

(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  
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/004123 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/00 (2006.01) C08G 18/64 (2006.01)  
C08G 18/18 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/023997
- (22) 国際出願日: 2019年6月18日(18.06.2019)
- (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 2018-121244 2018年6月26日(26.06.2018) JP
- (71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西北 直子 (NISHIKITA Naoko); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 瀬口 英青(SEGUCHI Hideharu); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CZ, DE, DJ, 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, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYOL COMPOSITION FOR PRODUCING LOWLY ODOROUS POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: 低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物

(57) Abstract: The present invention is a polyol composition for producing lowly odorous polyurethane foam, the polyol composition including a polyol and a reactive amine catalyst and satisfying one or more of the following requirements (1) to (3): (1) the polyol is a reduced polyol; (2) the polyol composition further contains an amine-based polymer including amino-group-containing repeating units; and (3) the polyol composition further contains a reducing agent.

(57) 要約: 本発明は、ポリオールと、反応型アミン触媒と、を含み、かつ、以下の要件(1)~(3)の1つ以上を満たす低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物: (1) 前記ポリオールが、還元処理されたポリオールである; (2) 前記ポリオール組成物が、さらに繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマーを含む; (3) 前記ポリオール組成物が、さらに還元剤を含む。



WO 2020/004123 A1

## 明 細 書

発明の名称：

低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物

技術分野

[0001] 本発明は、低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物に関する。

本願は、2018年6月26日に日本に出願された特願2018-121244号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、揮発性有機化合物（VOC）であるアルデヒド類（ホルムアルデヒド等）、アミン類、スチレン等は極力拡散しないように求められている。このような状況は自動車等の車両室内においても同様であり、VOC対策が必要になってきている。アルデヒド類に含まれるホルムアルデヒドは、人体に対する有害性を有することが広く知られているが、自動車等の車両室内用の部品等に関しては、VOCから生じる臭気も大きな問題となる。

[0003] 例えば、車両座席シート用パッドにはクッション性の高い軟質ウレタンフォームが用いられている。これらのウレタンフォームに、ウレタンフォーム用原料に含まれるアルデヒド類や、ウレタン化反応時に発生するアルデヒド類が含まれていると、パッドから拡散してしまうため、これらアルデヒド類の発生を低減することが求められている。

[0004] また、ポリウレタン製造用の触媒として、イソシアネートに対する反応性を有しない非反応型の3級アミン触媒を用いると、室内環境その他の原因で、車両座席シート用パッド形成後も徐々にアミン触媒が揮発し、臭気の原因となり、また、自動車ガラスの表面が曇る、または計器板に用いられているポリカーボネートが白化したりポリ塩化ビニルが黄変するという問題（フォギング問題）が発生することが知られている。

この問題を解決するために、イソシアネートに対する反応性を有する反応

型アミン触媒を使用することが提案されている（例えば、特許文献1～3）。反応型アミン触媒は、イソシアネートと反応してウレタンフォーム中に取り込まれることから、ウレタンフォームからのアミン揮発量を低減することが可能である。しかし、反応型アミン触媒を用いても、ウレタンフォーム中に含まれるアルデヒド類が高くなってしまう場合がある。

[0005] さらに、ウレタンフォームの製造においてポリマーポリオールが用いられている場合、このポリマーポリオールに由来するスチレンが揮発し、このスチレンも臭気の原因となる。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特表2004-529995号公報  
特許文献2：日本国特開2011-252176号公報  
特許文献3：日本国特開2016-194039号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 上記の通り、従来、臭気を抑制するために反応型アミン触媒を使用することが知られているが、反応型アミン触媒を使用してもウレタンフォーム中に含まれるアルデヒド類の量が高くなる場合があり、臭気を十分に抑制できない場合があった。

以上のような状況に鑑み、本発明は、有害なアルデヒド類の増加を招くことがある反応型アミン触媒を使用しながらも、アルデヒド類のみならず、ユーザー等に不快感を与える臭気の原因となるアミンやスチレン等のVOCの発生が総合的に抑制された低臭気ポリウレタンフォームの製造を可能にするポリオール組成物を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] [1] ポリオールと、反応型アミン触媒と、を含み、かつ、以下の要件（1）～（3）の1つ以上を満たす低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオ

