

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2022-514907
(P2022-514907A)

(43)公表日 令和4年2月16日(2022.2.16)

(51)国際特許分類

C 0 9 K 3/00 (2006.01)
C 0 8 J 9/14 (2006.01)

F I

C 0 9 K 3/00
C 0 8 J 9/14

テーマコード(参考)

4 F 0 7 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全31頁)

(21)出願番号 特願2021-535993(P2021-535993)
 (86)(22)出願日 令和1年12月19日(2019.12.19)
 (85)翻訳文提出日 令和3年6月18日(2021.6.18)
 (86)国際出願番号 PCT/US2019/067602
 (87)国際公開番号 WO2020/132319
 (87)国際公開日 令和2年6月25日(2020.6.25)
 (31)優先権主張番号 62/784,020
 (32)優先日 平成30年12月21日(2018.12.21)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
 (31)優先権主張番号 62/784,035
 (32)優先日 平成30年12月21日(2018.12.21)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
 (31)優先権主張番号 62/784,041

最終頁に続く

(71)出願人 500575824
ハネウェル・インターナショナル・イン
コーポレーテッド
Honeywell International Inc.
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2
8202 シャルロッテ, 300サウス.
ティロンストリート, スイート600
ハネウェル・インターナショナル・イン
コーポレーテッド インテレクチュアル
プロパティサービスグループ
(74)代理人 100118902
弁理士 山本 修
(74)代理人 100106208
弁理士 宮前 徹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロプロパンを含有する起泡剤組成物、及び発泡方法

(57)【要約】

発泡剤組成物は、発泡剤及び造核剤を含む。造核剤は1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロプロパンを含む。1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロプロパンは、発泡剤組成物の約0.5重量% ~ 約7重量%の量で発泡剤組成物中に存在する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡剤組成物であって、
発泡剤と、

1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン (TFMCB) を含む
造核剤であって、前記発泡剤組成物中に存在する前記TFMCBが、前記発泡剤組成物の
約0.5重量%～約7重量%の量で存在する、造核剤と、を含む、発泡剤組成物。

【請求項 2】

前記発泡剤が、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン
、HFO-1234ze (E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz (E)、HFO-1336mzz (Z)、HFO-1233zd (E)、HFO-1233zd (Z)、HFO-1224yd (E)、HFO-1224yd (Z)、C1-C4アルコ
ール、trans-ジクロロエチレン (trans-DCE)、ギ酸メチル、C1-C4アルデヒド、C3-C4ケトン、C2-C4エーテル、ジエーテル、水、CO2、及びこ
れらの組合せを含む、請求項1に記載の発泡剤組成物。

【請求項 3】

前記発泡剤が、シクロヘキサン、HFC-245fa、R-1233zd (E)、HFO-1336mzz (Z)、又はこれらの組合せを含む、請求項2に記載の発泡剤組成物。

【請求項 4】

前記発泡剤が、シクロヘキサンからなる、請求項3に記載の発泡剤組成物。

【請求項 5】

界面活性剤(複数可)、ポリマー改質剤(複数可)、強化剤(複数可)、着色剤(複数可)
、色素(複数可)、溶解度向上剤(複数可)、レオロジー調節剤(複数可)、可塑剤(複数可)
、引火性抑制剤(複数可)、抗菌剤(複数可)、粘度低下調節剤(複数可)、充
填剤(複数可)、蒸気圧調整剤(複数可)、触媒(複数可)、及びこれらのいずれか2つ
以上の組合せからなる群から選択される少なくとも1つのアジュvantを更に含む、請求
項1に記載の発泡剤組成物。

【請求項 6】

前記組成物中に存在する前記TFMCBが、前記発泡剤組成物の約1重量%～約7重量%
の量で存在する、請求項1に記載の発泡剤組成物。

【請求項 7】

前記組成物中に存在する前記TFMCBが、前記発泡剤組成物の約2重量%～約6重量%
の量で存在する、請求項1に記載の発泡剤組成物。

【請求項 8】

発泡性組成物であって、
発泡体形成剤と、

請求項1から7のいずれか一項に記載の発泡剤組成物と、を含む、発泡性組成物。

【請求項 9】

発泡体であって、

複数のポリマー性気泡と、

前記気泡のうちの少なくとも1つに含有される組成物であって、前記組成物が、
発泡剤、及び

1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン (TFMCB) を含む
造核剤であって、前記気泡中に存在する前記TFMCBが、前記組成物の約0.1重量%
～約3重量%の量で存在する、造核剤を含む、組成物と、を含む、発泡体。

【請求項 10】

前記発泡剤が、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン
、HFO-1234ze (E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz (E)、

10

20

40

50

、 H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) 、 H F O - 1 2 3 3 z d (E) 、 H F O - 1 2 3 3 z d (Z) 、 H F O - 1 2 2 4 y d (E) 、 H F O - 1 2 2 4 y d (Z) 、 C 1 - C 4 アルコール、 *trans* - ジクロロエチレン (*trans* - D C E) 、 ギ酸メチル、 C 1 - C 4 アルデヒド、 C 3 - C 4 ケトン、 C 2 - C 4 エーテル、 ジエーテル、 水、 C O 2 、 及びこれらの組合せを含む、 請求項 9 に記載の発泡体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、 1 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン (T F M C B) と、 これらの組成物を用いる発泡方法と、 これらの組成物を含む発泡体と、 を含む発泡剤組成物に関する。 10

【背景技術】

【0 0 0 2】

フルオロカーボン流体は、 発泡剤、 及び他の用途を含む、 様々な用途での使用に望ましい特性を有する。 残念ながら、 工業用途における特定のハイドロフルオロカーボン「 H F C 」の使用は地球温暖化に寄与すると現在考えられており、 したがって、 それらは現在使用を制限されている。 しかしながら、 H F C を含む新しく環境に安全な組成物の同定は、 これらの用途において有用となる多くの特性が容易に予測できないという事実に起因して、 複雑である。 例えば、 発泡剤組成物は、 許容可能な環境特性を有するだけでなく、 とりわけ、 化学的安定性、 低毒性又は毒性なし、 低引火性又は引火性なしであることも望ましい。 発泡剤はまた、 使用時に優れた性能を、 例えば、 優れた断熱特性及び他の望ましい発泡特性を有することも望ましい。 20

【0 0 0 3】

したがって、 業界は、 現在の組成物の許容可能かつ環境的により安全な代替物である、 新しい H F C 系の混合物を絶えず求めている。

【0 0 0 4】

例えば熱可塑性材料及び熱硬化性材料といった、 従来の発泡材料を作製するための方法及び組成物は、 長い間周知である。 これらの方法及び組成物は、 典型的には、 ポリマーマトリクス中に発泡構造を形成するために化学的及び / 又は物理的な発泡剤を利用している。 このような発泡剤には、 例えば、 アゾ化合物、 様々な揮発性有機化合物 (volatile organic compound : V O C) 及びクロロフルオロカーボン (chlorofluorocarbon : C F C) が含まれる。 化学発泡剤は、 典型的には、 窒素、 二酸化炭素又は一酸化炭素などのガスの放出を引き起こすポリマーマトリクスを形成する材料 (通常、 所定の温度 / 圧力における) との化学反応を含む、 一部の形態の化学的变化を受ける。 最も頻繁に使用される化学発泡剤のうちの 1 つは、 水である。 物理発泡剤は、 典型的にはポリマー又はポリマー前駆体材料中に溶解され、 次いで体積膨張して (再び、 所定の温度 / 圧力における) 、 発泡構造の形成に寄与する。 物理発泡剤は熱可塑性発泡体に関連して使用されることが多いが、 熱可塑性発泡体に関連した物理発泡剤の代わりに、 又はこれに加えて、 化学発泡剤を使用することができる。 例えば、 ポリ塩化ビニル系発泡体の形成に関連して、 化学発泡剤が使用されることが知られている。 熱硬化性発泡体に関連して、 化学発泡剤及び / 又は物理発泡剤を使用することが一般的である。 当然のことながら、 特定の化合物及びそれらを含有する組成物は、 化学的及び物理的な発泡剤を構成し得る。 30

【0 0 0 5】

従来、 C F C は、 硬質及び軟質ポリウレタン及びポリイソシアヌレート発泡体などのイソシアネート系発泡体の調製において、 標準的な発泡剤として使用されることが一般的であった。 例えば、 C C 1 3 F (C F C - 1 1) は標準的な発泡剤となっていた。 しかしながら、 この材料の使用は、 大気中へのその放出が成層圏内のオゾン層を損傷することを背景として、 国際的な条約により禁止されている。 結果として、 ニートな C F C - 1 1 がイソシアネート系発泡体及びフェノール性発泡体などの熱硬化性発泡体を形成するための標準発泡剤として使用されることは、 もはや概して一般的ではない。 40

【 0 0 0 6 】

CFCの問題はより多くの水素含有クロロフルオロアルカン(hydrogen-containing chlorofluoroalkane: HCFC)の利用をもたらした。例えば、CHCl₂CF₃(HCFC-123)、CH₂ClCHClF(HCFC-141b)は、大気中では比較的寿命が短い。しかしながら、HCFCはCFCに対して環境に優しい発泡剤であると考えられるが、そのような化合物はいくらかの塩素を含有しており、したがって、「オゾン破壊係数」(「Ozone Depletion Potential: ODP」と称される)を有する。非ゼロODPのため、HCFCは最終的に使用からの除去されることを目標とされている。

【 0 0 0 7 】

別の既知の部類の発泡剤には、非塩素付加である部分水素化フルオロカーボン('hydrogenated fluorocarbon: HFC'と称される)がある。発泡剤として現在使用されているHFCのうちの特定のものは、少なくとも1つの潜在的に深刻な問題を有し、つまりこれらは、概して、比較的高い固有熱伝導性(すなわち、不充分な断熱性)を有する。一方で、CF₃CH₂CF₂H('HFC-245fa')といった特定のより現代的なHFC発泡剤で作製された発泡体は、HFC-245fa蒸気の低熱伝導性に一部起因し、及び一部は微細気泡構造HFC-245faが発泡体に付与されることに起因して、改善された断熱を提供する。HFC-245faは、断熱用途、特に冷蔵庫、冷凍庫、冷蔵庫/冷凍庫、及びスプレーフォーム用途において広く使用されている。それにもかかわらず、多くのHFC流体は、比較的高い地球温暖化係数を有するという欠点を共有し、そして使用特性における所望の性能を維持しながら、可能な限り低い地球温暖化係数を有するハイドロフルオロカーボン又は他のフッ素化流体を使用することが望ましい。HFC-245fa、HFC-134a及びHFC-365mfcなどのより現代的なHFCでさえも、他のHFCと比較して低いにも関わらず、望ましい地球温暖化係数よりも高い地球温暖化係数を呈する。したがって、発泡断熱材、特に硬質発泡断熱材中の発泡剤としての地球温暖化係数のあるHFCの使用により、市販の発泡断熱材中の発泡剤のための望ましくない候補であるHFCがもたらされた。

