

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/262458 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/24 (2006.01) *C08G 18/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021880

(22) 国際出願日: 2024年6月17日(17.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-103718 2023年6月23日(23.06.2023) JP

(71) 出願人: 日東化成株式会社(NITTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 吉山 春香 (YOSHIYAMA, Haruka); 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: S K 弁理士法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西二丁目20番17号 ヒューリック代官山ビル3階301号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING CATALYST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: 触媒組成物の製造方法、及びポリウレタンフォームの製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a method for producing a catalyst composition for the production of a polyurethane foam, the catalyst composition being highly safe and having a practical curing rate, and the polyurethane foam to be produced therefrom satisfying an air permeability requirement. The present invention provides a method for producing a catalyst composition for the production of a polyurethane foam, the method comprising a step in which at least one carboxylic acid selected from neodecanoic acids, neononanoic acids, and isononanoic acids is mixed at a rate of 2.10-4.00 moles with respect to 1 mole of tin(II) chloride.

(57) 要約: 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、かつ、製造されるポリウレタンフォームが通気性要件を満たす、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法を提供することを目的とする。本発明によれば、塩化第一錫1モルに対して、ネオデカン酸、ネオノナン酸及びイソノナン酸から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸を2.10~4.00モルの割合で混合する工程を備える、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法が提供される。

WO 2024/262458 A1

明 細 書

発明の名称：

触媒組成物の製造方法、及びポリウレタンフォームの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物、及びこの製造方法で得られた触媒組成物を用いたポリウレタンフォームの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンフォームは、ポリオールとポリイソシアネートを主原料として、触媒、発泡剤、界面活性剤等を添加して製造され、様々な種類のフォームに用いられている。例えば、クッション、マットレス、等の軟質フォームや建材、家電など用の硬質フォーム等に加工されて広く使用されている。

[0003] ポリウレタンフォームを形成するための触媒として、アミン化合物等の樹脂化触媒および金属化合物やアミン化合物等の泡化触媒が使用されており、前記金属化合物としては、錫、鉛、ビスマス、ジルコニウムなどが用いられており、中でもオクチル酸錫（2-エチルヘキサン酸錫）が広く使用されてきた（特許文献1および2）。

[0004] しかしながら、近年、2-エチルヘキサン酸錫の使用は環境や安全面において問題となっており、代替触媒が望まれている。例えば、n-オクタン酸錫、n-ノナン酸錫、イソノナン酸錫、ネオデカン酸錫などを代替触媒とする提案がされているが、実用的な硬化速度を有さなかったり、得られたポリウレタンフォームの通気性が満足できなかったりという問題があり、改善の余地があった（特許文献3および4）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2023-32584号公報

特許文献2：特開2022-73861号公報

特許文献3：特開2011-21188号公報

特許文献4：WO 2014 / 106642号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、安全性が高く（毒性、環境汚染性が低く）、実用的な硬化速度を有し、かつ、製造されるポリウレタンフォームが通気性要件を満たす、ポリウレタンフォーム製造用触媒の開発が望まれていた。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、かつ、製造されるポリウレタンフォームが通気性要件を満たす、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、以下の発明が提供される。

[1] 塩化第一錫1モルに対して、ネオデカン酸、ネオノナン酸及びイソノナン酸から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸を2.10～4.00モルの割合で混合する工程を備える、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法。

[2] [1]に記載の方法であって、前記カルボン酸が、ネオデカン酸である、方法。

[3] [1]または[2]に記載の方法で製造された触媒組成物の存在下で、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物と、ポリイソシアネートとを反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の方法で製造された触媒組成物は、実用的な硬化速度を有する。また、本発明の方法で製造された触媒組成物を用いて製造されるポリウレタンフォームは、通気性が優れているので、通気性要件を満たす。また、本発明の方法で製造された触媒組成物は、2-エチルヘキサン酸錫を含有させなくても、上記の優れた効果が奏されるので、2-エチルヘキサン酸錫を含有さ