ール組成物。

(1) 前記ポリオールが、還元処理されたポリオールである。

(2) 前記ポリオール組成物が、さらに繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマーを含む。

(3) 前記ポリオール組成物が、さらに還元剤を含む。

[2] 前記要件(3)において、前記還元剤に加えて、さらに塩基性化合物と、水と、を含む[1]に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[3] さらに少なくとも上記要件(2)及び(3)を満たす[1]に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[4] 前記アミン系ポリマーが、ポリビニルアミン、ポリビニルアルキルアミン、ポリアルキレンイミン、ポリアニリン及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミン系ポリマーである[1]～[3]のいずれかに記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[5] 前記アミン系ポリマーが、ポリエチレンイミンである[1]～[4]のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[6] アルデヒド類の含有量が3ppm未満である[1]～[5]のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[7] スチレンモノマーの含有量が1ppm未満である[1]～[6]のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[8] 前記反応型アミン触媒を、前記ポリオール100質量部に対して、0.1～5質量部含むことを特徴とする[1]～[6]のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[9] 前記還元剤を、10～100質量ppm含むことを特徴とする[1]～[8]のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

**発明の効果**

[0009] 本発明のポリオール組成物を用いると、有害なアルデヒド類の増加を招くことがある反応型アミン触媒を使用しながらも、アルデヒド類のみならず、ユーザー等に不快感を与える臭気の原因となるアミンやスチレン等のVOCの発生が総合的に抑制されたポリウレタンフォームを製造することができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の好適な実施の形態を説明するが、本発明はかかる実施形態に限定されない。

#### [ポリオール組成物]

本発明の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（以下、単に「ポリオール組成物」と称することもある。）は、ポリオールと、反応型アミン触媒と、と、を含み、かつ、以下の要件（1）～（3）の1つ以上を満たす低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

（1）前記ポリオールが、還元処理されたポリオールである。

（2）前記ポリオール組成物が、さらに繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマーを含む。

（3）前記ポリオール組成物が、さらに還元剤を含む。

#### [0011] 《ポリオール》

本発明のポリオール組成物に含まれるポリオール成分は、成形性及びポリウレタンの機械物性の観点から、平均官能基数が2～8、水酸基価14～60（mg KOH/g）、オキシエチレン単位の含有量が0～30質量%であるポリエーテルポリオール（以下、「ポリエーテルポリオールA」と称する。）を含有することが好ましい。

ポリエーテルポリオールAの平均官能基数は2～8であり、成形性及びポリウレタンの機械物性の観点から、2～6が好ましく、さらに好ましくは2～5である。

ポリエーテルポリオールAの水酸基価は、硬化性及びポリウレタンの機械物性の観点から、14～60（mg KOH/g）であり、17～50（mg

KOH/g) が好ましく、さらに好ましくは20~45 (mg KOH/g) である。

本発明における水酸基価は、日本工業規格 J I S K 1 5 5 7 - 1 に規定の方法で測定することができる。

ポリエーテルポリオールAのオキシエチレン単位の含有量は、成形性及びポリウレタンの機械物性の観点から、0~30質量%であり、5~25質量%が好ましく、さらに好ましくは5~20質量%である。

[0012] 本発明のポリエーテル組成物に含まれるポリエーテルポリオールは1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

ポリエーテルポリオールAとしては、少なくとも2個（好ましくは2~8個）の活性水素を含有する化合物（多価アルコール、多価フェノール、アミン、ポリカルボン酸及びリン酸等）に、アルキレンオキサイド（以下、AOと略記）が付加された構造の化合物等が挙げられる。これらは通常のポリウレタンフォーム製造に用いられるものであれば如何なるものでもよいが、これらの中で、硬化性及びポリウレタンの機械物性の観点から、多価アルコールが好ましい。

[0013] 活性水素含有化合物に付加させるAOは、炭素数3以上の1, 2-AO及びエチレンオキサイド（以下、EOと略記）からなるAOが好ましく、炭素数3以上の1, 2-AOとしては、1, 2-プロピレンオキサイド（以下、POと略記）、1, 2-ブチレンオキサイド及びスチレンオキサイド等が挙げられ、この中で生産性の観点からPOが好ましい。

AOは、これら炭素数3以上の1, 2-AO及びEOのみからなることが好ましいが、AO中10質量%以下（さらに好ましくは5質量%以下）の範囲で他のAOが併用された付加物であってもよい。他のAOとしては、炭素数4~8のものが好ましく、1, 3-, 1, 4-及び2, 3-ブチレンオキサイド等が挙げられ、2種以上用いてもよい。

AOの付加方法としては、ブロック付加又はランダム付加のいずれでもよいが、少なくともポリオールの活性水素末端がブロック付加であることが好

ましい。

[0014] 本発明において、ポリオール成分中には、ポリオール以外に、他のポリオールあるいは活性水素成分を含有してもよく、上記以外の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、多価アルコール、上記以外のポリオール及びモノオール、及びこれらのポリオールの中でビニルモノマーを重合させて得られる重合体ポリオール、アミン並びにこれらの混合物等が挙げられる。これらは通常のパリウレタン製造に用いられるものであれば如何なるものでもよい。