10

20

30

【 0 0 0 8 】

したがって、これら及び他の用途において発泡剤として使用してきた組成物に対する魅力的な代替物である、新規化合物及び組成物の必要性が増している。

【 0 0 0 9 】

出願人は、したがって、組成物、特に発泡剤、発泡性組成物、発泡物品、並びに、有益な特性を提供し、かつ/又は上記の欠点のうちの1つ以上を回避するための方法及びシステムの必要性を理解することとなる。

【発明の概要】

【 0 0 1 0 】

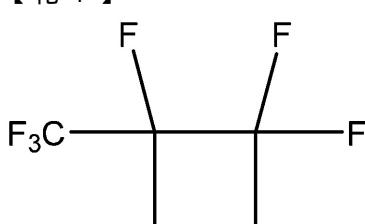
出願人は、上記の必要性及び他の必要性が、発泡剤組成物、発泡性組成物、発泡体、及び/又は1,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルシクロブタン(TFCM)を含む発泡物品の、方法、プロセス及び使用によって満たされ得ることを見出した。

【 0 0 1 1 】

化合物1,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルシクロブタン('TFCM')は、以下の化学構造を有する。

40

【化1】



【 0 0 1 2 】

50

1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン（「TFMCB」）はまた、1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン、1 - トリフルオロメチル - 1, 2, 2 - トリフルオロシクロブタン、1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - シクロブタン、又はヘキサフルオロプロピレン / エチレン環状二量体を含む、代替名で称することもできる。

【0013】

TFMCBは任意の適切な方法によって製造してもよい。好適な方法としては、米国特許第U.S.-A.-9856193号及び同第U.S.-A.-10005705号に記載される方法が挙げられ、これらの全体は参考により本明細書に組み込まれる。

【0014】

「地球温暖化係数（Global Warming Potential）」（以下「GWP」）は、様々なガスの地球温暖化への影響の比較を可能にするため開発された。これは、1トンの二酸化炭素の排出量に対して、どれ程のエネルギーを1トンのガスの排出量が所与の期間に吸収するかの尺度である。GWPが大きいほど、所与のガスは、CO₂と比較してその期間に地球をより温める。GWPに通常使用される期間は、100年である。GWPは、アリストが異なる気体の放出推定値を合計することを可能にする、一般的な尺度を提供する。

「気候変動に関する政府間パネル」（Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC）の第5次評価報告書（5th Assessment Report: AR5）（2014年）を参考されたい。TFMCBは、大気寿命及び放射効率から算出した44のGWPを有する（手順の参照：Hodnebrog, Etminan, Fuglestvedt, Marston, Myhre, Nielsen, Shine, Wallington「Global Warming Potentials and Radiative Efficiencies of Halocarbons and Related Compounds: A Comprehensive Review」Reviews of Geophysics, 51, 2013. DOI: 8755-1209/13/10.1002/rog.20013）。TFMCBは約44.のGWPである。

【0015】

LC₅₀とは、化合物の急性毒性の尺度である。化合物の急性吸入毒性は、the OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 403「Acute Inhalation Toxicity」（2009），Method B.2.（Inhalation）of Commission Regulation（EC）No. 440/2008.に記載の試験方法を用いて評価することができる。TFMCBは、19.15mg/L超のLC₅₀を有する。

【0016】

発泡剤組成物の文脈において、不燃物とは、不燃性であると判定される化合物又は組成物を意味する。溶媒 / 発泡剤の引火点は、ASTM D3828に従って決定されるよう、着火源が除去された後に液体の蒸気が燃焼し続ける最低温度を指す。100°F（37.8）未満の引火点を有しない発泡剤は、「NFPA 30: Flammable and Combustible Liquid Code」に従って、「不燃性」として分類される。

【0017】

TFMCBは任意の適切な方法によって製造してもよい。好適な方法としては、米国特許第U.S.-A.-9,856,193号及び同第U.S.-A.-10,005,705号に記載される方法が挙げられ、これらの開示の全体は参考により本明細書に組み込まれる。

1. 発泡剤組成物

【0018】

本発明は、1 - トリフルオロメチル - 1, 2, 2 - トリフルオロシクロブタン（TFMCB）を含む発泡剤組成物に関する。

【0019】

発泡剤は、少なくとも約7重量%、好ましくは少なくとも約10重量%、より好ましくは

10

20

30

40

50

少なくとも約15重量%、より好ましくは少なくとも約20重量%、より好ましくは少なくとも約25重量%、より好ましくは少なくとも約30重量%の発泡剤組成物、より好ましくは少なくとも約40重量%、より好ましくは少なくとも約50重量%の量のTFCBを含み得る。

【0020】

あるいは、発泡剤は、TFCBから本質的になってもよい。あるいは、発泡剤は、TFCBからなってもよい。

【0021】

発泡剤組成物は、1つ以上の共発泡剤と組み合わせて、上記の量のいずれかでTFCBを含んでもよい。

10

【0022】

1つ以上の共発泡剤は、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4アルコール、trans-ジクロロエチレン(trans-DCE)、ギ酸メチル、C1-C4アルデヒド、C3-C4ケトン、C2-C4エーテル、ジエーテル、水、CO₂、及びこれらの組合せからなる群から選択されてもよい。

【0023】

本発明の発泡剤がブタンを含む場合、ブタンは、イソブタン及びn-ブタンから選択することができる。このような発泡剤は熱可塑性発泡体の製造について特に好ましい。

20

【0024】

本発明の発泡剤がペンタンを含む場合、ペンタンは、イソペンタン、ノルマルペンタン、ネオペンタン及び/又はシクロペンタンから選択され得る。好ましくは、ペンタンは、シクロペンタンである。このような発泡剤は熱硬化性発泡体の製造について特に好ましい。

【0025】

炭化水素発泡剤(すなわち、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン)は、好ましくは、発泡剤組成物総量の約5重量%~約80重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約20重量%~約60重量%の量で発泡剤中に存在する。

30

【0026】

本発明の発泡剤がC1~C4アルコールを含む場合、アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール又はt-ブタノールから選択され得る。好ましくは、発泡剤は、発泡剤総量の約5重量%~約40重量%、より好ましくは約10重量%~約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約15重量%~約25重量%の量のアルコールを含む。

【0027】

本発明の発泡剤がエーテル又はジエーテルを含む場合、エーテルはジメチルエーテル又はジエチルエーテルであってもよく、ジエーテルはジメトキシメタン又はジエトキシエタンであり得る。好ましくは、発泡剤は、発泡剤総量の約5重量%~約40重量%、より好ましくは約10重量%~約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約15重量%~約25重量%の量のエーテルを含む。

40

【0028】

本発明の発泡剤がC1~C4アルデヒドを含む場合、アルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパノール、ブタノール及びイソブタノールから選択され得る。好ましくは、発泡剤は、発泡剤総量の約5重量%~約40重量%、より好ましくは約10重量%~約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約15重量%~約25重量%の量のアルデヒドを含む。

【0029】

本発明の発泡剤がC3~C4ケトンを含む場合、ケトンは、アセトン、メチルエチルケト

50

ン及びメチルイソブチルケトンから選択され得る。好ましくは、発泡剤は、発泡剤総量の約5重量%～約40重量%、より好ましくは約10重量%～約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約15重量%～約25重量%の量のケトンを含む。

【0030】

本発明の発泡剤が水を含む場合、発泡剤は、発泡剤組成物総量の約5重量%～約50重量%、より好ましくは約10重量%～約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約10重量%～約20重量%の量のH₂Oを含む。

【0031】

本発明の発泡剤がギ酸メチルを含む場合、発泡剤は、発泡剤組成物総量の約5重量%～約50重量%、より好ましくは約10重量%～約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約10重量%～約20重量%の量のギ酸メチルを含む。

【0032】

本発明の発泡剤が*trans*-ジクロロエチレンを含む場合、発泡剤は、発泡剤組成物総量の約5重量%～約50重量%、より好ましくは約10重量%～約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約10重量%～約20重量%の量の*trans*-ジクロロエチレンを含む。

【0033】

本発明の発泡剤がメチラールを含む場合、発泡剤は、発泡剤組成物総量の約5重量%～約50重量%、より好ましくは約10重量%～約40重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約10重量%～約20重量%の量のメチラールを含む。

【0034】

発泡剤がCO₂を含む場合、発泡剤は、発泡剤組成物総量の約5重量%～約60重量%、より好ましくは約20重量%～約50重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約40重量%～約50重量%の量のCO₂を含む。

【0035】

発泡剤が、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a又はHFC-365mfcなどのHFC共発泡剤を含む場合、HFC共発泡剤は、好ましくは、発泡剤組成物の総量の約5重量%～約80重量%、より好ましくは約10重量%～約75重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約25%～約75重量%、より好ましくは発泡剤総量の約20重量%～約60重量%の量で組成物中に存在する。

【0036】

発泡剤が、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)などのHFO共発泡剤を含む場合、HFO共発泡剤は、好ましくは、発泡剤組成物の総量の約5重量%～約80重量%、より好ましくは約10重量%～約75重量%、更により好ましくは発泡剤総量の約25%～約75重量%、より好ましくは発泡剤総量の約20重量%～約60重量%の量で組成物中に存在する。

【0037】

発泡剤組成物は、TFMCB及び共発泡剤から本質的になるか、又はTFMCB及び共発泡剤からなり得ることが理解されるであろう。

【0038】

発泡剤組成物は、好ましくは、約1000以下、より好ましくは約500以下、より好ましくは約150以下のGWPを有する。

【0039】

驚くべきことに、TFMCBは不燃性であることが見出された。したがって、発泡剤組成物は、好ましくは不燃性である。

2. 他の成分

【0040】

本開示の任意の実施形態に係る発泡剤組成物は、追加の構成成分を含んでもよいことが想

10

20

30

40

50

到されよう。このような任意の追加化合物としては、界面活性剤、ポリマー改質剤、強化剤、着色剤、色素、溶解度向上剤、レオロジー調節剤、可塑剤、引火性抑制剤、抗菌剤、粘度低下調節剤、充填剤、蒸気圧調整剤、触媒、分散剤、気泡安定化剤、界面活性剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

