脈において、「当量(equivalent)」または「当量(equivalents)」という表現は、アミン触媒中のアミノ基に対するカルボキシル基の分子比に関する。本出願の文脈において、「アミノ基」という用語は、カルボン酸に対して反応性の遊離アミノ基を意味するものであり、すなわち、脂肪族ジカルボン酸の添加前にポリオール組成物に含まれる第四級アンモニウム塩は考慮すべきではない。30

【 0 0 1 9 】

本発明は、脂肪族ジカルボン酸がコハク酸、グルタル酸またはそれらの混合物である、[1]または[2]に記載のポリオールプレミックス組成物[3]に関する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、[4]ヒドロハロオレフィンがヒドロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロクロロフルオロオレフィンまたはそれらの混合物である、[1]～[3]のいずれかに記載のポリオールプレミックス組成物に関する。

【 0 0 2 1 】

本発明は、好ましくは、[5]ヒドロクロロフルオロオレフィンが1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンを含む、[4]に記載のポリオールプレミックス組成物に関する。40

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、[6][1]～[5]のいずれかに記載のポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとを反応させることにより製造される硬質ポリウレタンフォームに関する。

【 0 0 2 3 】

ジカルボン酸を添加した本発明のポリオールプレミックス組成物をベースとするポリウレタン反応混合物は、CTが短く、噴霧塗布の場合には垂直面からの垂れにくく、型内で発泡させる場合には液体流による空気の混入により引き起こされるボイドも発生しにくい50

。

【0024】

また、ジカルボン酸を添加した本発明のポリオールプレミックス組成物は、発泡剤として例えればヒドロフルオロオレフィンを含有させた場合であっても貯蔵安定性が向上する。具体的には、長期貯蔵後のジカルボン酸含有ポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとの反応における反応性指標（C T、G T、T F T）の変化が極めて小さい安定化ポリオールプレミックス組成物を得ることができる。

【0025】

また、長期貯蔵後のポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとを反応させて、生成物を硬化させて得られた本発明の硬質ポリウレタンフォームは、貯蔵期間によらず良好なポリマー物性（硬度および密度）を保持している。10

【0026】

また、ポリオールプレミックス組成物とイソシアネートとを反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する本発明の方法は、噴霧する場合には垂直面から垂れ落ちにくく、型内で発泡する場合には、硬質ポリウレタンフォームのボイドが発生しにくいポリウレタンフォーム反応混合物を得るのに有効である。

【0027】

以下、本発明の好ましい実施形態について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0028】

本発明は、ポリオール、水、発泡剤およびアミン触媒、ならびに反応性および貯蔵安定性向上剤としての脂肪族ジカルボン酸を含有する、硬質ポリウレタンフォームの製造のためのポリオールプレミックス組成物に関する発明である。20

【0029】

本発明の特徴である硬質ポリウレタンフォーム用ポリオールプレミックス組成物に用いられる脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。特に、これらのうち、コハク酸およびグルタル酸が、クリームタイム（C T）の減少およびポリオールプレミックス組成物の貯蔵安定性の向上の両方に有効であるので好ましい。30

【0030】

本発明に用いられる脂肪族ジカルボン酸の添加量は、ポリオールプレミックス組成物のアミン触媒に含まれるアミノ基に対して、1当量以上であり、より好ましくは1.2当量以上であり、特に好ましくは1.5～2.5当量であり、例えば2当量である。

【0031】

使用されるアミン触媒がモノアミンである場合、脂肪族ジカルボン酸の添加量（モル）は、1モルのアミン触媒に対して0.6～2モルであり、好ましくは0.6～1.5モルであり、より好ましくは0.75～1.25モルである。あるいは、使用されるアミン触媒がジアミンである場合、脂肪族ジカルボン酸の添加量（モル）は、1モルのアミン触媒に対して1.2～4モルであり、好ましくは1.2～3モルであり、より好ましくは1.5～2.5モルであり、例えば2モルである。40

【0032】

脂肪族ジカルボン酸の添加量が上記範囲未満であると、クリームタイム（C T）を短くし、ポリオールプレミックス組成物の貯蔵安定性を向上させる効果が小さくなる。脂肪族ジカルボン酸の添加量が上記範囲より多い場合には、それ以上の改善が見られない。