尚、上記のポリマーポリオールについては特に制限はないが、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体（例えば、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等）をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオール等が挙げられる。

[0015] また、本発明のポリオール組成物は、さらに軟質ポリウレタンフォームの気泡を連通化させる連通化剤として機能するポリオールを含んでいてもよい。これらは通常のパリウレタンフォーム製造に用いられるものであれば如何なるものでもよい。

[0016] 《反応型アミン触媒》

本明細書において、「反応型アミン触媒」とは、イソシアネートに対する反応性を有するアミン触媒を意味する。

反応型アミン触媒としては、1分子あたり少なくとも1つの活性水素基を有する3級アミンを用いることが好ましい。活性水素基の例としては、水酸基、アミノ基、チオール基、及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。そのような反応型アミン触媒の例としては、前記特許文献1～3に記載のものを挙げることができる。

反応型アミン触媒の好ましい具体例としては、N，N-ジメチルアミノエタノール、N，N-ジメチルアミノイソプロパノール、N，N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N，N-ジメチルアミノエトキシイソプロパノール、N，N-ジメチルアミノエトキシエトキシエタノール、N，N-ジメチ

ルアミノエトキシエトキシイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノプロピル-N' -メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノプロピル-N' -メチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N-ジメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) プロパンジアミン、N, N, N' -トリメチル-N' -ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル、N, N, N' -トリメチル-N' -ヒドロキシイソプロピルビスアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N'' -メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N'' -メチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N'' -メチルアミノエチル-N'' ' -メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N'' -メチルアミノエチル-N'' ' -メチルアミノイソプロパノール、N, N-ビス (3-ジメチルアミノプロピル) -N-イソプロパノールアミン、N- (3-ジメチルアミノプロピル) -N, N-ジイソプロパノールアミン、N- (2-ヒドロキシエチル) -N' -メチルピペラジン、N, N-ジメチルアミノヘキサノール、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンタノール、1- (2'-ヒドロキシエチル) イミダゾール、1- (2'-ヒドロキシプロピル) イミダゾール、1- (2'-ヒドロキシエチル) -2-メチルイミダゾール、1- (2'-ヒドロキシプロピル) -2-メチルイミダゾール等のアルカノールアミン類等が挙げられる。

[0017] これらのうち、触媒活性が高いことから、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノプロピル-N' -メチルアミノエタノール、N, N, N' -トリメチル-N' -ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル

—N'—メチルアミノエチル—N''—メチルアミノイソプロパノール、N、N—ビス（3—ジメチルアミノプロピル）—N—イソプロパノールアミン、N—（3—ジメチルアミノプロピル）—N、N—ジイソプロパノールアミン、N—（2—ヒドロキシエチル）—N'—メチルピペラジン、N、N—ジメチルアミノヘキサノール、及び5—ジメチルアミノ—3—メチル—1—ペンタノール、1—（2—ヒドロキシプロピル）—2—メチルイミダゾールが特に好ましい。

[0018] 反応型アミン触媒の使用量については、前記ポリオール組成物中のポリオール100質量部に対して、0.1～8.0質量部であることが好ましく、0.2～5.0質量部であることがより好ましく、0.5～3.0質量部であることがさらに好ましい。

[0019] 本発明のポリオール組成物は、上記反応型アミン触媒以外の、ポリウレタンの分野で使用される公知の触媒を含んでも良い。公知の触媒としては、上記反応型アミン触媒以外のアミン系触媒（以下、「非反応型アミン触媒」と称することもある）、スズ触媒が挙げられる。

通常、公知の触媒は大きく分けて、樹脂化触媒と泡化触媒とに分類される。

樹脂化触媒は、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとの反応によるポリウレタンの合成を促進するものである。上記反応型アミン触媒も樹脂化触媒に属するものである。

ゲル化触媒定数に対する泡化触媒定数の比（泡化触媒定数／ゲル化触媒定数）が1以下であるものが樹脂化触媒と呼ばれる。

泡化触媒は、樹脂化よりも前記ポリウレタンの発泡を促進するものである。ゲル化触媒定数に対する泡化触媒定数の比が1を超えるものが泡化触媒と呼ばれる。

ここで、ゲル化触媒定数は、ポリオール類とポリイソシアネート類との樹脂化反応の速度を決定する定数であり、その値が大きくなると発泡体の架橋密度が高くなる。具体的には、トリレンジイソシアネートとジエチレングリ