特定の界面活性剤は、任意であるが、好ましくは気泡安定化剤として機能するように添加される。いくつかの代表的な材料は、D C - 1 9 3 、 B - 8 4 0 4 及び L - 5 3 4 0 の名称で販売されている。これらは概して、米国特許第2,834,748号、同第2,917,480号及び同第2,846,458号に開示されているものなどのポリシロキサンポリオキシアルキレンブロックコポリマーであり、これらの各々は参照により本明細書に組み込まれる。発泡剤混合物のための他の任意の添加物としては、トリ(2-クロロエチル)ホスフェート、トリ(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリ(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリ(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、リン酸ニアノニウム、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム及びポリ塩化ビニルなどの難燃剤が挙げられ得る。

3. 発泡性組成物

【0042】

本発明は、本発明の発泡剤組成物、及び発泡体を形成することができる1つ以上の構成成分を含む、発泡性組成物を提供する。

【0043】

本明細書で使用する場合、用語「発泡体起泡剤(foam foaming agent)」とは、発泡体構造、好ましくは概して気泡性発泡体構造(cellular foam structure)を形成することができる構成成分、又は構成成分の組合せを指すために使用される。

【0044】

発泡体を形成することができる1つ以上の構成成分は、熱硬化性発泡体を形成することができる組成物であってもよい。熱硬化性発泡体の例としては、ポリウレタン及びポリイソシアヌレート発泡体、また並びにフェノール性発泡体が挙げられる。

【0045】

発泡体を形成することができる1つ以上の構成成分は、熱可塑性発泡体を形成することができる組成物であってもよいこともまた理解されよう。したがって、発泡体を形成することができる1つ以上の構成成分は、熱可塑性ポリマー及び/又は樹脂であってもよい。熱可塑性発泡体の例としては、例えば、式A_r-C₁H₂のモノビニル芳香族化合物などのポリオレフィンが挙げられ、式中、A_rは、ポリスチレン(PS)などのベンゼン系の芳香族炭化水素ラジカルである。本発明に係る好適なポリオレフィン樹脂の他の例としては、ポリエチレン及びエチレンコポリマーなどのエチレンホモポリマー、ポリプロピレン(PP)及びポリエチレンテレフタレート(PET)を含む、様々なエチレン樹脂が挙げられる。したがって、熱可塑性発泡体は、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)又はポリエチレンテレフタレート(PET)発泡体であってもよい。

【0046】

発泡体が熱可塑性発泡体である場合、発泡性組成物は、好ましくは押出成形可能な組成物である。したがって、発泡体は、好ましくは押出成形された熱可塑性発泡体である。より好ましくは、発泡体は、好ましくは押出ポリスチレン発泡体である。

【0047】

発泡体がフェノール性発泡体である場合、フェノール樹脂、触媒、及び任意には特許請求される本発明の発泡剤を有する無機充填剤を含む発泡性フェノール樹脂組成物を発泡させ、硬化させることによって、これを製造することができる。

4. 発泡体

【0048】

本発明はまた、本発明の発泡剤組成物を含む独立気泡発泡体にも関する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

発泡体は、硬質発泡体、軟質発泡体又はスキン層付き発泡体であってもよい。好ましくは、本発明は、本発明の発泡剤組成物を含む独立気泡硬質発泡体に関する。

【 0 0 5 0 】

本発明の発泡体は、ブロック、スラブ、積層体、現場注入発泡パネルなどのパネル、スプレー塗布発泡体及びフロスなどであってもよい。

【 0 0 5 1 】

出願人らは、本発明に係る発泡体の1つの利点は、Kファクタ又はラムダによって測定できるような、優れた熱性能を達成する能力であることを見出した。

【 0 0 5 2 】

本発明の発泡体、特に本発明の熱硬化性発泡体は、多種多様な用途で使用され得ることが想到される。特定の好ましい実施形態では、本発明は、冷蔵庫用発泡体、冷凍庫用発泡体、冷蔵庫／冷凍庫用発泡体、パネル発泡体、及び他の冷温又は低温製造用途を含む、本発明に係る家電用発泡体を含む。

【 0 0 5 3 】

本発明の発泡体は、特に、家電工業、低温産業、運輸業及び建築業（例えば、建物物エンベロープ）での使用のために提供される。

【 0 0 5 4 】

本発明に係る発泡体は、本発明の発泡剤に関連する低地球温暖化係数に加えて、断熱効率（特に、熱硬化性発泡体について）、寸法安定性、圧縮強度、断熱特性の経時変化を含む、1つ以上の並外れた特色、特徴及び／又は特性を提供する。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、本発明の発泡体（及び特に、熱硬化性発泡体）は、Kファクタ（BTU in / hr ft² °F）を40 °Fにおいて約0.14以下、より好ましくは0.135以下、更により好ましくは0.13以下で呈する。更には、本発明の発泡体（特に、熱硬化性発泡体）は、Kファクタ（BTU in / hr ft² °F）を75 °Fにおいて約0.16以下、より好ましくは0.15以下、更により好ましくは0.145以下で呈する。

【 0 0 5 6 】

本発明の発泡体は、本発明の範囲外の発泡剤で製造された発泡体に対して改善された機械的特性を呈し得る。例えば、発泡体は、シクロペンタンからなる発泡剤を利用することによって、実質的に同一の条件下において生成される発泡体よりも優れ、好ましくは少なくとも約10相対パーセント、更により好ましくは少なくとも約15相対パーセント高い、圧縮強度を有し得る。更に、発泡体は、発泡剤がHFC-245faからなることを除いて、実質的に同じ条件下において発泡体を作製することによって生成される圧縮強度に匹敵する商業的基準である圧縮強度を有してもよい。発泡体は、当該方向の各々において、少なくとも約12.5%の降伏（平行及び垂直方向にて）、更により好ましくは少なくとも約13%の降伏の圧縮強度を示し得る。

【 0 0 5 7 】

発泡体は、熱硬化性発泡体又は熱可塑性発泡体であってもよい。熱可塑性発泡体は、好ましくはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）又はポリエチレンテレフタレート（PET）である。好ましくは、熱可塑性発泡体は、押出成形された熱可塑性発泡体である。より具体的には、発泡体は、押出成形されたポリスチレン発泡体である。

【 0 0 5 8 】

発泡体が熱可塑性発泡体である場合、本発明の発泡剤は、TFMCB単独、又はCO₂、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、ブタン、イソブタン、HFO-1234ze（E）、HFO-1234yf、HFO-1336mzz（E）、HFO-1336mzz（Z）、HFO-1233zd（E）、HFO-1233zd（Z）、HFO-1224yd（E）、HFO-1224yd（Z）、エタノ

10

20

30

40

50

ール、ジメチルエーテル、アセトン、ギ酸メチル及びメチラールのうち1つ以上と組み合わせたTFMCBのいずれかを好ましくは含む。

【0059】

熱硬化性発泡体は、好ましくは、ポリイソシアネート、ポリウレタン又はフェノール性発泡体である。

【0060】

発泡体が熱硬化性発泡体である場合、本発明の発泡剤は、TFMCB単独、又は水、CO₂、ギ酸メチル、メチラール、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、HFC-152a、ギ酸、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、trans-1,2-ジクロロエチレン、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-134a及びHFC-134aのうち1つ以上と組み合わせたTFMCBのいずれかを好ましくは含む。

【0061】

フェノール性発泡体は、アルデヒドと、フェノール又はフェノール系化合物との化学反応から得られるレゾール樹脂であり得る。

5. 方法及びシステム

【0062】

発泡体を形成するために現在既知で入手可能な全ての方法及びシステムは、本発明に関連して使用するために、容易に適合可能であることが想到される。例えば、本発明の方法は、一般に、発泡性組成物へ本発明に係る発泡剤を組み込むことと、次いで、好ましくは本発明に係る発泡剤の体積膨張を引き起こす工程又は一連の工程によって組成物を発泡させることと、を必要とする。一般に、発泡剤の組込み及び形成のために現在使用されているシステム及び装置は、本発明に従って容易に使用することができると想到される。実際に、本発明の1つの利点は、既存の発泡方法及びシステムと概ね適合性のある、改良された発泡剤を提供することであると考えられる。

【0063】

したがって、本発明は、熱硬化性発泡体及び熱可塑性発泡体を含む全種類の発泡体を形成するための方法及びシステムを含むことが理解されるであろう。したがって、本発明は、従来の加工条件における従来の発泡装置に関連した、本発明の発泡剤の使用に関する。本方法は、したがって、マスターバッチ型の操作、ブレンド型の操作、第3の発泡剤添加、及び発泡体ヘッドにおける発泡剤添加を含む。

【0064】

熱可塑性発泡体に関して、好ましい方法は、一般に本発明に係る発泡剤を、熱可塑性材料、好ましくは熱可塑性ポリマーへ導入することと、次いで、発泡を引き起こすのに有効な条件へ熱可塑性材料を供することと、を含む。

【0065】

例えば、発泡剤を熱可塑性材料に導入する工程は、熱可塑性材料を含有する押出成形機(例えば、スクリュ押出機)に発泡剤を導入することを含んでもよく、そして発泡させる工程は、熱可塑性材料上の圧力を低下させ、それによって発泡剤の膨張を引き起こし、材料の発泡に寄与することを含んでもよい。

【0066】

本明細書に含まれる開示を特に考慮すれば、本発明の発泡剤が形成され、かつ/又は発泡性組成物に添加される順序及び方法は、本発明の操作性へ一般的には影響を与えないことが理解されるであろう。例えば、押出成形可能な発泡体の場合、発泡剤の様々な成分、更には発泡性組成物の構成成分は、押出成形装置への導入に先立って混合されなくともよく、又は更に、成分は押出成形装置の同じ場所に添加されなくともよい。その上、発泡剤は、直接か又はプレミックスの一部としてのいずれかで導入することができ、次いで、発泡性組成物の他の部分へと更に添加される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

したがって、この手段によって構成成分が押出成形機内で一緒になり、及び／又はより効果的に作動することを期待して、発泡剤の1つ以上の構成成分を、発泡剤の1つ以上の他の構成成分の添加場所よりも上流である押出成形機内の第1の位置に導入することが望ましい場合がある。それにもかかわらず、発泡剤の2つ以上の構成成分を予め合わせ、そして直接か又はプレミックスの一部としてかのいずれかで発泡性組成物中へ一緒に導入され、その後、発泡性組成物の他の部分へと更に添加することが好ましい場合がある。

【 0 0 6 8 】

本発明はまた、熱硬化性発泡体、好ましくはポリウレタン、ポリイソシアヌレート又はフェノール性発泡体を形成する方法にも関する。方法は一般に、本発明の発泡剤組成物を提供し、この発泡性組成物に発泡剤組成物を（直接的又は間接的）添加し、そして当技術分野で周知のように、発泡体又は気泡構造を形成するのに有効な条件下において発泡性組成物を反応させることを含む。「Polyurethanes Chemistry and Technology,」 Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NYに記載されている方法などの、技術分野で周知の方法のいずれかを、本発明に従って使用することができ、これは参照により本明細書に組み込まれる。概して、このような好ましい方法は、イソシアネート、ポリオール又はポリオールの混合物、本発明の発泡剤組成物、及び任意に、触媒、界面活性剤、難燃剤、着色剤又は他の添加物などの他の材料を組み合わせることによって、熱硬化性（例えば、ポリウレタン又はポリイソシアヌレート発泡体）を調製することを含む。