【0033】

本発明に用いられるアミン触媒は、硬質ポリウレタンおよび/またはポリイソシアヌレートフォームの製造に一般的に使用されるアミンである。

【0034】

そのような例としては、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミンおよ50

びN , N - ジメチルシクロヘキシルアミン (D M C H A) 等のモノアミン類およびポリアミン類；テトラメチレンジアミン、1 - メチル - 4 - ジメチルアミノエチルピペラジンジ、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、N , N' , N' - トリス (ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロトリアジン、ジメチルアミノ - プロピルホルムアミド、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ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルジアミノエチルエーテル、ジメチルピペラジン、1 , 2 - ジメチルイミダゾール、1 - アザビシクロ [3 . 3 . 0] オクタン、ビス (ジメチルアミノプロピル) - 尿素、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N - シクロヘキシルモルホリン、2 , 3 - ジメチル - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロピリミジン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、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、N - エチルジエタノールアミン、N , N - ジメチルアミノエトキシエタノールジメチルエタノールアミン (D M E A) 、N , N , N' - トリメチルアミノエチルエタノールアミン、1 , 4 - ジアザジシクロ [2 , 2 , 2] オクタン (D A B C O) およびN , N , N' , N' , N' - ペンタメチルジエチレントリアミン (P D M A F E) ；N , N - s - トリアジン化合物、ビス (2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、ビス (ジメチルアミノ - プロピル) 尿素、ジメチルピペラジン、1 , 2 - ジメチル - イミダゾールが挙げられる。
10

【 0 0 3 5 】

ウレタン反応の触媒として特に好適なのは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、N , N , N' , N' - テトラメチルエチレンジアミン、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、1 , 2 - ジメチルイミダゾール等の第三級アミン (「ウレタン触媒」) 、および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 - およびN - エチル - ジエタノールアミン、N , N - ジメチル - アミノエトキシエタノール、N , N , N' - トリメチルアミノエチルエタノールアミンおよびジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン化合物である。同様に、Y = N R₂ またはO H であり、好ましくはY = N (C H₃)₂ またはO H であり、より好ましくはY = N (C H₃)₂ であり、かつX = N R またはO であり、好ましくはX = N - C H₃ またはO であり、より好ましくはX = N - C H₃ である (C H₃)₂ N - C H₂ - C H₂ - X - C H - C H₂ - Y の構造の化合物である。ここで、各Rは、任意の他のRから独立して選択され、少なくとも1つの炭素原子を有する任意に構造化された有機基を表す。好ましくは、Rは1 ~ 12個のC原子を有するアルキル基、特にC₁ ~ C₆アルキル、特に好ましくはメチルおよびエチル、特にメチルである。
20
30

【 0 0 3 6 】

イソシアネートの三量化を触媒する特定の好適な触媒 (いわゆる三量化触媒) の例は、上述のアミンのアンモニウム塩であり、特にアンモニウムカルボキシレートである。好ましいカルボン酸塩はギ酸塩であり、エチルヘキサン酸塩および酢酸塩であり、特にギ酸塩および酢酸塩であり、特に酢酸塩である。これらのアミンの好ましいアンモニウム塩は、(2 - ヒドロキシプロピル) トリメチルアンモニウムホルムート、それらの組み合わせ等である。同様に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のカルボン酸塩、特にカルボン酸ナトリウムおよびカリウム塩も好適である。
40

【 0 0 3 7 】

好ましい実施形態では、ポリオールプレミックス組成物は、ウレタン反応触媒および三量化触媒の両方を含む触媒混合物を含有する。好ましい実施形態では、触媒混合物は、ウレタン反応触媒および三量化触媒を0 . 75 ~ 8、好ましくは1 ~ 6の重量比 (ウレタン反応触媒 / 三量化触媒) で含む。

【 0 0 3 8 】

別の好ましい実施形態では、使用される触媒は、モノアミン - 、ジアミン - 、ポリアミン - およびアルカノールアミンベースの触媒から選択され、アンモニウム塩または非アミ
50