せる必要がなく、安全性が高い。従って、本発明によれば、安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、かつ、製造されるポリウレタンフォームが通気性要件を満たす、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 次に、本発明を詳細に説明する。

[0011] 1. ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法

本発明のポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法は、塩化第一錫1モルに対して、ネオデカン酸、ネオノナン酸及びイソノナン酸から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸を2.10～4.00モルの割合で混合する工程を備える。この混合工程によって、塩化第一錫1モルとカルボン酸が反応して、ポリウレタンフォームの製造に適した触媒組成物が得られる（この工程で得られた触媒組成物を「触媒組成物A」と称する。）。

[0012] 塩化第一錫は、 SnCl_2 で表される二価のスズ化合物であり、無水物であっても、水和物（例：二水和物）であってもよい。カルボン酸は、触媒活性および通気性の観点から、ネオデカン酸が特に好ましい。塩化第一錫とカルボン酸を上記割合で混合することによって、スズ原子へのカルボキシレートイオン（ RCOO^- ）およびカルボン酸（ RCOOH ）の配位数が2を超える触媒組成物が得られる。

[0013] 塩化第一錫1モルに対するカルボン酸の割合は、硬化性（ライズタイム）の観点から、2.10～3.00モルが好ましく、2.10～2.50モルがさらに好ましく、2.10～2.30がさらに好ましい。また、この割合は、通気性の観点からは、2.20～4.00モルが好ましく、2.50～3.00モルがさらに好ましい。この割合は、硬化性と通気性のバランスの観点からは、2.20～2.50モルが好ましい。この割合は、具体的には例えば、2.10、2.15、2.20、2.25、2.30、2.40、2.50、2.60、2.70、2.80、2.90、3.00、3.10、3.20、3.30、3.40、3.50、3.60、3.70、3.8

0、3.90、4.00モルであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲であってもよい。

[0014] 塩化第一錫とカルボン酸は、アルカリ化合物の存在下で混合することが好ましい。アルカリ化合物としては、水酸化ナトリウムが挙げられる。塩化第一錫とカルボン酸を混合する前に、カルボン酸と、アルカリ化合物の水溶液とを混合して得られた水溶液を塩化第一錫と混合することが好ましい。塩化第一錫は、塩化第一錫水和物水溶液の状態にして、カルボン酸と混合することが好ましい。混合して得られる水溶液の温度は、30～70℃であることが好ましい。この場合、反応が速やかに進行し易いからである。

[0015] 2. ポリウレタンフォームの製造方法

本発明のポリウレタンフォームの製造方法とは、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物とポリイソシアネートとを、触媒組成物の存在下で、反応及び発泡させることを特徴とする。

[0016] 2-1. 触媒組成物

ポリウレタンフォームの製造に用いる触媒組成物としては、上述の触媒組成物Aのみを用いてもよく、必要に応じて、追加の触媒を用いてもよい。触媒組成物Aの使用量は、特に限定するものではないが、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物100質量部に対し、0.01～1質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.05～0.5質量部の範囲である。

[0017] 追加の触媒としては、他の樹脂化触媒、泡化触媒、有機金属触媒、カルボン酸金属塩触媒、又は第4級アンモニウム塩触媒が挙げられる。他の樹脂化触媒としては、例えば、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DACBO)、トリエチレンジアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルアミノヘキサノール、1,2-ジメチルイミダゾール、N・(N', N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、テトラメチルグアニジン、ジメチルアミノエタノール、N-メチル-N'-(2ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N,N,N', N'-テトラメチルプロパン1,3-ジアミン、N,N'-ジメチルピペラ