コールとのゲル化反応の反応定数が用いられる。一方、泡化触媒定数は、ポリイソシアネート類と水との泡化反応の速度を決定する定数であり、その値が大きくなると発泡体のセルの連通性が高められる。具体的には、トリレンジイソシアネートと水との泡化反応の反応定数が用いられる。

ゲル化触媒定数及び泡化触媒定数は公知方法により決定される。

本発明においては、樹脂化触媒と泡化触媒の両方を含む触媒を使用することが好ましい。このような触媒を使用することにより、軟質ウレタンフォームの機械的強度を向上させることができる。

[0020] 上記反応型アミン触媒以外の樹脂化触媒としては、例えば、トリエチレンジアミン (TEDA)、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N'' -ペンタメチル- (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' -ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N' -テトラメチルグアニジン、1, 3, 5-トリス (N, N-ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の第3級アミン；1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；N, N, N', N' -テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチル-N' - (2-ジメチルアミノエチル) ピペラジン、N, N' -ジメチルピペラジン、N-メチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン；1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、1, 1' - (3- (ジメチルアミノ) プロピル) イミノ) ビス (2-プロパノール) 等が挙げられる。

[0021] 泡化触媒としては、例えば、ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテル、N, N, N', N'', N'' -ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''', N'''' -ヘキサメチルトリエチレンテトラミン等が挙げられる。

[0022] 前記ポリオール組成物における前記非反応型アミン系触媒の含有量は、前記ポリオール組成物中のポリオール100質量部に対して、0~1質量部で

あることが好ましく、0～0.5質量部であることがより好ましく、0～0.2質量部であることがさらに好ましい。

[0023] <<要件(1)>>

本発明の要件(1)は、前記ポリオールが、還元処理されたポリオールであることである。還元処理は、前記ポリオールを後述する還元剤により還元することに行うことができる。

[0024] <還元剤>

還元剤としては、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒド等のアルデヒド類を還元することができるものであれば、特に制限はない。還元剤としては、錯金属水素化物(Complex Metal Hydride)を用いることが好ましい。錯金属水素化物の具体例としては水素化ホウ素ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ )、水素化アルミニウムリチウム( $\text{LiAlH}_4$ )、水素化ホウ素リチウム( $\text{LiBH}_4$ )、及びシアノトリヒドロホウ酸ナトリウム( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ )等が挙げられる。また、錯金属水素化物以外の還元剤の例として、チオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )、亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )及びボラン( $\text{BH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ )等が挙げられる。これらの内、入手性、アルデヒド還元活性、取り扱いの利便性のバランスの観点から、水素化ホウ素ナトリウムが好ましい。

尚、上記した還元剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0025] 還元処理は、公知の方法に準じて行うことができ、例えば、特許第3990368号公報を参照できる。

[0026] <<要件(2)>>

本発明の要件(2)は、前記ポリオール組成物が、さらに繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマーを含むことである。

[0027] <繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマー>

前記アミン系ポリマーは、ポリビニルアミン、ポリビニルアルキルアミン(ポリアリルアミン等)、ポリアルキレンイミン、ポリアニリン及びこれら

の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルデヒド類発生低減効果の観点からポリアルキレンイミンが好ましい。ポリアルキレンイミンの中でも、ポリエチレンイミンであることがより好ましい。

尚、上記したアミン系ポリマーは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いても良い。

[0028] 本発明に適用されるポリエチレンイミンは、完全な線状高分子ではなく、分子骨格中に、1級アミノ基と、2級アミノ基と、3級アミノ基とを含む分岐構造を有し、かつ、第1級アミノ基が全体のアミノ基に対し、20モル%以上を占めるポリエチレンイミンをいう。これらの特性が上記の範囲内にあることで、アルデヒド類発生低減の効果を向上させることができる。

攪拌性の観点から、ポリエチレンイミン等の前記アミン系ポリマーの粘度は40000 (mPa·s-25℃)以下が好ましく、20000以下であることがより好ましく、15000以下であることがさらに好ましい。

ポリエチレンイミン等の前記アミン系ポリマーの粘度 (mPa·s-25℃) の範囲は、500~15000が好ましく、500~7500がより好ましく、500~3000がさらに好ましい。

ポリエチレンイミン等の前記アミン系ポリマーの分子量 (Mn) は、500~1500が好ましい。

[0029] 前記アミン系ポリマーは、繰り返し単位中に1級アミン及び2級アミンからなる群から選択される少なくとも1種を有するポリマーであることが好ましく、1級アミン及び2級アミンの両方を有することがより好ましい。また、アミン系ポリマーは3級アミンを含んでいてもよい。アミン系ポリマー中の、1級アミン：2級アミン：3級アミンの比率 (モル比) は、20~60：20~60：10~50であることが好ましい。