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

プレブレンドされた配合物中にポリウレタン又はポリイソシアヌレート発泡体のための構成成分を提供すると便利である。最も典型的には、プレブレンドされた配合物は、2つの構成成分へとプレブレンドされる。イソシアネート及び任意にある特定の界面活性剤は、一般に「A」成分と呼ばれる第1の成分を含む。ポリオール又はポリオール混合物、任意の界面活性剤、触媒、難燃剤は、一般に「B」成分と呼ばれる第2の成分を含む。発泡剤組成物は、A成分及び／又はB成分中に存在し得る。例えば、発泡剤組成物が2つの発泡剤を含む場合、第1の発泡剤はA成分中に存在してもよく、第2の発泡剤はB成分中に存在してもよい。

【 0 0 7 0 】

したがって、ポリウレタン又はポリイソシアヌレート発泡体は、A及びB側成分と一緒に混合して、発泡体、例えばブロック、スラブ、積層体、現場注入発泡パネル及び他の物品、スプレー塗布発泡体及びフロスなどを形成することによって容易に調製される。混合は、例えば小規模な調製物についてはハンドミックス、又は機械混合技術であってもよい。

【 0 0 7 1 】

本発明の方法及びシステムはまた、本発明に係る発泡剤を含有する、1つの成分熱硬化性発泡体、好ましくはポリウレタン発泡体を形成することも含む。発泡剤の一部は、好ましくは容器内の圧力においては液体である発泡体形成剤中に溶解されることによって、1つの成分発泡体の発泡体形成剤に含有してもよく、発泡剤の第2の部分は、別個のガス相として存在してもよい。このようなシステムでは、収容／溶解した発泡剤は、大部分が発泡体の膨張を引き起こし、別個のガス相は、発泡体形成剤に推進力を付与するように動作する。このような1つの構成成分のシステムは、典型的には、エアロゾルタイプ缶などの容器にパッケージされるのが好ましく、したがって本発明の発泡剤は、好ましくは、発泡体の膨張及び／又はパッケージから発泡体／発泡性材料を輸送するためのエネルギー、並びに好ましくはその両方を提供する。そのようなシステム及び方法は、完全に配合されたシステム（好ましくはイソシアネート／ポリオール系）でパッケージを充填し、本発明に係るガス状発泡剤を、パッケージ、好ましくはエアロゾルタイプ缶に導入することを含み得る。

【 0 0 7 2 】

50

「Polyurethanes Chemistry and Technology, Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NYに記載されている方法などの、技術分野で周知の方法のいずれかを、本発明の発泡体形成の実施形態に従って使用又は適合することができ、これは参照により本明細書に組み込まれる。

6. 造核剤としてのTFMCBの使用

【0073】

本発明の代替的な特徴は、TFMCBが造核剤として作用し得る発泡剤組成物に関する。本発明は、したがって、発泡体の形成における造核剤としてTFMCBを使用する、発泡剤組成物、発泡組成物及び発泡体に関する。TFMCBは、TFMCB以外の発泡剤、例えばHFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4アルコール、trans-ジクロロエチレン(trans-DCE)、ギ酸メチル、C1-C4アルデヒド、C3-C4ケトン、C2-C4エーテル、ジエーテル、水、CO₂、及びこれらの組合せのうち1つ以上などと組み合わせて使用される。

【0074】

造核剤としてTFMCBを含む発泡剤組成物は、例えば、最低約0.5、最低約1重量%、最低約1.5重量%、最低約2重量%、最低約2.5重量%、最低約3重量%若しくは最低約3.5重量%の量、又は最高約4重量%、最高約4.5重量%、最高約5重量%、最高約5.5重量%、最高約6重量%、最高約6.5重量%若しくは最高約7重量%の量、又は約0.5重量%～約7重量%、約1重量%～約6.5重量%、約1.5重量%～約6重量%、約2重量%～約5.5重量%、約2.5重量%～約5重量%、約3重量%～約4.5重量%、約3.5重量%～約4重量%、約2重量%～約4重量%若しくは約1重量%～約3.5重量%などの前述した値のいずれか2つの間の任意の値の量でTFMCBを含み得る。好ましくは、TFMCBを造核剤として含む発泡剤組成物は、約1重量%～約7重量%のTFMCBを含む。より好ましくは、TFMCBを造核剤として含む発泡剤組成物は、約2重量%～約6重量%のTFMCBを含む。最も好ましくは、TFMCBを造核剤として含む発泡剤組成物は、約3重量%～約5重量%のTFMCBを含む。

【0075】

驚くべきことに、TFMCBが7重量%以下の濃度で発泡剤組成物中において使用される場合、TFMCBは造核剤として機能することが見出された。得られた発泡体は、TFMCBが造核剤として使用される場合、熱伝導性の低下を示す。

【0076】

本発明は更に、熱可塑性発泡体の形成における造核剤としてのTFMCBの使用に関する。

【0077】

熱可塑性発泡体は、好ましくはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)又はポリエチレンテレフタレート(PET)である。好ましくは、熱可塑性発泡体は、押出成形された熱可塑性発泡体である。より具体的には、発泡体は、押出成形されたポリスチレン発泡体である。

【0078】

発泡体が熱可塑性発泡体である場合、本発明の発泡剤は、CO₂、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、ブタン、イソブタン、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、エタノール、ジメチルエーテル、アセトン、ギ酸メチル、シクロペンタン及びメチラールのうち1つ以上を好ましくは

10

20

30

40

50

含む。

【0079】

本発明は更に、熱硬化性発泡体の形成における造核剤としてのTFMCBの使用に関する。熱硬化性発泡体は、好ましくは、ポリイソシアネート、ポリウレタン又はフェノール性発泡体である。

【0080】

発泡体が熱硬化性発泡体である場合、本発明の発泡剤は、水、CO₂、ギ酸メチル、メチラール、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、HFC-152a、ギ酸、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、trans-1,2-ジクロロエチレン、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-134a及びHFC-134aのうち1つ以上を好ましくは含む。

【0081】

TFMCBが発泡剤組成物中に造核剤として存在して発泡体を生成する場合、TFMCBは、例えば、最低約0.1、最低約0.2重量%、最低約0.3重量%、最低約0.4重量%、最低約0.6重量%、最低約0.8重量%若しくは最低約1重量%の量、又は最高約1.2重量%、最高約1.4重量%、最高約1.6重量%、最高約1.8重量%、最高約2重量%、最高約2.5重量%若しくは最高約3重量%の量、又は約0.1重量%～約3重量%、約0.2重量%～約2.5重量%、約0.3重量%～約2重量%、約0.4重量%～約1.8重量%、約0.6重量%～約1.6重量%、約0.8重量%～約1.4重量%、約1重量%～約1.2重量%、約0.1重量%～約1重量%、約1重量%～約2重量%若しくは約1.2重量%～約2.5重量%などの前述した値のいずれか2つの間の任意の量で、発泡体中に好ましくは存在する。好ましくは、生成される発泡体は、約0.4重量%～約2.5重量%のTFMCBを含む。より好ましくは、生成される発泡体は、約0.6重量%～約2重量%のTFMCBを含む。最も好ましくは、生成される発泡体は、約0.8重量%～約1.2重量%のTFMCBを含む。全ての重量パーセントは総発泡体重量のものである。

【実施例】

【0082】

実施例1

シクロペンタンを有するポリウレタン発泡体プローランに対するTFMCBの影響

【0083】

ポリウレタン発泡体を、以下の組成物から調製した：Stepanopol PS 235 2ポリオール(100pphp)、Lupranate M 20ポリマーイソシアネート(173pphp)、NIAX Silicione L-6900界面活性剤(2pphp)、Dabco K15(2pphp)、Polycat 8(0.8pphp)、TCP(15pphp)及び水(0.8pphp)。シクロペンタン(cP)をプローランしたポリウレタン発泡体の熱伝導性に対する影響について、異なる用量のTFMCBを試験した。発泡剤及び造核剤としてのTFMCBを含む組成物を表1に示す。

【0084】

ポリオールのプレブレンドをイソシアネートと反応させて、ポリウレタン発泡体生成した。発泡体試料を、切断前に24時間硬化させた。熱伝導性値を、12"X12"X1"試料でLaser Comp FOX50 Heat Flow Meterを用いて記録した。

10

20

30

40

50

【表1】

表1 T F M C B 及びシクロペンタン (c P) でブローンされたポリウレタン
発泡体特性

発泡剤／造核剤組成物				特定温度における熱伝導性(mW/mK)		
シクロペンタン (pphp)	TFM C B (pphp)	TFM C B (重量%)	密度(pcf)	50° F	75° F	130° F
17. 76	0	0	2. 01	23. 31	23. 8	27. 6
17. 32	1. 13	6. 1	2. 09	22. 10	22. 55	26. 24
16. 87	2. 26	11. 8	2. 18	22. 54	22. 98	26. 75
15. 99	4. 52	22. 0	2. 04	23. 18	23. 22	27. 04
14. 21	9. 03	38. 9	2. 13	22. 03	22. 04	25. 88

表1 T F M C B 及びシクロペンタン (c P) でブローンされたポリウレタン
発泡体特性

【0085】

表1に見られるように、T F M C B 及びc Pでブローンされたポリウレタン発泡体試料は、驚くべきことに、T F M C B が造核剤として機能する場合、約7重量%未満のT F M C B の低減した熱伝導性を示す。約7重量%を超える場合、熱伝導性は、T F M C B がより多くの発泡剤として機能するにつれて増加し、高い熱伝導率c Pに取って代わる。この効果は全ての温度で見出され、造核剤として使用されるT F M C B を有する発泡体のより良好な断熱特性を示す。

実施例2

R - 2 4 5 f aを有するポリウレタン発泡体ブローンに対するT F M C B の影響

【0086】

ポリウレタン発泡体を、以下の組成物から調製した：Stepanopol PS 235 2 ポリオール(100pphp)、Lupranate M 20 ポリマーイソシアネート(173pphp)、NIAX Silicone L-6900 界面活性剤(2pphp)、Dabco K15(2pphp)、Polycat 8(0.8pphp)、TCP(15pphp)及び水(0.8pphp)。R 2 4 5 f aをブローンしたポリウレタン発泡体の熱伝導性に対する影響について、異なる用量のT F M C B を試験した。