ジン、N, N, N', N'ーテトラメチルヘキサンー1, 6ージアミン、N, N, N', N'', N''ーペンタメチルジプロピレンートリアミン、Nー(2ーヒドロキシエチル)モルホリン、エチレングリコールビス(3ージメチル)ーアミノプロピルエーテル、NーメチルーN'ー(2ジメチルアミノ)エチルピペラジン等のアミン系触媒を挙げることができる。泡化触媒としては、例えば、ビス(2ージメチルアミノエチル)エーテル、トリエチルアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'ートリメチルアミノエチルーエタノールアミン、N, N, N', N'', N''ーペンタメチルジエチレントリアミン等のアミン系触媒を挙げることができる。追加の触媒の配合量は、ポリオール100質量部に対して0.01~1.0質量部が好ましく、0.02~0.5質量部がさらに好ましく、0.05~0.2質量部がさらに好ましい。

[0018] 追加の触媒は、2ーエチルヘキサン酸錫を含まないことが好ましいが含んでもよい。触媒組成物Aを100質量%とすると、2ーエチルヘキサン酸錫の含有量は、例えば、0~10質量%であり、0~5質量%が好ましく、0~1質量%がさらに好ましい。

[0019] 2ー2. ポリオールを含む活性水素含有有機化合物

活性水素含有有機化合物は、活性水素を有する有機化合物である。活性水素は、イソシアネートと反応してウレタン結合又はウレア結合を形成可能な官能基の水素である。このような官能基としては、水酸基やアミノ基が挙げられる。活性水素含有有機化合物としては、分子中に上記官能基を2つ以上有する有機化合物が挙げられる。活性水素含有有機化合物は、具体的には、ポリオール(分子末端に2個以上の水酸基を有する化合物)を含む。活性水素含有有機化合物は、ポリオールのみを含んでもよく、ポリオールと、ポリオール以外の活性水素含有有機化合物(やポリアミン等)の両方を含んでもよいが挙げられる。前記ポリオールとしては、一般にウレタン組成物の製造に使用されるものであれば、特に制限されることはないが、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、さらに

はリン含有ポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは単独で使用することも出来、適宜混合して使用することも出来る。

[0020] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン等を開始剤として、これに、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはこれらの混合物を開環付加重合させて得られるもの、あるいはテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

[0021] ポリエステルポリオールとしては、例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の多価塩基カルボン酸と多価アルコールとの縮合反応によって得られるもの、ラクトンの重合物等が挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール、2, 4, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、ヒドロキノビス（ヒドロキシエチルエーテル）、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ヒマシ油等が挙げられ、ヤシ油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、綿実油脂肪酸、キリ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸等の高級脂肪酸を酸成分中に配合して、油変性ポリエステルポリオールとしたものも挙げられる。また、ラクトンの重合物は、 ϵ -カプロラクタム、 α -メチルー ϵ -カプロラクタム、 ϵ -メチルー ϵ -カプロラクタム等を開環重合させたものが挙げられる。

[0022] ポリマーポリオールとしては、例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル、ア

クリル酸ヒドロキシブチル、トリメチロールプロパンアクリル酸モノエステル等の水酸基を含有する重合性モノマーを単独で、またはこれらと共重合可能なモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリロニトリル、 α -メチルスチレン等とを重合または共重合して得られる化合物等が挙げられる。

[0023] 難燃ポリオールとしては、例えばリン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られるリン含有ポリオール、エピクロロヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られるポリオールやポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールの水素原子がフッ素原子に一部または全部置換されたハロゲン含有ポリオール等が挙げられる。

[0024] ポリアミンとしては、たとえば、脂肪族ポリアミンや芳香族ポリアミンが挙げられる。脂肪族ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ポリエーテルポリアミン等が、芳香族ポリアミンとしては、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、DETA、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン、またそれらの混合物、アルベマール社製のエタキュア100（2, 4-異性体/2, 6-異性体の質量比約80/20）等の混合品、アルベマール社製のエタキュア420（4, 4'-メチレンビス（N-sec-ブチルアニリン））、4, 4'-メチレンビス（2-エチル-6-メチルアニリン）等が挙げられる。