ン型の触媒、例えば、オクタン酸錫、ジブチル錫メルカプチド、有機ビスマス化合物、オクタン酸鉛、酢酸／オクタン酸カリウム、酢酸錫（II）、オクタン酸錫（II）、エチルヘキサン酸錫（II）、ラウリン酸錫（II）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、トリス-（N,N-ジメチルアミノプロピル）-s-ヘキサヒドロトリアジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、酢酸ナトリウム、ナトリウムオクトエート（sodium octoate）、酢酸カリウム、カリウムオクトエート（potassium octoate）、水酸化ナトリウムまたはこれらの触媒の混合物等の有機金属化合物と組み合わせて使用することができる。

【0039】

触媒の使用量（質量）は、100質量部のポリオールに対して、0.01～30質量部であり、好ましくは0.1～20質量部であり、より好ましくは0.1～10質量部であり、例えば2質量部である。 10

【0040】

本明細書における「ポリオール」という表現は、異なるポリオールの混合物も意味する。 。

【0041】

本発明の硬質ポリウレタンフォーム用ポリオールプレミックス組成物におけるポリオールは、特に限定されず、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール、ポリエーテルカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール等のポリオールから選択される。 20

【0042】

ポリエーテルポリオールの例としては、水、アルコール類、フェノール類、アミン類、マンニッヒポリオール類等の活性水素化合物のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。好ましいアルキレンオキシドは、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドである。アルコール類の例としては、エチレングリコールおよびプロピレングリコール等の二価アルコール類、ならびにグリセリンおよびスクロース等の多価アルコール類が挙げられ、フェノール類の例としては、ヒドロキノン、ビスフェノールA等が挙げられ、アミン類の例としては、芳香族アミン、例えば、トルエンジアミン、エチレンジアミン等が挙げられる。これらの活性水素化合物（スターター化合物）は、2種以上を混合して使用してもよい。 30

【0043】

ポリエステルポリオールの例としては、多価アルコール（上記の二価または三価アルコール等）と多塩基酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸、トリメリット酸、フタル酸等）とを反応させることによって調製される縮合ポリエステルポリオール、-カブロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるポリラクトンポリオール類、それらのアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。 40

【0044】

ポリマーポリオールの例としては、上記ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールから選択される1種以上のポリオール中でビニルモノマー（アクリロニトリル、スチレン等）を重合させることによって調製されるポリマーポリオール、およびこれらの混合物が挙げられる。 40

【0045】

好ましい実施形態では、ポリオールは、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの混合物を含む。 40

【0046】

本発明に用いられるイソシアネートとしては、特に限定されず、硬質ポリウレタンおよびポリイソシアヌレートフォームの製造に一般的に用いられる化合物を用いることができる。イソシアネート類の例としては、芳香族イソシアネート類、脂肪族イソシアネート類、脂環式イソシアネート類およびそれらの変性物（例えば、カルボジイミド-、アロファネート-、尿素-、ビウレット-、イソシアヌレート-およびオキサゾリドン-変性物）、イソシアネート基末端プレポリマー等が挙げられる。これらのうち最も広く用いられる 50

のは芳香族イソシアネート類であり、その例としては、トルエンジイソシアネート(T D I)、粗 T D I 、ジフェニルメタンジイソシアネート(モノマーMDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(ポリマーMDI)等、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

イソシアネート指数(N C O / O H 比)は、特に限定されず、通常 50 ~ 150 であり、より好ましくは 75 ~ 125 である。上記範囲内であると、得られるポリウレタンフォームが良好な強度を有し、未反応イソシアネート基の残基に関する問題がより少ない。他の実施形態では、> 150 のより高い比、好ましくは > 180 が使用され、その結果、良好なポリイソシアヌレートフォームが得られる。

10

【 0 0 4 8 】

ハロゲン化ヒドロオレフィン(すなわち、ヒドロフルオロオレフィン(H F O)、ヒドロクロロフルオロオレフィン(H C F O))発泡剤に加えて、さらなる発泡剤、例えば水または揮発性発泡剤を加えてよい。使用される揮発性発泡剤は、ハロゲン化ヒドロオレフィン以外の公知の揮発性発泡剤であってもよく、それらの例としては、低沸点炭化水素(例えば、ペンタン、シクロヘキサンおよびそれらの混合物)、二酸化炭素ガス、ヒドロフルオロカーボン(H F C)、それらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