発泡剤及び造核剤としてのT F M C B を含む組成物を表2に示す。

【0087】

ポリオールのプレブレンドをイソシアネートと反応させて、ポリウレタン発泡体生成した。発泡体試料を、切断前に24時間硬化させた。熱伝導性値を、12" X 12" X 1" 試料でLaser Comp FOX 50 Heat Flow Meterを用いて記録した。

【表2】

表2 T F M C B 及びR 2 4 5 f aでブローンされたポリウレタン発泡体特性

発泡剤／造核剤組成物				特定温度における熱伝導性(mW/mK)		
R 2 4 5 f a (pphp)	TFM C B (pphp)	TFM C B (重量%)	密度(pcf)	50° F	75° F	130° F
34. 00	0	0	2. 03	19. 3	21. 07	25. 14
32. 30	2. 26	6. 5	2. 13	18. 95	20. 55	24. 72
30. 60	4. 52	12. 9	2. 08	19. 79	21. 06	23. 95
27. 20	9. 03	24. 9	2. 31	20. 27	21. 14	24. 17
23. 80	13. 55	36. 3	2. 17	20. 27	21. 12	24. 59

表2 T F M C B 及びR 2 4 5 f aでブローンされたポリウレタン発泡体特性

【0088】

表2に見られるように、T F M C B 及びR - 2 4 5 f aでブローンされたポリウレタン発泡体試料は、驚くべきことに、T F M C B が造核剤として機能する場合、約7重量%未満

のTFMCBの低減した熱伝導性を示す。約7重量%を超える場合、熱伝導性は、TFMCBがより多くの発泡剤として機能するにつれて増加し、R245faに取って代わる。造核効果は、R245faの熱伝導性がcPと比較して低いことから、実施例2と同様に劇的ではない。この効果は50°F及び75°Fで見出され、造核剤として使用されるTFMCBを有する発泡体のより良好な断熱特性を示す。

【0089】

実施例3

R-1233zd(E)(Solstice(登録商標)LBA)を有するポリウレタン発泡体プローンに対するTFMCBの影響

ポリウレタン発泡体を、以下の組成物から調製した：Stepanpol PS 235 10
2ポリオール(100°p)、Lupranate M 20ポリマーイソシアネート(173pphp)、NIAX Silicone L-6900界面活性剤(2pphp)、Dabco K15(2pphp)、Polycat 8(0.8pphp)、TCP(15pphp)及び水(0.8pphp)。R-1233zd(E)をプローンしたポリウレタン発泡体の熱伝導性に対する影響について、異なる用量のTFMCBを試験した。発泡剤及び造核剤としてのTFMCBを含む組成物を表3に示す。

【0090】

ポリオールのプレブレンドをイソシアネートと反応させて、ポリウレタン発泡体生成した。発泡体試料を、切断前に24時間硬化させた。熱伝導性値を、12"X12"X1"試料でLaser Comp FOX50 Heat Flow Meterを用いて記録した。 20

【表3】

表3 TFMCB及びR1233zd(E)でプローンされたポリウレタン発泡体特性

発泡剤／造核剤組成物				特定温度における熱伝導性(mW/mK)		
R1233zd (E)(pphp)	TFMCB (pphp)	TFMCB (重量%)	密度(pcf)	50°F	75°F	130°F
33.00	0	0	2.01	18.85	20.42	24.22
32.18	1.13	3.4	2.09	19.08	20.65	24.46
31.35	2.26	6.7	2.18	18.48	19.89	23.60
29.70	4.52	13.2	2.04	18.66	19.95	23.70
26.40	9.04	25.5	2.13	19.41	20.39	23.95

30

表3 TFMCB及びR1233zd(E)でプローンされたポリウレタン発泡体特性

【0091】

表3に見られるように、TFMCB及びR-1233zd(E)でプローンされたポリウレタン発泡体試料は、TFMCBが造核剤として機能する場合、約7重量%の未満のTFMCBの低減した驚くべき熱伝導性を依然として示す。造核効果は、R-1233zd(E)の熱伝導性がcPと比較して低いことから、実施例2と同様に劇的ではない。この効果は全ての温度で見出され、造核剤として使用されるTFMCBを有する発泡体のより良好な断熱特性を示す。

実施例4

HFO-1336mzz(Z)を有するポリウレタン発泡体プローンに対するTFMCBの影響

【0092】

ポリウレタン発泡体を、以下の組成物から調製した：Stepanpol PS 235 2ポリオール(100°p)、Lupranate M 20ポリマーイソシアネート(173pphp)、NIAX Silcone L-6900界面活性剤(2pphp)、Dabco K15(2pphp)、Polycat 8(0.8pphp)、TCP(15pphp)及び水(0.8pphp)。HFO-1336mzz(Z)をプローンしたポリウレタン発泡体の熱伝導性に対する影響について、異なる用量のTFMCBを試験した。発泡剤及び造核剤としてのTFMCBを含む組成物を表4に示す。

40

50

【表4】

表4 T F M C B 及び H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) でプローンされたポリウレタン発泡体特性

発泡剤／造核剤組成物				特定温度における熱伝導性(mW/mK)		
1336mzz(Z) (pphp)	TFM C B (pphp)	TFM C B (重量%)	密度 (pcf)	50° F	75° F	130° F
41. 63	0	0	2. 26	21. 37	20. 24	23. 26
40. 59	1. 13	2. 7	2. 34	21. 15	19. 85	22. 98
39. 55	2. 26	5. 4	2. 32	21. 26	20. 02	23. 07
37. 47	4. 52	10. 8	2. 33	21. 75	20. 43	23. 17
33. 30	9. 04	21. 4	2. 31	22. 47	21. 31	23. 65

表4 T F M C B 及び H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) でプローンされたポリウレタン発泡体特性

【0093】

表4に見られるように、T F M C B 及び H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) でプローンされたポリウレタン発泡体試料は、T F M C B が造核剤として機能する場合、約7重量%の未満のT F M C B の低減した驚くべき熱伝導性を依然として示す。この効果は全ての温度で見出され、造核剤として使用されるT F M C B を有する発泡体のより良好な断熱特性を示す。

実施例5

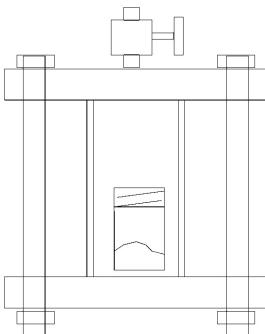
【0094】

この実施例は、ポリスチレン発泡体の製造における本発明に係る発泡剤組成物の使用を例示する。

【0095】

特定の発泡剤及びポリマーが、発泡体を生成することができるかどうかと、発泡体の品質とを決定する補助として、試験装置及びプロトコルが確立されている。粉碎ポリマー (D o w P o l y s t y r e n e 6 8 5 D) 及び発泡剤を容器内で合わせる。容器のスケッチを以下に示す。容器容積は 2 0 0 c m ³ であり、2本のパイプフランジと、直径2インチ断面のスケジュール40ステンレス鋼パイプ4インチ長とから作製される。容器をオープンに入れ、温度を約190° F ~ 約285° F 、好ましくはポリスチレンについては265° F に設定し、温度平衡に達するまで維持する。

【表5】



【0096】

次いで、容器内の圧力を解放し、発泡ポリマーを迅速に生成する。発泡剤はポリマーがその中へ溶解するにつれてポリマーを可塑化する。このようにして、この方法を用いて生成された発泡体の得られた密度を、上の表1 ~ 4 に示す。データは、発泡ポリスチレンが本発明に従って入手可能であることを示す。

実施例6

ポリスチレン発泡体

10

20

30

40

50

【0097】

この実施例は、ツインスクリュ型押出成形機で形成されたポリスチレン発泡体の発泡剤である、TFMCBの性能を実証する。本実施例で使用される装置は、以下の特徴を有するLeisritzツインスクリュ押出成形機である。

- ・ 30mmの共回転スクリュ
- ・ L : D比 = 40 : 1

【0098】

押出成形機は10の部品に分割されており、各々はL : Dが4 : 1であることを表す。ポリスチレン樹脂を第1の部品に導入し、発泡剤を第6の部品に導入し、押出物は第10の部品から出した。押出成形機は主に溶融 / 混合押出機として操作された。後続の冷却押出成形機はタンデム式に接続されており、設計特性は以下の通りであった。

- ・ Leisritzツインスクリュ押出成形機
- ・ 40mmの共回転スクリュ
- ・ L : D比 = 40 : 1
- ・ 押型 : 5.0mmの円形

【0099】

ポリスチレン樹脂、すなわちNova 1600として同定されたNova Chemicalの一般押出グレードのポリスチレンが、上記の条件下で押出成形機へ供給される。樹脂は375°F ~ 525°Fの推奨溶融温度を有する。押型における押出成形機の圧力は約1320ポンド / 平方インチ (psi) であり、押型における温度は約115である。

【0100】

本質的にTFMCBからなる発泡剤が、造核剤として全発泡剤に基づき約0.5重量%のタルクと共に、上記の位置で押出成形機に加えられる。直径およそ30mmの発泡体は、視覚的に非常に良好な品質、非常に微細な気泡サイズであり、目に見える又は明らかなブローホール又は空隙を有しない。

実施例7

ポリスチレン発泡体

【0101】

造核剤が省略されていることを除いて、実施例6のこの手順を繰り返す。発泡体の密度は、0.1グラム / 立方センチメートルの範囲であった。気泡サイズの直径は約400nmである。直径およそ30mmの発泡体は、視覚的に非常に良好な品質、微細な気泡構造であり、目に見える又は明らかな空隙を有しない。

実施例8

ポリウレタン発泡体圧縮強度

【0102】

この実施例は、炭化水素共発泡剤と組み合わせて使用されるTFMCBの性能、特にポリウレタン発泡体の圧縮強度性能におけるTFMCB及びシクロペンタン共発泡剤を含む組成物の有用性を実証する。

【0103】

市販の冷蔵庫用ポリウレタン発泡体配合物（発泡体形成剤）が提供される。ポリオールブレンドは、商業用ポリオール（複数可）、触媒（複数可）及び界面活性剤（複数可）から構成された。標準的な市販のポリウレタン加工装置が発泡体形成プロセスに使用される。およそ60モルパーセントの濃度のTFMCBと、全発泡剤のおよそ40パーセントの濃度のシクロペンタンとを含む、発泡剤の組合せを形成した。この実施例は、シクロペンタン共発泡剤と組み合わせたTFMCBの組合せの物理的特性性能を例示する。