[0025] これらの活性水素含有有機化合物は、1種単独で、または2種以上を併用して用いることができる。特に、活性水素含有有機化合物はとして、ポリオールとポリアミンの両方を含むことが好ましい。この場合、作業性、硬化性、及び組成物の機械物性が特に良好になる。

[0026] 2-3. ポリイソシアネート

ポリイソシアネートは、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、一般に使用されているものであれば、特に制限される事はないが、例えば、トリメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジ

イソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のアルキレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、シクロペンタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のシクロアルキレン系ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアネートジエチルベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリイソシアネートベンゼン、トリイソシアネートトルエン等のトリイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンテトライソシアネート等のテトライソシアネート、トリレンジイソシアネート二量体および三量体等の重合ポリイソシアネート、およびこれらのポリイソシアネートの過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヒマシ油、トリエタノールアミン等の低分子活性水素含有有機化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物等が挙げられる。

[0027] 本発明のポリイソシアネートの含有量は、活性水素含有有機化合物100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、5～70質量部が好ましく、20～60質量部がさらに好ましく、30～50質量部がさらに好ましい。この含有量は、具体的には例えば、1、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0028] 2-4. 他の成分

本発明のポリウレタンフォームの製造方法において、必要に応じて発泡剤、界面活性剤、難燃剤、架橋剤等を用いることができる。更に、必要であれば、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。

[0029] 発泡剤としては、水、代替フロン、ジクロロメタンあるいはペンタンなど

の炭化水素を、単独または組み合わせて使用できる。発泡剤としては、特に水が好ましい。水の場合は、ポリオールとポリイソシアネートの反応時に炭酸ガスを発生し、その炭酸ガスによって発泡がなされる。発泡剤としての水の量は、ポリオール100質量部に対して1.0～5.0質量部が好ましく、2.0～4.0質量部がさらに好ましい。

[0030] 整泡剤は、ポリウレタンフォーム原料として通常に採用されるものであればよく、例えば、シリコン系化合物、非イオン系界面活性剤等が挙げられる。整泡剤の量は、ポリオール100質量部に対して0.1～4.0質量部が好ましく、0.2～2.0質量部がさらに好ましく、0.3～1.0質量部がさらに好ましい。

[0031] 2-5. 製造方法

本発明のポリウレタンフォームは、たとえば、前記材料を攪拌機や専用ポリウレタン発泡機等を用いて混合、攪拌した後、容器やモールドに注入し、発泡成型することにより製造できる。

実施例

[0032] 以下に実施例を用いて、具体的に説明するが、これによって本発明の範囲を限定するものではない。

[0033] <製造例1（触媒組成物A1）>

窒素導入管を取り付けた1000ml四つ口フラスコに、ネオデカン酸260.83g（1.37mol、2.12eq.）、水118.16gを量り込み、48%水酸化ナトリウム水溶液107.84g（1.29mol、2.00eq.）を滴下することでネオデカン酸ナトリウム水溶液を調整した。ヘプタン59.69gを量り込み混合した後、73%塩化第一錫二水和物水溶液200.00g（0.65mol、1.00eq.）を滴下し反応させた。分液にて水層を除去し、有機層を水洗した後、減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の<A1>を299.34g（収率96%）得た。

[0034] <製造例2（触媒組成物A2）>

窒素導入管を取り付けた1000ml四つ口フラスコに、ネオデカン酸2

36.31 g (1.51 mol、2.34 eq.)、水130.42 gを量り込み、48%水酸化ナトリウム水溶液107.84 g (1.29 mol、2.00 eq.)を滴下することでネオデカン酸ナトリウム水溶液を調整した。ヘプタン59.69 gを量り込み混合した後、73%塩化第一錫二水和物水溶液200.00 g (0.65 mol、1.00 eq.)を滴下して混合した。分液にて水層を除去し、有機層を水洗した後、減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の<A2>を322.88 g (収率96%)を得た。