ヒドロフルオロオレフィン(H F O)発泡剤の例としては、以下に示す 3 , 4 , 5 または 6 炭素含有化合物が挙げられる(これらに限定されない) : 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン(H F O 1 2 2 5 y e)等のペンタフルオロプロパン； 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパン(H F O 1 2 3 4 z e 、 E および Z 異性体)、 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパン(H F O 1 2 3 4 y f)および 1 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパン(H F O 1 2 3 4 y e)等のテトラフルオロプロパン； 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン(1 2 4 3 z f)等のトリフルオロプロパン； (H F O 1 3 4 5)等のテトラフルオロブテン； (H F O 1 3 5 4)等のペンタフルオロブテン異性体； (H F O 1 3 3 6)等のヘキサフルオロブテン異性体； (H F O 1 3 2 7)等のヘプタフルオロブテン異性体； (H F O 1 4 4 7)等のヘプタフルオロベンテン異性体； (H F O 1 4 3 8)等のオクタフルオロベンテン異性体； (H F O 1 4 2 9)等のノナフルオロベンテン異性体。

20

【 0 0 5 0 】

ヒドロクロロフルオロオレフィン(H C F O)もまた好適な発泡剤であり、それらの例としては、 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン(H C F O - 1 2 3 3 z d)、 2 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン(H C F O - 1 2 3 3 x f)、 H C F O 1 2 2 3 、 1 , 2 - ジクロロ - 1 , 2 - ジフルオロエテン(E および Z 異性体)、 3 , 3 - ジクロロ - 3 - フルオロプロパン、 2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブテン - 2 (E および Z 異性体)、 2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘプタフルオロブテン - 2 (E および Z 異性体)等が挙げられる。

30

【 0 0 5 1 】

発泡剤の使用量は、製造される硬質ポリウレタンフォームの密度およびフォーム物性に応じて適宜決定される。例えば、 J I S K 7 2 2 2 (I S O 8 4 5 に相当)に準拠して測定した密度(k g / m³)が 5 ~ 200 (好ましくは 10 ~ 100)の硬質ポリウレタンフォームが得られるように決定される。

40

【 0 0 5 2 】

本明細書に記載の組成物を使用するポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームの製造は、公知のいずれかの方法に従い行うことができる(例えば、 Saunders and Frisch, Volumes I and II Polyurethanes Chemistry and technology, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.Y. を参照)。一般的に、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームは、イソシアネート、ポリオールプレミックス組成物、および任意の難燃剤、着色剤または他の添加剤等の他の材料を組み合わせることによって製造される。これらのフ

50

オームは、剛性、可撓性または半剛性であってよく、独立気泡構造、開放気泡構造または開放気泡と独立気泡との混合物であってよい。

【0053】

好ましくはフォーム安定剤が用いられ、公知のシリコーンベース界面活性剤であってよ^くく、それらの例としては、Dow Corning Toray Co., Ltd.社製のDOW Corning Toray SF2937F、SF2938F、SZ-1671、SZ-1718、SZ-1677、SH193、SF2936F、SZ-1642、SF2945F、SZ-1605およびSZ-1923；信越化学工業（株）製のF-242TL；Evonik社製のTegostab（登録商標）B-8404およびB-8462等が挙げられる。