[0030] 本発明のポリオール組成物中の繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマーの含有量は、前記ポリオール組成物中のポリオールの総質量に対して、0.01~0.11質量%であることが好ましく、0.04~0.11質量%であることがより好ましく、0.05~0.11質量%であること

がさらに好ましい。前記ポリオール総質量に対する前記アミン系ポリマーの含有量が上記下限値以上であると、前記ポリオール組成物中の還元剤を安定的に貯蔵することができるため、アルデヒド発生低減効果が得られ、かつ、前記ポリオール組成物を用いて製造したポリウレタンフォームの臭気を効果的に抑制することができる。前記ポリオール総質量に対する前記アミン系ポリマーの含有量が上記範囲内であると、前記ポリオール組成物を用いて製造したポリウレタンフォームの物性の低下を抑制することができる。

[0031] <<要件(3)>>

本発明の要件(3)は、前記ポリオール組成物が、さらに還元剤を含むことである。ここで、還元剤としては、上記要件(1)に関連して上記したものを使用することができる。

[0032] 本発明のポリオール組成物中の前記還元剤の含有量については、特に制限は無いが、本発明のポリオール組成物中のポリオール総質量に対して、10~100ppmとなる量であることが好ましく、15~80ppmとなる量であることがより好ましく、20~60ppmとなる量であることがさらに好ましい。還元剤の量が前記下限値以上であれば、十分なアルデヒド低減効果が得られ易く、また、前記ポリオール組成物を用いて製造したポリウレタンフォームの臭気を効果的に抑制することができる。また、還元剤の量が前記上限値以下であれば、ポリウレタンフォームの物性の低下を抑制することができる。

前記アミン系ポリマーと前記還元剤の質量比は、1:1~120:1であることが好ましく、5:1~80:1であることがより好ましく、8:1~60:1であることがさらに好ましい。

[0033] また、前記還元剤は、塩基性化合物及び水と共に用いることが好ましい。より詳細には、本発明のポリオール組成物は、還元剤を溶解した塩基性水溶液が添加されてなるものであることが好ましい。

この塩基性化合物は、分子内に水酸基を有することが望ましい。また、この塩基性化合物の分子量は、50~450が好ましく、より好ましくは50~

230、さらに好ましくは50～180である。

[0034] <塩基性化合物>

塩基性化合物は水に溶解しており、前記還元剤の分解を抑制し、貯蔵安定性を高める。

[0035] 前記塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物等が例として挙げられ、具体的には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することができる。入手の容易さの観点から、水酸化ナトリウムを使用することが好ましい。

尚、上記した塩基性化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0036] 本発明のポリオール組成物中の前記塩基性化合物の含有量は、前記ポリオール組成物中のポリオールの総質量に対して、1～100ppmであることが好ましく、1～50ppmであることがより好ましく、1～10ppmであることがさらに好ましい。前記ポリオールの総質量に対する前記塩基性化合物の含有量が上記下限値以上であると、前記ポリオール組成物中の還元剤を安定的に貯蔵することができるため、アルデヒド発生低減効果が得られ、かつ、前記ポリオール組成物を用いて製造したポリウレタンフォームの臭気を効果的に抑制することができる。前記ポリオールの総質量に対する前記塩基性化合物の含有量が上記上限値以下であると、前記ポリオール組成物を用いて製造したポリウレタンフォームの物性の低下を抑制することができる。

[0037] <水>

水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水又は蒸留水が好ましい。

[0038] さらに、上記要件(2)で述べた繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマーを含有していることがより好ましい。この場合のアミン系ポリマーの量は、上記要件(2)に関して述べたのと同様である。尚、ここで還元剤は、塩基性水溶液中に実質的に完全に溶解していること、つまり目視において未溶解の固形物が無い状態であることが好ましい。

[0039] 本発明のポリオール組成物は、上記した成分以外に、さらに他の化合物が含まれていてもよい。

[0040] 前記他の化合物としては、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物（前記反応型アミン触媒として用いるものを除く）が例として挙げられる。本発明のポリオール組成物にさらに2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物が含まれることにより、本発明のポリオール組成物を用いて製造したポリウレタンフォームの物性の低下を抑制することができる。