[0035] <製造例3 (触媒組成物A3)>

窒素導入管を取り付けた1000 ml四つ口フラスコに、ネオデカン酸302.08 g (1.75 mol、2.71 eq.)、水151.04 gを量り込み、48%水酸化ナトリウム水溶液107.84 g (1.29 mol、2.00 eq.)を滴下することでネオデカン酸ナトリウム水溶液を調整した。ヘプタン59.69 gを量り込み混合した後、73%塩化第一錫二水和物水溶液200.00 g (0.65 mol、1.00 eq.)を滴下して混合した。分液にて水層を除去し、有機層を水洗した後、減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の<A3>を362.48 g (収率96%)を得た。

[0036] <製造例4 (触媒組成物A4)>

窒素導入管を取り付けた1000 ml四つ口フラスコに、ネオデカン酸364.50 g (2.12 mol、3.27 eq.)、水182.25 gを量り込み、48%水酸化ナトリウム水溶液107.84 g (1.29 mol、2.00 eq.)を滴下することでネオデカン酸ナトリウム水溶液を調整した。ヘプタン59.69 gを量り込み混合した後、73%塩化第一錫二水和物水溶液200.00 g (0.65 mol、1.00 eq.)を滴下して混合した。分液にて水層を除去し、有機層を水洗した後、減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の<A4>を422.40 g (収率96%)を得た。

[0037] <比較製造例1 (触媒組成物H1)>

窒素導入管を取り付けた1000 ml四つ口フラスコに、ネオデカン酸526.12 g (3.05 mol、4.72 eq.)、水263.06 gを量

り込み、48%水酸化ナトリウム水溶液107.84g(1.29mol、2.00eq.)を滴下することでネオデカン酸ナトリウム水溶液を調整した。ヘプタン59.69gを量り込み混合した後、73%塩化第一錫二水和物水溶液200.00g(0.65mol、1.00eq.)を滴下して混合した。分液にて水層を除去し、有機層を水洗した後、減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の<H1>を577.56g(収率96%)得た。

[0038] 1. ポリウレタンフォームの製造

実施例・比較例では、ポリオール100質量部、整泡剤0.6質量部、アミン系触媒0.1質量部、発泡剤3.0質量部と、表1に示す質量部及び組成の触媒をカップ容器に計量、攪拌し、混合溶液を調整し、その混合溶液にイソシアネート40.2質量を添加し、攪拌して、スラブ発泡により、ポリウレタンフォームを製造した。

[0039] [表1]

表1		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
触媒	A1	0.20					
	A2		0.20				
	A3			0.20			
	A4				0.20		
	ビス(ネオデカン酸)錫					0.20	
	H1						0.20
混合モル比		2.12	2.34	2.71	3.29	2.00	4.72
評価	ライスタイム(sec.)	173	175	183	199	170	239
	硬化性	◎	○	○	○	◎	×
	通気量(L/min)	8.5	10.1	10.4	10.2	7.7	10.5
	通気性	△	○	○	○	×	○

[0040] 実施例・比較例で用いた材料の詳細は、以下の通りである。

- ・ポリオール：水酸基価 56.1mg KOH/g、ポリプロピレングリコール、官能基数3、重量平均分子量3000、キシダ化学製
- ・整泡剤：VORASURF SH 192 Fluid、東レダウ社製
- ・アミン系触媒：DABCO（東京化成工業（株）製）をジプロピレングリコール（東京化成工業（株）製）で33%に希釈したもの

- ・発泡剤：精製水
- ・ビス（ネオデカン酸）錫：ネオスタンU-50（日東化成（株）製）
- ・イソシアネート：トルエンジイソシアネート（TDI）、東京化成工業（株）製

[0041] 2. 評価

<硬化性>

混合溶液にイソシアネートを添加した時点から、フォーム高さが最大に達した時点までの時間をライズタイムとして測定した、得られたライズタイムに基づいて硬化性を以下の基準で評価した。