【0054】

上述の成分に加えて、ポリオールプレミックス組成物には、安定剤、助剤、染料、充填剤、顔料、難燃剤、着色剤または他の添加剤等の他の成分が含まれていてもよい。¹⁰

【実施例】

【0055】

以下、本発明の代表的な実施形態を実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0056】

<使用原料>

本発明の実施例および比較例で使用した主な原料の略語を表1において説明する。

【0057】

表1. 使用原料

【0058】
△発泡試験方法
1. 煙約

略語	機能	化学種	製造者 “製品名”
Excenol-450SN	ポリオール	ポリエーテルポリオール OH 値 450 mgKOH/g	旭硝子株式会社 “Excenol 450SN”
Z450	ポリオール	o-TDAベースポリエーテルポリオール OH 値 350 mgKOH/g	住化バイエルウレタン株式会社 “SBU Polyol Z450”
EDP300	ポリオール	ポリエーテルポリオール OH 値 750 mgKOH/g	株式会社 ADEKA “Adeka polyether EDP300”
PL306	ポリオール	ポリエステルポリオール OH 値 315 mgKOH/g	日立化成ポリマー株式会社 “Phantol PL-306”
L6988	フォーム安定剤	シリコーン	**MPMJ “Niax Silicon L-6988”
Kao#10	触媒	N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	花王株式会社 “Kaolizer No. 10”
TMR2	触媒	(2-ヒドロキシプロピル) トリメチルアンモニウムホルムート	Air Products and Chemicals, Inc. “Dabco TMR2”
LBA	フォーム安定剤	1-クロロ-3,3,3- トリフルオロプロパン “HCF0-1233zd”	Honeywell Inc. “Solstice LBA”
Iso	イソシアネート	ポリマー-MDI NCO% 31.5	住化バイエルウレタン株式会社 “Sumidur 44 V20L”
コハク酸*	ジカルボン酸	コハク酸	和光純薬工業株式会社
グルタル酸*	ジカルボン酸	グルタル酸	和光純薬工業株式会社

*ジカルボン酸は、加熱下で水に溶解した後に均一溶液として添加した（加熱により蒸発により除去された水は補充した）。

**メントイド・ペフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン

混合ポリオールと L B A (発泡剤)との混合液(「ポリオールプレミックス」という)と、イソシアネートとを混合し、ホモミキサーを用いて特定の混合比で攪拌した(「反応混合物」という)。反応混合物溶液を直ちに木箱に移し、その反応性(クリームタイム(CT)、ゲルタイム(GT)、およびタックフリータイム(TFT))を決定した。

【0059】

2. 発泡試験方法(詳細)

1) ポリオール、添加剤等を所定量秤量し、ホモミキサー(プライミクス株式会社製、T.K.ロボミックス)を用いて混合および均一化し、混合ポリオールを得た。

2) 混合したポリオール $100 \pm 0.1\text{ g}$ を使い捨てカップ(500 ml)に秤量した。
10

3) 得られた混合ポリオールに発泡剤 L B A を所定量添加し、ホモミキサーを用いて充分に混合した。

4) 混合後、混合物を秤量した。蒸発により失われた L B A を補充し、混合物を再び混合した。次いで、混合物を特定の温度($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$)に調整した。温度調整後、混合物を再度秤量した。重量が所定値よりも小さい場合には、工程4)を繰り返してポリオールプレミックスを得た。

5) イソシアネートを別の使い捨てカップで秤量し、特定の温度($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$)に調整した。温度調整後、所定量のイソシアネートを4)のポリオールプレミックスに添加した。イソシアネート指数は106であった。

6) ストップウォッчをスタートさせるのと同時に、5)の液体混合物を、ホモミキサーを用いて 4000 rpm で5秒間混合および攪拌した(「反応混合物」という)。

7) 6)の反応混合物を、クラフト紙で内部を覆った木箱に注いだ。

8) 以下の(i)~(iii)の反応性および樹脂物性(iv)を測定した。

(i) クリームタイム(CT)：混合開始から、反応混合物が濁ってクリーム状になり、膨張し始めるまでの時間。

(ii) ゲルタイム(GT)：混合開始から、木製の箸を反応混合物に挿入してから引き出した場合に、箸に付着した反応混合物が糸を引いて見えるまでの時間。挿入の頻度1秒あたり~1回。

(iii) タックフリータイム(TFT)：混合開始から、箸を反応混合物の表面に接触させた場合に、樹脂が箸に非粘着性のように見えるまでの時間。

(iv) 自由密度(FD)：自由発泡後の樹脂密度(kg/m^3) (JIS K 7222 (ISO 845に対応)に準拠して測定)。

【0060】

<貯蔵安定性試験方法>

4) のポリオールプレミックスを A S O N E 社製の耐圧ボトル(型番: 5555-33)に入れ、50℃に調整したオーブンで各時間貯蔵する(表参照)。室温まで冷却した後、上記発泡試験方法に従って、イソシアネートとの反応性および樹脂物性を測定した。

【0061】

実施例1

表1に記載の原料を用い、アミン触媒(Kao #10)に対して2当量のコハク酸を添加して、上記発泡試験方法に従って発泡試験を行った。各成分の使用量(質量部)および発泡試験の評価結果を表2に示す。