実施例9

ポリウレタン発泡体Kファクタ

【0104】

ポリウレタン発泡体を調製し、市販の「装具型」ポリウレタン配合物として使用するよう

10

20

30

40

50

に適合させる。実施例 1 に記載された同じ発泡体配合物は、発泡体形成プロセスにおいて、同じ標準的な市販のポリウレタン加工装置と関連して使用される。発泡剤を除き、同一の構成成分、システム及び器財を用いて、いくつかのシステムが各システムで調製される。本発明に係る発泡剤に加えて、HFC-134a、HFC-245fa 及びシクロペンタンもまた、各々が発泡剤として試験される。各システムにおいて、発泡剤は、ポリオールブレンドへ実質的に同じモル濃度で添加される。ポリオールブレンドは、商業用ポリオール（複数可）、触媒（複数可）及び界面活性剤（複数可）から構成される。発泡体は、標準的な商業的製造操作、例えば冷蔵用途のための発泡体を作製するための商業的操業に従って、調製される。

実施例 10

10

ポリスチレン発泡体

【0105】

この実施例では、造核剤としてのTFMCB と、ツインスクリュ型押出成形機で形成されたポリスチレン発泡体用のTFMCB 以外の発泡剤とを含む、発泡剤組成物の性能を実証する。この装置は、以下の特徴を有するLeistritzツインスクリュ押出成形機である。

- ・ 30mm の共回転スクリュ
- ・ L : D 比 = 40 : 1

【0106】

押出成形機は 10 の部品に分割されており、各々は L : D が 4 : 1 であることを表す。ポリスチレン樹脂を第 1 の部品に導入し、発泡剤組成物を第 6 の部品に導入し、押出物は第 10 の部品から出す。押出成形機は主に溶融 / 混合押出機として操作される。後続の冷却押出成形機はタンデム式に接続されており、設計特性は以下の通りである。

- ・ Leistritzツインスクリュ押出成形機
- ・ 40mm の共回転スクリュ
- ・ L : D 比 = 40 : 1
- ・ 押型 : 5.0mm の円形

【0107】

ポリスチレン樹脂、すなわち Nova 1600 として同定された Nova Chemical の一般押出グレードのポリスチレンが、上記の条件下で押出成形機へ供給される。樹脂は 375 °F ~ 525 °F の推奨溶融温度である。押型における押出成形機の圧力は約 1320 ポンド / 平方インチ (psi) であり、押型における温度は約 115 °F である。

30

【0108】

造核剤として TFMCB と、TFMCB 以外の発泡剤とから本質的になる発泡剤組成物を、上記の位置で押出成形機に加える。直径およそ 30 ミリメートルの発泡体が生成される。

実施例 11

40

ポリウレタン発泡体圧縮強度

【0109】

この実施例では、炭化水素発泡剤と組み合わせて使用される造核剤としてのTFMCB の性能と、特に、ポリウレタン発泡体の生成における造核剤としてのTFMCB 及び発泡剤としてのシクロペンタンを含む組成物の有用性と、そのようなポリウレタン発泡体の圧縮強度性能と、を実証する。

【0110】

50

市販の冷蔵庫用ポリウレタン発泡体配合物（発泡体形成剤）が提供される。ポリオールブレンドは、商業用ポリオール（複数可）、触媒（複数可）及び界面活性剤（複数可）から構成される。標準的な市販のポリウレタン加工装置が発泡体形成プロセスに使用される。発泡剤として、およそ 6.5 重量 % の濃度のTFMCB 及びシクロペンタンを含む、発泡剤組成物を形成する。本実施例では、造核剤としてのTFMCB 及び発泡剤としてのシク

ロペンタンを含む、発泡剤組成物の物理的特性性能を例示する。

実施例 1 2

ポリウレタン発泡体 K ファクタ

【 0 1 1 1 】

ポリウレタン発泡体を調製し、市販の「装具型」ポリウレタン配合物として使用するよう 10 に適合させる。実施例 1 に記載された同じ発泡体配合物は、発泡体形成プロセスにおいて、同じ標準的な市販のポリウレタン加工装置と関連して使用される。発泡剤組成物を除き、同一の構成成分、システム及び器財を用いて、いくつかのシステムが各システムで調製される。造核剤として T F M C B と、本発明に係るシクロペンタン、H F C - 2 4 5 f a 、R - 1 2 3 3 z d (E) 又は H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) を含む発泡剤とを含む発泡剤組成物に加えて、シクロペンタン、H F C - 2 4 5 f a 、R - 1 2 3 3 z d (E) 又は H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) は、各々、造核剤として T F M C B を使用せずに発泡剤として試験される。各システムにおいて、発泡剤組成物は、ポリオールブレンドへ実質的に同じモル濃度で添加される。ポリオールブレンドは、商業用ポリオール（複数可）、触媒（複数可）及び界面活性剤（複数可）から構成される。発泡体は、標準的な商業的製造操作、例えば冷蔵用途のための発泡体を作製するための商業的操業に従って、調製される。

態様

【 0 1 1 2 】

本発明は以下の番号付けした実施形態を参照して更に例示される。番号付けした実施形態の主題は、本明細書又は特許請求の範囲の 1 つ以上の主題と更に組み合わされてもよい。 20

【 0 1 1 3 】

態様 1 は、発泡剤及び造核剤を含む発泡剤組成物である。造核剤は 1 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン (T F M C B) を含む。 T F M C B は、発泡剤組成物の約 0 . 5 重量 % ~ 約 7 重量 % の量で発泡剤組成物中に存在する。

【 0 1 1 4 】

態様 2 は、発泡剤が、H F C - 1 5 2 a 、H F C - 2 4 5 f a 、H F C - 1 3 4 、H F C - 1 3 4 a 、H F C - 3 6 5 m f c 、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、H F O - 1 2 3 4 z e (E) 、H F O - 1 2 3 4 y f 、H F O - 1 3 3 6 m z z (E) 、H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) 、H F O - 1 2 3 3 z d (E) 、H F O - 1 2 3 3 z d (Z) 、H F O - 1 2 2 4 y d (E) 、H F O - 1 2 2 4 y d (Z) 、C 1 - C 4 30 アルコール、t r a n s - ジクロロエチレン (t r a n s - D C E) 、ギ酸メチル、C 1 - C 4 アルデヒド、C 3 - C 4 ケトン、C 2 - C 4 エーテル、ジエーテル、水、C O 2 、及びこれらの組合せを含む、態様 1 に記載の発泡剤組成物である。

【 0 1 1 5 】

態様 3 は、発泡剤が、シクロペンタン、H F C - 2 4 5 f a 、R - 1 2 3 3 z d (E) 、H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) 、又はこれらの組合せを含む、態様 2 に記載の発泡剤組成物である。

【 0 1 1 6 】

態様 4 は、発泡剤が、シクロペンタンからなる、態様 3 に記載の発泡剤組成物である。

【 0 1 1 7 】

態様 5 は、発泡剤が、H F C - 2 4 5 f a からなる、態様 3 に記載の発泡剤組成物である。

【 0 1 1 8 】

態様 6 は、発泡剤が、R - 1 2 3 3 z d (E) からなる、態様 3 に記載の発泡剤組成物である。

【 0 1 1 9 】

態様 7 は、発泡剤が、H F O - 1 3 3 6 m z z (Z) からなる、態様 3 に記載の発泡剤組成物である。

【 0 1 2 0 】

態様 8 は、界面活性剤（複数可）、ポリマー改質剤（複数可）、強化剤（複数可）、着色 50

剤（複数可）、色素（複数可）、溶解度向上剤（複数可）、レオロジー調節剤（複数可）、可塑剤（複数可）、引火性抑制剤（複数可）、抗菌剤（複数可）、粘度低下調節剤（複数可）、充填剤（複数可）、蒸気圧調整剤（複数可）、触媒（複数可）、及びこれらの中のいずれか2つ以上の組合せからなる群から選択される少なくとも1つのアジュバントを更に含む、態様1から7のいずれか一項に記載の発泡剤組成物である。

【0121】

態様9は、組成物中に存在するTFMCBが、発泡剤組成物の約1重量%～約7重量%の量で存在する、態様1から8のいずれか一項に記載の発泡剤組成物である。

【0122】

態様10は、組成物中に存在するTFMCBが、発泡剤組成物の約2重量%～約6重量%の量で存在する、態様1から8のいずれか一項に記載の発泡剤組成物である。

【0123】

態様11は、組成物中に存在するTFMCBが、発泡剤組成物の約3重量%～約5重量%の量で存在する、態様1から8のいずれか一項に記載の発泡剤組成物である。

【0124】

態様12は、発泡体の製造における、態様1から11のいずれか一項に記載の発泡剤組成物の使用である。

【0125】

態様13は、熱可塑性発泡体の製造における、態様1から11のいずれか一項に記載の発泡剤組成物の使用である。

【0126】

態様14は、熱可塑性発泡体が、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）又はポリエチレンテレフタレート（PET）である、態様13に記載の使用である。

【0127】

態様15は、熱可塑性発泡体が、押出成形された熱可塑性発泡体である、態様13又は14のいずれか一項に記載の使用である。

【0128】

態様16は、熱可塑性発泡体が、押出成形されたポリスチレン発泡体である、態様13又は14のいずれか一項に記載の使用である。

【0129】

態様17は、発泡剤が、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン、HFO-1234ze（E）、HFO-1234yf、HFO-1336mzz（E）、HFO-1336mzz（Z）、HFO-1233zd（E）、HFO-1233zd（Z）、HFO-1224yd（E）、HFO-1224yd（Z）、C1-C4アルコール、trans-ジクロロエチレン（trans-DCE）、ギ酸メチル、C1-C4アルデヒド、C3-C4ケトン、C2-C4エーテル、ジエーテル、水、CO₂、及びこれらの組合せを含む、態様13から16のいずれか一項に記載の使用である。

【0130】

態様18は、熱硬化性発泡体の製造における、態様1から17のいずれか一項に記載の発泡剤組成物の使用である。

【0131】

態様19は、熱硬化性発泡体が、ポリイソシアネート、ポリウレタン又はフェノール性発泡体である、態様18に記載の使用である。

【0132】

態様20は、発泡体形成剤及び発泡剤組成物を含む、発泡性組成物である。発泡剤は発泡剤及び造核剤を含む。造核剤は1,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルシクロブタン（TFMCB）を含む。TFMCBは、発泡剤組成物の約0.5重量%～約7重量%の量で発泡剤組成物中に存在する。

10

20

30

40

50

【0133】

態様21は、発泡体形成剤が、少なくとも1つの熱硬化性発泡体成分を含む、態様20に記載の発泡性組成物である。

【0134】

態様22は、少なくとも1つの熱硬化性成分が、ポリウレタン発泡体を形成することができる、態様21に記載の発泡性組成物である。

【0135】

態様23は、発泡体形成剤が、少なくとも1つの熱可塑性発泡体成分を含む、態様20に記載の発泡性組成物である。

【0136】

態様24は、少なくとも1つの熱可塑性発泡体成分が、ポリスチレン、エチレンホモポリマー、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)及びこれらの組合せからなる群から選択される、態様23に記載の発泡性組成物である。