[0042] 一般に、ライズタイムが200秒以下である場合に、実用的な硬化速度を有するといえるところ、表に示すように、全ての実施例では、ライズタイムが200秒以下であったので、本発明の実施例の触媒組成物は、実用的な硬化速度を有するといえる。一方、塩化第一錫に対するカルボン酸の混合モル比が4.00を超えている触媒組成物H1を用いた比較例2では、ライズタイムが239秒であり、硬化速度が低かった。

◎：173秒以下

○：173秒超～200秒以下

×：200秒超

[0043] <通気性>

通気性は、JIS K6400-7 A法に従って測定した通気量（L/min）に基づいて以下の基準で評価した。表1に示すように、全ての実施例では、通気性が○又は△であるのに対して、比較例1は、通気性が×であったので、本発明の実施例の触媒組成物は、通気性に優れた（つまり、通気性要件を満たす）ウレタンフォームを製造可能であるといえる。

○：8.5超

△：8.0以上8.5以下

×：8.0未満

請求の範囲

- [請求項1] 塩化第一錫 1 モルに対して、ネオデカン酸、ネオノナン酸及びイソノナン酸から選ばれる少なくとも 1 種のカルボン酸を 2.10～4.00 モルの割合で混合する工程を備える、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物の製造方法。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の方法であって、
前記カルボン酸が、ネオデカン酸である、方法。
- [請求項3] 請求項 1 または請求項 2 に記載の方法で製造された触媒組成物の存在下で、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物と、ポリイソシアネートとを反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 18/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/00</i> (2006.01)i FI: C08G18/24; C08G18/00 F According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G18/24; C08G18/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110396042 A (JIANGXI MAIHAO CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 November 2019 (2019-11-01) claims, examples	1-3
A	JP 2022-032587 A (NITTO KASEI CO., LTD.) 25 February 2022 (2022-02-25) claims, examples	1-3
A	JP 2010-275551 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG.) 09 December 2010 (2010-12-09) claims, examples	1-3
A	JP 2018-070708 A (NISSHINBO CHEMICAL INC.) 10 May 2018 (2018-05-10) claims, examples	1-3
A	JP 2018-070707 A (NISSHINBO CHEMICAL INC.) 10 May 2018 (2018-05-10) claims, examples	1-3
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 August 2024		Date of mailing of the international search report 13 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021880

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110396042	A	01 November 2019	(Family: none)	
JP	2022-032587	A	25 February 2022	(Family: none)	
JP	2010-275551	A	09 December 2010	US 2010/0305228 A1 claims, examples EP 2256141 A2 CN 101935383 A	
JP	2018-070708	A	10 May 2018	(Family: none)	
JP	2018-070707	A	10 May 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 18/24(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i

FI: C08G18/24; C08G18/00 F

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08G18/24; C08G18/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 110396042 A (JIANGXI MAIHAO CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 01.11.2019 (2019 - 11 - 01) 請求項, 実施例	1-3
A	JP 2022-032587 A (日東化成株式会社) 25.02.2022 (2022 - 02 - 25) 特許請求の範囲, 実施例	1-3
A	JP 2010-275551 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト) 09.12.2010 (2010 - 12 - 09) 特許請求の範囲, 実施例	1-3
A	JP 2018-070708 A (日清紡ケミカル株式会社) 10.05.2018 (2018 - 05 - 10) 特許請求の範囲, 実施例	1-3
A	JP 2018-070707 A (日清紡ケミカル株式会社) 10.05.2018 (2018 - 05 - 10) 特許請求の範囲, 実施例	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.2024

国際調査報告の発送日

13.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

大塚 龍平 4J 2567

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021880

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	110396042	A	01.11.2019	(ファミリーなし)	
JP	2022-032587	A	25.02.2022	(ファミリーなし)	
JP	2010-275551	A	09.12.2010	US 2010/0305228 A1	
				Claims, Examples	
				EP 2256141 A2	
				CN 101935383 A	
JP	2018-070708	A	10.05.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-070707	A	10.05.2018	(ファミリーなし)	