【0062】

実施例2

表1に記載の原料を用い、アミン触媒(Kao #10)に対して2当量のグルタル酸を添加して、上記発泡試験方法に従って発泡試験を行った。各成分の使用量(質量部)および発泡試験の評価結果を実施例1の結果とともに表2に示す。

【0063】

比較例1aおよび比較例1b

表1に記載の原料を用い、任意のジカルボン酸の添加なし(比較例1a)およびアミン
40

10

20

30

40

50

触媒（Kao #10）に対して1当量のグルタル酸を添加して（比較例1b）、上記発泡試験方法に従って発泡試験を行った。

【0064】

各成分の使用量（質量部）および発泡試験の評価結果を、実施例1および2の結果とともに表2に示す。表2において、Kao #10の添加量およびジカルボン酸の部数はモルで示されている。

【0065】

【表2】

表2. 実施例1および2ならびに比較例1aおよび1bにおける使用原料の量、ならびに発泡試験の評価結果

試験番号	比較例1a ジカルボン酸添加	比較例1b アミン触媒(Kao#10)に 対して1.0当量のグルタル酸添加		実施例1 アミン触媒(Kao#10)に 対して2当量のコハク酸添加		実施例2 アミン触媒(Kao#10) にアミン触媒(Kao#10) として2当量のグルタル酸添加	
		量: 質量部		量: 質量部		量: 質量部	
成分		(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Excceno1 450 SN	40	40	40	40	40	40	40
Z450	40	40	40	40	40	40	40
EDP300	5	5	5	5	5	5	5
PL306	15	15	15	15	15	15	15
(ポリ)オール合計)	(100)						
L6988	2	2	2	2	2	2	2
ジカルボン酸	0	1.04	0.00785 モル	1.86	0.0157 モル	2.08	0.0157 モル
Kao #10	2	0.0157 モル	2	2	2	2	2
TMR2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
(添加剤合計)	(6.69)	(8.24)	(8.24)	(8.55)	(8.55)	(8.77)	(8.77)
混合ポリオール	100	100	100	100	100	100	100
LBA	26	26	26	26	26	26	26
(ポリ)オール(プレミックス合計)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)
i SO	123	123	123	123	123	123	123
反応混合物合計	249	249	249	249	249	249	249
貯蔵期間(日) (温度50°C)	0	9日後	15日後	0	9日後	15日後	0
CT(秒)	7	9	10	4	5	7	2.5
GT(秒)	63	67	72	74	79	85	78
TFT(秒)	83	88	94	113	129	135	129
FD(kg/m ³)	25.1	25.4	25.8	25.7	25.7	23.9	23.9

【0066】

実施例1および2の発泡試験の結果を、ジカルボン酸を添加しなかった比較例1aおよびグルタル酸0.5モル(1当量)を添加した比較例1bの結果と比較すると、コハク酸またはグルタル酸をアミン触媒(Kao#10)に対して1モル(2当量)の量で添加した場合には、クリーム時間(CT)がより短くなり、15日後のCTの変化はほとんど無

視できた。また、初期状態（0日目）と15日目のゲルタイム（G T）とタックフリータイム（T F T）の差は、ジカルボン酸を添加していない比較例1 a のものと比較して極めて小さく、ポリオールプレミックスの貯蔵安定性が改善されることが示唆された。

【0067】

比較例 1 c

実施例 1 のコハク酸の添加量をアミン触媒（K a o # 1 0）に対して 1 当量に変更した以外は、実施例 1 と同様にして発泡試験および結果の評価を行った。各成分の使用量（質量部）および発泡試験の評価結果を表 3 に示す

【0068】

アミン触媒（K a o # 1 0）に対して 1 当量のコハク酸を加えて、表 1 に記載の原料を用いて、上記発泡試験方法に従って発泡試験を行った。 10

【0069】

実施例 3

実施例 1 のコハク酸の添加量を 1 . 3 9 質量部（アミン触媒（K a o # 1 0）に対して 1 . 5 当量）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして発泡試験および結果の評価を行った。各成分の使用量（質量部）および発泡試験の評価結果を実施例 1 の結果とともに表 3 に示す。

【0070】

実施例 4

実施例 1 のコハク酸の添加量を 2 . 3 2 質量部（アミン触媒（K a o # 1 0）に対して 2 . 5 当量）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして発泡試験および評価を行った。各成分の使用量（質量部）および発泡試験の評価結果を実施例 1 および 3 の結果とともに表 3 に示す。 20