【0137】

態様25は、発泡剤が、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4アルコール、trans-ジクロロエチレン(trans-DCE)、ギ酸メチル、C1-C4アルデヒド、C3-C4ケトン、C2-C4エーテル、ジエーテル、水、CO2及びこれらの組合せを含む、態様20から24のいずれか一項に記載の発泡性組成物である。

【0138】

態様26は、発泡剤が、シクロヘキサン、HFC-245fa、R-1233zd(E)、HFO-1336mzz(Z)、又はこれらの組合せを含む、態様25に記載の発泡性組成物である。

【0139】

態様27は、発泡剤が、シクロヘキサンからなる、態様26に記載の発泡性組成物である。

【0140】

態様28は、発泡剤が、HFC-245faからなる、態様26に記載の発泡性組成物である。

【0141】

態様29は、発泡剤が、R-1233zd(E)からなる、態様26に記載の発泡性組成物である。

【0142】

態様30は、発泡剤が、HFO-1336mzz(Z)からなる、態様25-6に記載の発泡性組成物である。

【0143】

態様31は、複数のポリマー性気泡と、気泡のうち少なくとも1つに含有される組成物と、を含む発泡体である。本組成物は発泡剤及び造核剤を含む。造核剤は1,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルシクロブタン(TFCMB)を含む。TFCMBは、組成物の約0.1重量%~約3重量%の量で気泡中に存在する。

【0144】

態様32は、TFCMBが、組成物の約0.4重量%~約2.5重量%の量で気泡中に存在する、態様21に記載の発泡組成物である。

【0145】

態様33は、TFCMBが、組成物の約0.6重量%~約2重量%の量で気泡中に存在する、態様21に記載の発泡組成物である。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 6 】

態様 3 4 は、 T F M C B が、 組成物の約 0 . 8 重量 % ~ 約 1 . 2 重量 % の量で気泡中に存在する、 態様 2 1 に記載の発泡組成物である。

【 0 1 4 7 】

態様 3 5 は、 硬質発泡体の形態にある、 態様 3 1 から 3 4 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 4 8 】

態様 3 6 は、 軟質発泡体の形態にある、 態様 3 1 から 3 4 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 4 9 】

態様 3 7 は、 スキン層付き発泡体の形態にある、 態様 3 1 から 3 4 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 5 0 】

態様 3 8 は、 連続気泡発泡体の形態にある、 態様 3 1 から 3 7 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 5 1 】

態様 3 9 は、 独立気泡発泡体の形態にある、 態様 3 1 から 3 7 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 5 2 】

態様 4 0 は、 ブロック、 スラブ、 積層体、 現場注入発泡パネルなどのパネル、 スプレー塗布発泡体及びフロスなどである、 態様 3 1 から 3 9 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 5 3 】

態様 4 1 は、 家電用発泡体である、 態様 3 1 から 3 9 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 5 4 】

態様 4 2 は、 冷蔵庫用発泡体、 冷凍庫用発泡体、 冷蔵庫 / 冷凍庫用発泡体、 パネル発泡体、 及び他の冷温又は低温製造用途である、 態様 4 1 に記載の発泡体である。

【 0 1 5 5 】

態様 4 3 は、 押出成形された熱可塑性発泡体である、 態様 3 1 から 4 2 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 5 6 】

態様 4 4 は、 押出成形されたポリスチレン発泡体である、 態様 3 1 から 4 2 のいずれか一項に記載の発泡体である。

【 0 1 5 7 】

態様 4 5 は、 態様 3 1 から 4 4 のいずれか一項に記載の発泡体を含む、 冷蔵庫である。

【 0 1 5 8 】

態様 4 6 は、 態様 3 1 から 4 4 のいずれか一項に記載の発泡体を含む、 冷凍庫である。

【 0 1 5 9 】

態様 4 7 は、 態様 1 から 1 1 の発泡剤組成物を発泡体形成剤へと導入することと、 次いで発泡を引き起こすのに有効な条件に発泡形成剤を供することと、 を含む、 態様 3 1 から 4 4 のいずれか一項に記載の発泡体を形成する方法である。

【 0 1 6 0 】

態様 4 8 は、 発泡体形成剤を提供することを更に含み、 ここで、 発泡体形成剤を提供することが、 ポリオールとイソシアネートとを一緒に混合し、 ポリオールとイソシアネートとを一緒に反応させることと、 を含む、 態様 4 7 に記載の方法である。

【手続補正書】

【提出日】令和3年6月23日(2021.6.23)

【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】

発泡剤組成物であって、

発泡剤と、

1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン(TFCMB)を含む
造核剤であって、前記発泡剤組成物中に存在する前記TFCMBが、前記発泡剤組成物の
約0.5重量% ~ 約7重量%の量で存在する、造核剤と、を含む、発泡剤組成物。

【請求項2】

前記発泡剤が、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mf、
プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン、
HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、
HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd
(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4アルコ
ール、trans-ジクロロエチレン(trans-DCE)、
ギ酸メチル、C1-C4アルデヒド、C3-C4ケトン、C2-C4エーテル、ジエーテル、水、CO2、及びこ
れらの組合せを含む、請求項1に記載の発泡剤組成物。

【請求項3】

発泡体であって、

複数のポリマー性気泡と、

前記気泡のうちの少なくとも1つに含有される組成物であって、前記組成物が、
発泡剤、及び

1, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルシクロブタン(TFCMB)を含む
造核剤であって、前記気泡中に存在する前記TFCMBが、前記組成物の約0.1重量%
~ 約3重量%の量で存在する、造核剤を含む、組成物と、を含む、発泡体。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2019/067602
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 9/04(2006.01)i, C08J 9/14(2006.01)i, C08J 9/00(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/02(2006.01)i		
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) C08J 9/04; B08B 1/00; C08I 9/14; C08J 9/14; C08L 75/04; C09K 3/00; C09K 5/04; E04B 1/78; C08J 9/00; C08K 5/00; C08K 5/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: blowing agent, nucleating agent, 1,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylcyclobutane (TFMCH), foam		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93-07201 A2 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 15 April 1993 page 5, lines 25-31, page 6, lines 24-26, page 7, line 30 – page 8, line 15; claim 1; table 3	1-10
A	JP 06-329826 A (DAIKIN IND. LTD.) 29 November 1994 paragraphs [0013]-[0020]; claims 1-5	1-10
A	US 2012-0043492 A1 (WILLIAMS, D. J. et al.) 23 February 2012 paragraph [0040]; claims 10, 15-31	1-10
A	US 2006-0243944 A1 (MINOR, B. H. et al.) 02 November 2006 the whole document	1-10
A	EP 0427533 B1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 16 July 1997 the whole document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "J" 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		
"J" 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 29 April 2020 (29.04.2020)		Date of mailing of the international search report 29 April 2020 (29.04.2020)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer KWON, YONGKYONG Telephone No. +82-42-481-3371