[0041] <2以上の活性水素基を有するアミン化合物>

2以上の活性水素基を有するアミン化合物としては、ポリウレタンフォームの物性の低下を抑制するという観点から、アルカノールアミンであることが好ましく、2級アミノ基を有するアルカノールアミンであることがより好ましい。2以上の活性水素基を有するアミン化合物の具体例としては、エチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等の1級アミン類、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の2級アミン類、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等の3級アミン類が挙げられる。これらのうち、アルカノールアミンであるジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンが好ましく、2級アミノ基を有するアルカノールアミンであるジエタノールアミンが特に好ましい。

尚、上記した2以上の活性水素基を有するアミン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0042] 本発明のポリオール組成物中の2以上の活性水素基を有するアミン化合物の含有量は、前記ポリオール組成物中のポリオールの総質量に対して、0.01~0.10質量%であることが好ましく、0.01~0.06質量%であることがより好ましく、0.01~0.05質量%であることがさらに好ましい。前記ポリオールの総質量に対する前記アミン化合物の含有量が上記上限値以下であると、前記ポリオール組成物を用いて製造したポリウレタン

フォームの物性の低下を抑制することができる。

[0043] ‹‹発泡剤››

本発明のポリオール組成物には発泡剤が含まれても良く、発泡剤としては、水を用いることが好ましい。水はポリイソシアネートと反応して炭酸ガスを発生するため、発泡剤として機能する。

本発明のポリオール組成物中の水の含有量としては、ポリオール組成物中のポリオール100質量部に対して、1～7質量部であることが好ましく、2～5質量部であることがより好ましい。上記範囲であると、特に、所望の物性を有する軟質ウレタンフォームを容易に得することができる。また、得られた軟質ウレタンフォームの熱圧縮残留歪み特性が劣化することを防止できる。

[0044] ‹‹整泡剤››

本発明のポリオール組成物には、整泡剤が含まれてもよい。整泡剤としては、ポリウレタンフォームの分野で使用される公知の整泡剤が適用可能であり、シリコン系整泡剤等が挙げられる。

本発明のポリオール組成物における整泡剤の含有量は、前記ポリオール組成物中のポリオール100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましく、0.2～3質量部がより好ましく、0.3～2.5質量部がさらに好ましい。

[0045] (その他の任意成分)

本発明のポリオール組成物には、必要に応じて各種添加剤を配合することができる。例えば、架橋剤、顔料等の着色剤、鎖延長剤、炭酸カルシウム等の充填材、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、カーボンブラック等の導電性物質、抗菌剤などを配合することができる。各種添加剤の配合量は、用途や目的に応じて適宜調整される。

[0046] 前記ポリオール組成物の調製については、公知の方法で各成分を混合すればよい。

本発明のポリオール組成物は、アルデヒド類の含有量が3ppm未満であ

ることが好ましく、2 ppm以下であることがより好ましく、1 ppm以下であることがさらに好ましい。ここで、「アルデヒド類」とはホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを意味し、アルデヒド類の含有量は、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで測定することができる。

即ち、本発明のポリオール組成物は、アルデヒド類が増量してしまう場合がある反応型アミン触媒を使用しながらも、上記要件(1)で述べた還元処理されたポリオール、上記要件(2)で述べた繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマー、及び上記要件(3)で述べた還元剤から選ばれる1つ以上を使用することにより、アルデヒド類の発生量を極めて低いレベルに抑制することができるのみならず、前記ポリオール組成物を用いて製造したポリウレタンフォームの臭気を効果的に抑制することができる。

また、本発明のポリオール組成物は、スチレンモノマーの含有量が15 ppm未満であることが好ましく、7 ppm以下であることがより好ましく、5 ppm以下であることがさらに好ましい。スチレンモノマーは、ポリマーポリオール等に由来してポリオール組成物に混入するものである。スチレンモノマーの量を低減する方法については、特に制限はないが、例えば、本発明のポリオール組成物の製造においてポリマーポリオールを使用する場合に、ポリマーポリオールを予め脱気処理しておくことによりスチレンモノマーの量を低減することができる。この脱気処理は、公知の方法でよい。

アルデヒド類及びスチレンモノマーの含有量が上記上限値未満である本発明のポリオール組成物を使用することにより、臭気の発生が抑制されたポリウレタンフォームの製造が可能となる。

#### [0047] [ポリウレタンの製造]

本発明のポリオール組成物を、ポリイソシアネートと反応させて得られるポリウレタンを製造することができる。

ポリウレタンの形態については特に制限はないが、軟質ポリウレタンフォーム又は半硬質ポリウレタンフォームが好ましく、軟質ポリウレタンフォームが特に好ましい。以下、軟質ポリウレタンフォームについて説明する。