【0071】

【表3】

表3. 実施例3および4ならびに比較例1cにおける原料の添加量、ならびに発泡試験の評価結果

試験番号	アミン触媒(Kao#10) 1.0当量のコハク酸添加	実施例1c アミン触媒(Kao#10)に対して 1.5当量のコハク酸添加		実施例3 アミン触媒(Kao#10)に対して 2.5当量のコハク酸を添加		実施例4 アミン触媒(Kao#10)に対して 2.5当量のコハク酸を添加	
		量：質量部	量：質量部	量：質量部	量：質量部	量：質量部	量：質量部
Excenol 450 SN	40	40	40	40	40	40	40
Z450	40	40	40	40	40	40	40
EDP300	5	5	5	5	5	5	5
PL306	15	15	15	15	15	15	15
(ポリオール合計)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
L6988	2	2	2	2	2	2	2
ジカルボン酸	0.93	1.39	1.39	1.86	1.86	1.86	2.3
Kao #10	2	2	2	2	2	2	2
TMR2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
(添加剤合計)	(7.62)	(8.08)	(8.08)	(8.55)	(8.55)	(9.01)	(9.01)
混合ポリオール	100	100	100	100	100	100	100
LBA	26	26	26	26	26	26	26
(ポリオールプレミックス合計)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)
iso	123	123	123	123	123	123	123
反応混合物合計	249	249	249	249	249	249	249

貯蔵期間(日) (温度50°C)	0	9日後	15日後	0	9日後	15日後	0	9日後	15日後
CT(秒)	4	5	7	3	3	2.5	2.5	2	2
GT(秒)	62	67	75	71	72	73	78	79	91
TFT(秒)	83	106	108	111	113	118	129	137	143
FD(kg/m ³)	25.1	25.2	25.3	24.1	24.2	24.1	23.9	23.9	23.3

表3の結果から、コハク酸をアミン触媒（Kao #10）に対して1.5～2.5当量添加した場合には、ポリオールプレミックスのCTがより短くなり、15日間貯蔵してもほとんど変化しないことが示された。また、表3の結果から、ポリオールプレミックスを15日間貯蔵した後のGTおよびTFTの変化も、表2に示す比較例1aおよび1b、ならびに表3に示す比較例1cにおける変化よりも小さいことが示された。

【0073】

実施例5

実施例2のグルタル酸の添加量を1.55質量部（アミン触媒（Kao #10）に対して1.5当量）に変更した以外は、実施例2と同様にして発泡試験および評価を行った。各成分の使用量および発泡試験の評価結果を実施例2の結果とともに表4に示す。

10

【0074】

実施例6

実施例2のグルタル酸の添加量を2.59質量部（アミン触媒（Kao #10）に対して2.5当量）に変更した以外は、実施例2と同様にして発泡試験および評価を行った。各成分の使用量および発泡試験の評価結果を実施例2および5の結果とともに表4に示す。

【0075】

【表4】

表4. 実施例5、6および2における原料の添加量、ならびに発泡試験の評価結果

成分	実施例5 試験番号		実施例2 アミン触媒 (Kao#10) に対して 1.5 当量のグルタル酸添加		実施例6 アミン触媒 (Kao#10) に対して 2.0 当量のグルタル酸添加	
	量：質量部	量：質量部	量：質量部	量：質量部	量：質量部	量：質量部
Excenol 450 SN	40		40		40	
Z450	40		40		40	
EDP300	5		5		5	
PL306	15		15		15	
L6988	2		2		2	
ジカルボン酸	1.55		2.08		2.59	
Kao #10	2		2		2	
TMR2	0.8		0.8		0.8	
水	1.89		1.89		1.89	
混合ポリオール	100		100		100	
LBA (ポリオールプレミックス合計)	26 (126)		26 (126)		26 (126)	
i _{so}	123		123		123	
反応混合物合計	249		249		249	
貯蔵期間 (日) (温度 50°C)	0→9 日後→15 日後		0→9 日後→15 日後		0→9 日後→15 日後	
CT (秒)	3→3→3		2.5→2.5→2.5		2→2→2	
GT (秒)	74→75→76		75→74→76		74→74→77	
TFT (秒) FD (kg/m ³)	119→126→130 24.8→24.8→24.7		118→119→125 24.3→24.4→24.4		117→117→123 24.3→24.4→24.2	