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2019/067602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 93-07201 A2	15/04/1993	AU 2518892 A BR 9206579 A CA 2116857 A1 EP 0606252 A1 JP 06-511274 A KR 10-1994-0702902 A MX 9205431 A US 5210106 A US 5211873 A WO 93-07201 A3	03/05/1993 30/05/1995 15/04/1993 20/07/1994 15/12/1994 17/09/1994 31/03/1994 11/05/1993 18/05/1993 13/05/1993	10
JP 06-329826 A	29/11/1994	None		
US 2012-0043492 A1	23/02/2012	BR 112013003536 A2 CN 103153925 A CN 103153925 B EP 2606019 A2 KR 10-1863113 B1 KR 10-2013-0099946 A MX 2013001726 A WO 2012-024252 A2 WO 2012-024252 A3	28/06/2016 12/06/2013 16/11/2016 26/06/2013 01/06/2018 06/09/2013 29/04/2013 23/02/2012 31/05/2012	20
US 2006-0243944 A1	02/11/2006	AR 053689 A1 AR 057792 A1 AR 057852 A1 AR 060239 A1 AR 087396 A2 AR 087397 A2 AR 087398 A2 AR 087399 A2 AU 2006-218376 A1 AU 2006-218376 B2 AU 2006-308717 A1 AU 2006-308717 B2 AU 2006-342814 A1 BR PI0607994 A2 BR PI0619713 A2 BR PI0619713 B1 BR PI0621498 A2 CA 2600319 A1 CA 2600319 C CA 2626183 A1 CA 2626183 C CA 2642689 A1 CA 2922169 A1 CA 2922197 A1 CA 2930803 A1 CA 2930803 C	16/05/2007 19/12/2007 19/12/2007 04/06/2008 19/03/2014 19/03/2014 19/03/2014 19/03/2014 08/09/2006 10/11/2011 10/05/2007 19/07/2012 08/11/2007 03/11/2009 11/10/2011 06/02/2018 13/12/2011 08/09/2006 09/08/2016 10/05/2007 29/11/2016 08/11/2007 08/09/2006 10/05/2007 08/09/2006 21/08/2018	30
				40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2019/067602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	CA 3011127 A1	08/09/2006	10
	CA 3011132 A1	08/09/2006	
	CA 3011137 A1	08/09/2006	
	CA 3011143 A1	08/09/2006	
	CA 3044769 A1	10/05/2007	
	CN 101297016 A	29/10/2008	
	CN 101346450 A	14/01/2009	
	CN 101346450 B	14/11/2012	
	CN 101415793 A	22/04/2009	
	CN 101415793 B	29/05/2013	
	CN 102876294 A	16/01/2013	
	CN 102876294 B	25/02/2015	
	CN 102911640 A	06/02/2013	
	CN 102911640 B	02/03/2016	
	CN 103254875 A	21/08/2013	
	CN 104745148 A	01/07/2015	
	CN 104745148 B	23/11/2018	20
	CN 105219350 A	06/01/2016	
	CN 105219350 B	13/08/2019	
	CN 105349106 A	24/02/2016	
	CN 109897604 A	18/06/2019	
	CN 109897605 A	18/06/2019	
	CN 109897606 A	18/06/2019	
	CN 109971428 A	05/07/2019	
	CN 109971429 A	05/07/2019	
	CN 109971430 A	05/07/2019	
	CN 109971431 A	05/07/2019	
	CN 110003858 A	12/07/2019	
	CN 110003859 A	12/07/2019	
	CN 110564372 A	13/12/2019	
	DK 2749623 T3	23/04/2019	30
	EP 1853679 A2	14/11/2007	
	EP 1853679 B1	04/11/2015	
	EP 1951838 A2	06/08/2008	
	EP 1951838 B1	17/07/2013	
	EP 1985680 A2	29/10/2008	
	EP 1985680 A3	19/09/2012	
	EP 1985680 B1	18/07/2018	
	EP 1985681 A2	29/10/2008	
	EP 1985681 A3	19/09/2012	
	EP 1985681 B1	05/08/2015	
	EP 2004773 A2	24/12/2008	
	EP 2258790 A2	08/12/2010	
	EP 2258790 A3	10/07/2013	
	EP 2258790 B1	11/01/2017	
	EP 2258791 A2	08/12/2010	40
	EP 2258791 A3	24/07/2013	
	EP 2258791 B1	23/10/2019	
	EP 2258792 A2	08/12/2010	
	EP 2258793 A2	08/12/2010	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2019/067602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	EP 2258793 A3	14/11/2012	10
	EP 2258794 A2	08/12/2010	
	EP 2258795 A2	08/12/2010	
	EP 2258795 A3	14/11/2012	
	EP 2258796 A2	08/12/2010	
	EP 2258796 A3	13/03/2013	
	EP 2258797 A2	08/12/2010	
	EP 2258797 A3	13/03/2013	
	EP 2258798 A2	08/12/2010	
	EP 2258798 A3	20/03/2013	
	EP 2258799 A2	08/12/2010	
	EP 2258799 A3	27/03/2013	20
	EP 2258800 A2	08/12/2010	
	EP 2258800 A3	10/04/2013	
	EP 2258801 A2	08/12/2010	
	EP 2258801 A3	27/03/2013	
	EP 2284241 A2	16/02/2011	
	EP 2284241 A3	10/04/2013	
	EP 2284242 A2	16/02/2011	
	EP 2284242 A3	10/04/2013	
	EP 2295518 A2	16/03/2011	
	EP 2295518 A3	24/09/2014	
	EP 2295518 B1	28/06/2017	
	EP 2314656 A2	27/04/2011	
	EP 2316902 A2	04/05/2011	
	EP 2749623 A2	02/07/2014	
	EP 2749623 A3	19/04/2017	
	EP 2749623 B1	16/01/2019	
	EP 3216840 A1	13/09/2017	
	EP 3255115 A1	13/12/2017	30
	EP 3255115 B1	10/07/2019	
	EP 3255116 A1	13/12/2017	
	EP 3255116 B1	10/07/2019	
	EP 3260516 A1	27/12/2017	
	EP 3260516 B1	10/07/2019	
	EP 3263671 A1	03/01/2018	
	EP 3275965 A1	31/01/2018	
	EP 3275965 B1	25/12/2019	
	EP 3293242 A1	14/03/2018	
	EP 3293242 B1	03/07/2019	
	EP 3299435 A1	28/03/2018	
	EP 3309233 A1	18/04/2018	
	EP 3330339 A1	06/06/2018	
	EP 3348624 A1	18/07/2018	
	EP 3351609 A1	25/07/2018	
	EP 3378919 A1	26/09/2018	40
	EP 3378919 B1	24/07/2019	
	EP 3388495 A1	17/10/2018	
	EP 3406685 A1	28/11/2018	
	EP 3406686 A1	28/11/2018	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2019/067602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	EP 3406686 B1	27/11/2019	
	EP 3406687 A1	28/11/2018	
	EP 3425017 A2	09/01/2019	
	EP 3425017 A3	15/05/2019	
	EP 3428242 A1	16/01/2019	
	EP 3461871 A1	03/04/2019	
	EP 3470492 A1	17/04/2019	
	EP 3524657 A1	14/08/2019	
	EP 3543310 A1	25/09/2019	
	EP 3553119 A1	16/10/2019	
	ES 2429567 T3	15/11/2013	
	ES 2550385 T3	06/11/2015	
	ES 2561114 T3	24/02/2016	
	ES 2646463 T3	14/12/2017	
	ES 2690671 T3	21/11/2018	
	HK 1128487 A1	19/09/2013	
	HU E028155 T2	28/12/2016	
	HU E044402 T2	28/10/2019	
	JP 2008-531836 A	14/08/2008	
	JP 2009-518460 A	07/05/2009	
	JP 2009-532520 A	10/09/2009	
	JP 2012-140629 A	26/07/2012	
	JP 2012-184435 A	27/09/2012	
	JP 2012-229422 A	22/11/2012	
	JP 2013-117034 A	13/06/2013	
	JP 2014-169455 A	18/09/2014	
	JP 2014-237828 A	18/12/2014	
	JP 2016-145350 A	12/08/2016	
	JP 2017-186567 A	12/10/2017	
	JP 2017-215140 A	07/12/2017	
	JP 5001181 B2	15/08/2012	
	JP 5550667 B2	16/07/2014	
	JP 5777566 B2	09/09/2015	
	JP 5980272 B2	31/08/2016	
	JP 6069049 B2	25/01/2017	
	JP 6250483 B2	20/12/2017	
	JP 6442011 B2	19/12/2018	
	KR 10-1334009 B1	27/11/2013	
	KR 10-1350620 B1	06/02/2014	
	KR 10-1368127 B1	17/03/2014	
	KR 10-1399203 B1	27/05/2014	
	KR 10-1506777 B1	27/03/2015	
	KR 10-2007-0121708 A	27/12/2007	
	KR 10-2008-0089339 A	06/10/2008	
	KR 10-2009-0007377 A	16/01/2009	
	KR 10-2013-0006510 A	16/01/2013	
	KR 10-2013-0079626 A	10/07/2013	
	LT 3255115 T	10/10/2019	
	LT 3255116 T	25/10/2019	
	LT 3260516 T	10/10/2019	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2019/067602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	LT 3293242 T	10/10/2019	10
	MX 2007010758 A	14/09/2007	
	MX 2008012461 A	10/10/2008	
	MX 361577 B	11/12/2018	
	MY 143264 A	15/04/2011	
	MY 151951 A	31/07/2014	
	MY 152132 A	15/08/2014	
	MY 152930 A	15/12/2014	
	MY 154466 A	30/06/2015	
	MY 154559 A	30/06/2015	
	MY 154563 A	30/06/2015	
	MY 154587 A	30/06/2015	
	MY 159032 A	15/12/2016	
	MY 164609 A	30/01/2018	
	MY 165102 A	28/02/2018	
	NO 20074989 A	07/11/2007	
	NO 20074989 L	07/11/2007	20
	NO 20084602 L	21/11/2008	
	PL 2749623 T3	31/07/2019	
	PT 1985681 E	18/11/2015	
	RU 2007136789 A	10/04/2009	
	RU 2008121877 A	10/12/2009	
	RU 2008142994 A	10/05/2010	
	RU 2410404 C2	27/01/2011	
	RU 2418027 C2	10/05/2011	
	RU 2419646 C2	27/05/2011	
	SA 2443 B1	20/06/2010	
	SG 10201402725 A	30/10/2014	
	SG 10201402728 A	28/08/2014	
	SG 10201402729 A	28/08/2014	
	SG 10201902685 A	29/04/2019	30
	SG 169352 A1	30/03/2011	
	SI 1985681 T1	31/12/2015	
	SI 2749623 T1	30/04/2019	
	US 10316232 B2	11/06/2019	
	US 10329467 B2	25/06/2019	
	US 2006-0243945 A1	02/11/2006	
	US 2007-0108403 A1	17/05/2007	
	US 2008-0230738 A1	25/09/2008	
	US 2009-0249809 A1	08/10/2009	
	US 2009-0249864 A1	08/10/2009	
	US 2009-0250650 A1	08/10/2009	
	US 2009-0255285 A1	15/10/2009	
	US 2009-0272931 A1	05/11/2009	
	US 2009-0277194 A1	12/11/2009	
	US 2009-0278072 A1	12/11/2009	40
	US 2010-0127208 A1	27/05/2010	
	US 2010-0132387 A1	03/06/2010	
	US 2011-0037017 A1	17/02/2011	
	US 7569170 B2	04/08/2009	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2019/067602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 7708903 B2	04/05/2010
		US 7862740 B2	04/01/2011
		US 7862741 B2	04/01/2011
		US 7862742 B2	04/01/2011
		US 7879253 B2	01/02/2011
		US 7906037 B2	15/03/2011
		US 7914698 B2	29/03/2011
		US 7959825 B2	14/06/2011
		US 8012368 B2	06/09/2011
		US 8070976 B2	06/12/2011
		US 8425795 B2	23/04/2013
		US 8524110 B2	03/09/2013
		US 8535556 B2	17/09/2013
		US 8911640 B2	16/12/2014
		US 9410064 B2	09/08/2016
		US 9540557 B2	10/01/2017
		US 9670393 B2	06/06/2017
		US 9879165 B2	30/01/2018
		US 9890311 B2	13/02/2018
EP 0427533 B1	16/07/1997	AT 155506 T	15/08/1997
		AU 6586790 A	16/05/1991
		AU 6595294 A	25/08/1994
		BR 9005708 A	17/09/1991
		CA 2029023 A1	09/05/1991
		CA 2029023 C	04/12/2001
		DE 69031066 T2	12/02/1998
		DK 0427533 T3	29/12/1997
		EP 0427533 A2	15/05/1991
		ES 2106022 T3	01/11/1997
		FI 102763 B	15/02/1999
		GR 3024566 T3	31/12/1997
		HU 210653 B	28/06/1995
		HU T56594 A	30/09/1991
		IE 904011 A1	08/05/1991
		JP 03-188137 A	16/08/1991
		KR 10-0197326 B1	15/06/1999
		KR 10-1991-0009802 A	28/06/1991
		NO 178700 B	05/02/1996
		NO 178700 C	15/05/1996
		NO 904842 L	10/05/1991
		NZ 235949 A	26/05/1993
		US 5011866 A	30/04/1991

フロントページの続き

(32)優先日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/784,049

(32)優先日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,T,J,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,D,J,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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,T,T,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100196508

弁理士 松尾 淳一

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 シン、ラジヴ ラタナ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モリスプレインズ, ポストオフィス ボックス 377, メールストップ 4ディ3, テイバー ロード 115, ハネウェル インターナショナル インコーポレーテッド

(72)発明者 フルス、リヤン ジェイ.

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モリスプレインズ, ポストオフィス ボックス 377, メールストップ 4ディ3, テイバー ロード 115, ハネウェル インターナショナル インコーポレーテッド

(72)発明者 ユ、ピン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モリスプレインズ, ポストオフィス ボックス 377, メールストップ 4ディ3, テイバー ロード 115, ハネウェル インターナショナル インコーポレーテッド

F ターム(参考) 4F074 AA32 AA79 BA39 BA53 BA95 CA12 CA22 CA29 DA32