軟質ポリウレタンフォームは、発泡剤をさらに含有する本発明のポリオール組成物とポリイソシアネートを発泡成形して得られる。その発泡成形の方法としては、例えば、ワンショット法、プレポリマー法、メカニカルフロス法などを採用できる。

上記ポリウレタンフォームの発泡成形方法としては、ポリオール組成物とポリイソシアネートの混合物を走行コンベアベルトに吐出し、コンベアベルト上で移動しながら発泡を行い連続したポリウレタンフォームスラブを得るスラブ方式のものや、金型内に前記混合物を吐出し、金型内で発泡を行うモールド方式、機械的な攪拌により気泡を混入するメカニカルフロス方式のいずれもでもよい。

[0048] <ポリイソシアネート>

前記軟質ポリウレタンフォームの製造方法に用いるイソシアネート成分としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。このようなイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらの変性物（例えば、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基、又はオキサゾリドン基含有変性物等）及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0049] 芳香族ポリイソシアネートとしては、炭素数（NCO基中の炭素を除く；以下のイソシアネートも同様）6～16の芳香族ジイソシアネート、炭素数6～20の芳香族トリイソシアネート及びこれらのイソシアネートの粗製物等が挙げられる。具体例としては、1, 3-及び/又は1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2, 4'-及び/又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（粗製MDI）、等が挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数6～10の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシ

アネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0050] 脂環式ポリイソシアネートとしては、炭素数6～16の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数8～12の芳香脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

変性ポリイソシアネートの具体例としては、ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI等が挙げられる。

[0051] 本発明のポリウレタンの具体的用途については特に制限はない。例えば、本発明のポリウレタンが軟質ウレタンフォームである場合、自動車・輸送車輛用のシート用パッドや、マットレスや枕等の寝具類、ブラジャーやブラジャーパッド等の女性用下着、さらには、傷を防止するための椅子やソファの脚カバー、食器の下敷き、床材、テーブル用シート、コースター、その他雑貨などの種々の成形品に好適に用いることができ、特に自動車・輸送車輛用のシート用パッドとして好適に用いることができる。

本発明の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物は、ポリオールと、反応型アミン触媒と、と、を含み、かつ、上記要件(1)～(3)を満たしてもよく、上記要件(1)～(3)をすべて満たすことが好ましい。

## 実施例

[0052] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0053] [実施例1～6及び比較例1～4]

表1に示す配合で、ポリイソシアネート以外の成分を含む混合液(ポリウレタン製造用ポリオール組成物)と、ポリイソシアネートとを混合して、発泡原液を調製した。(表中、原料の量の単位は、特に断りが無い限り質量部

である。) その際、ポリウレタン発泡原液の液温は25℃とした。次いで、上記原液の調製直後にこれを、ポリオールとイソシアネートの配合比を維持したまま適切な密度が得られる様に各々の必要量を計量し、5000rpmで5秒間攪拌混合したのちに設定温度60℃の金型内にて発泡・硬化させ、脱型し、シートパッド用ウレタンフォームを得た。得られたシートパッド用ウレタンフォームについて、後述の測定方法により性能を評価した。結果も併せて表1に示す。

[0054]

[表1]

|                   |                 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|-------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ポリオール             | A-1             |       |       | 50    | 80    | 50    | 80    | 50    | 80    | 50    | 80    |
|                   | A-2<br>(還元剤処理済) | 50    | 80    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                   | A-3             |       | 10    |       | 10    |       | 10    | 50    | 10    | 50    | 10    |
|                   | B-1             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                   | B-2<br>(脱気処理済)  | 50    | 10    | 50    | 10    | 50    | 10    |       |       |       |       |
|                   | C-1             |       | 1     |       | 1     |       | 1     |       | 1     |       | 1     |
|                   | D-1             |       |       |       |       |       |       | 0.4   | 0.6   |       |       |
|                   | D-2             |       |       |       |       |       |       | 0.1   |       |       |       |
| 触媒                | 非反応型<br>アミン     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                   | 反応型<br>アミン      | 0.7   | 1     | 0.7   | 1     | 0.7   | 1     |       |       | 0.7   | 1     |
|                   |                 | 0.2   | 0.1   | 0.2   | 0.1   | 0.2   | 0.1   |       |       | 0.2   | 0.1   |
|                   |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 還元剤               | SBH             |       |       |       |       | 30    | 30    |       |       |       |       |
|                   | DEOA            |       |       |       |       | 450   | 450   |       |       |       |       |
| 塩基性化合物<br>アミン系ポリマ | G-1             |       |       | 1000  | 1000  | 600   | 600   |       |       |       |       |
|                   |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 製剤剤               | E-1             | 1     | 0.8   | 1     | 0.8   | 1     | 0.8   | 1     | 0.8   | 1     | 0.8   |
|                   | F-1             | 3.8   | 3     | 3.8   | 3     | 3.8   | 3     | 3.8   | 3     | 3.8   | 3     |
| 水                 | H-1             | 45    |       | 45    |       | 45    |       | 45    |       | 45    |       |
|                   | H-2             |       | 60    |       | 60    |       | 60    |       | 60    |       | 60    |
| イソシアネート           | VOC(アルデヒド類)     | 0.4   | 0.4   | 0.3   | 0.3   | 0.2   | 0.2   | 2.4   | 2.2   | 4.6   | 4.5   |
|                   | スチレン(μg/個)      | 0.2   | 0.1   | 0.2   | 0.1   | 0.2   | 0.1   | 2.1   | 0.5   | 2.2   | 0.6   |
|                   | 臭気(VDA270)      | 2.4   | 2.2   | 2.4   | 2.2   | 2.4   | 2.2   | 3.8   | 3.5   | 3.1   | 2.9   |
| 評価                |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                   |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