【0076】

表4の結果から、グルタル酸をアミン触媒 (Kao # 10) に対して 1.5 ~ 2.5 当量添加した場合には、ポリオールプレミックスの CT がより短くなり、15日間貯蔵した後の変化をほとんど無視できた。また、表3の結果から、ポリオールプレミックスの 15

日間の貯蔵後の G T および T F T の変化が、表 2 に示す比較例 1 における変化よりも小さいことも示された。

【 0 0 7 7 】

比較例 2 ~ 5

アミン触媒 (K a o # 1 0) に対して異なる酸を 2 モル当量添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして発泡試験および結果の評価を行った。各成分の使用量および使用した酸の種類および発泡試験の評価結果を実施例 2 および 5 の結果とともに表 5 に示す。

【 0 0 7 8 】

【表5】

表5. 比較例2～5における2.0モル等量の酸の添加、原料の量および発泡試験の評価結果

成分	試験番号	実施例1 コハク酸2.0当量		実施例2 グルタル酸2.0当量		比較例2 マロン酸2.0当量		アシシン酸2.0当量		比較例3 ピメリン酸2.0当量		比較例4 ピメリン酸2.0当量		比較例5 吉草酸2.0当量		
		量：質量部														
Excenol 450 SN	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
Z450	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
EDP300	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
PL306	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
(ポリオール合計)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	
L6988	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
(ジ) カルボン酸	1.86	0.0157 モル	2.08	0.0157 モル	1.64	0.0157 モル	2.3	0.0157 モル	2.52	0.0157 モル	2.52	0.0157 モル	3.66	0.0032 モル (モノ酸)	3.66	0.0032 モル (モノ酸)
Kao #10	2	2	0.0157 モル	2	0.0157 モル	2	0.0157 モル	2	0.0157 モル	2	0.0157 モル	2	0.0157 モル	2	0.0157 モル	
TMR2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
水	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	
(添加剤合計)	(8.55)	(8.77)	(8.33)	(8.33)	(8.99)	(8.99)	(8.99)	(8.99)	(9.21)	(9.21)	(9.21)	(9.21)	(9.21)	(10.35)	(10.35)	
配合ポリオール	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
LBA	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	
(ポリオールプレミックス合計)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	(126)	
Iso	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	
反応混合物合計	249	249	249	249	249	249	249	249	249	249	249	249	249	249	249	
貯蔵期間(日) (温度 5°C)	0	9日後	15日後	0	9日後	15日後	0	9日後	15日後	0	9日後	15日後	0	9日後	15日後	
CT(秒)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	13	13	13	13	13	13	13	13	13	
GT(秒)	78	79	79	75	74	76	108	110	115	108	113	122	123	128	134	
TFT(秒)	129	137	143	118	119	125	180	196	200	165	168	175	188	190	195	
FD(kg/m³)	23.9	23.9	23.9	24.3	24.4	24.4	24.7	24.4	24.5	25	25.1	25.1	24.9	24.4	24.7	

【0079】

表5の結果から、CTおよび貯蔵安定性に関して、リンゴ酸(malic acid)およびコハク酸が他のジカルボン酸およびモノカルボン酸よりも有利な効果を有することが示された。

【0080】

添加されたジカルボン酸を含有する本発明のポリオールプレミックス組成物は、発泡剤としてハロゲン化オレフィンを含む条件下で反応性が向上し、貯蔵安定性も向上した硬質

ポリウレタンフォームを提供するため、実際の使用において極めて優れた硬質ポリウレタンフォームの製造に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 101/00 (2006.01) C 0 8 G 18/76 0 5 7
C 0 8 G 101:00

(74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟
(74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋
(74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
(72)発明者 柏 本 雄 大
大阪府東大阪市稻田本町1 - 17 - 12
(72)発明者 粉 井 利 和
兵庫県神戸市垂水区西舞子2丁目4 - 15 - 704

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開2014-084465(JP, A)
米国特許第02932621(US, A)
特表2001-503461(JP, A)
特開2009-013247(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 18 / 00 - 18 / 87
C 0 8 G 71 / 00 - 71 / 04