[0055] 表1の原料の詳細は、以下の通りである。

A-1 : 水酸基価34 mg KOH/gのポリエーテルポリオール (サンニックスFA703、三洋化成工業株式会社製)、アルデヒド類4 ppm

A-2 : 上記A-1を還元剤処理したもの、アルデヒド類1 ppm A-3 :

水酸基価42 mg KOH/g のポリエーテルポリオール、アルデヒド類2 ppm

B-1 : 水酸基価23 mg KOH/g のポリマーポリオール (サンニックス KC855、三洋化成工業株式会社製)、アルデヒド類8 ppm, スチレン30 ppm

B-2 : 上記B-1 を脱気処理したもの、アルデヒド類1 ppm, スチレン2 ppm  
C-1 : 水酸基価561 mg KOH/g のポリエーテルポリオール (EO100質量%)

D-1 : トリエチレンジアミン (TEDA) (33質量%) とジプロピレングリコール (DPG) (67質量%) の混合物 (TEDA-L33、東ソー株式会社製)

D-2 : ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテル (BDMAEE) (70質量%) とジプロピレングリコール (DPG) (30質量%) の混合物 (TOYOCAT-ET、東ソー株式会社製)

D-3 : N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N,N-ジイソプロパノールアミン (JEFFCAT DPA、ハンツマン製)

D-4 : N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル (JEFFCATZF-10、ハンツマン製)

SBH : 水素化ホウ素ナトリウム

DEOA : ジエタノールアミン

E-1 : シリコーン系整泡剤 (Niax silicone L3627、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製)

F-1 : 水

G-1 : ポリエチレンイミン (エポミン006、日本触媒製) H-1 : TD

I（80質量%）とMDI（20質量%）の混合物、NCO=44.8%（コスモネートTM20、三井化学SKCポリウレタン株式会社製）

H-2：MDI（住化コベストロウレタン社製、商品名：J-243）

[0056] <還元剤処理>

上記ポリエーテルポリオールA-1を、以下の方法で還元剤処理してA-2を得た。

攪拌槽中で、5000質量部のポリエーテルポリオールA-1に対して、触媒としての水酸化カリウム（KOH）（0.3質量%）、水100ppm、及び水素化ホウ素ナトリウム（SBH）（ポリエーテルポリオールA-1に対して50ppm）を加え、気相の酸素濃度が0.5質量%以下、温度80℃で60分攪拌した。その後、吸着剤としてのマグネシウムシリケートをポリエーテルポリオールA-1に対して50質量部加え、80℃で30分攪拌して脱アルカリ処理し、その後固形分を濾紙でろ過して除去し、さらに温度130℃で3時間で減圧脱水を行った。

[0057] <脱気処理>

ポリマーポリオールB-1を、110℃、20Paで2時間加熱減圧脱気して未反応モノマーを除去し、脱気したポリマーポリオールB-2を得た。

[0058] <試験片からのVOC（アルデヒド類、スチレン等）測定>

10cm×10cm×7cmの試験片を用いて、JASO M902 2007に準拠した方法にて測定した。

[0059] <臭気測定>

50cm×50cm×2cmの試験片を用いて、VDA270に準拠した方法にて測定した。

[0060] <評価結果> 非反応型アミンを使用した比較例1及び2と、反応型アミンを使用した比較例3及び4とを比較すると、反応型アミンを使用した場合には、アミンの揮発が抑制されていること等により、臭気は抑制されているが、アルデヒド類等のVOCは非反応型アミンを使用した場合よりも高くなっ

てしまっている。即ち、反応型アミンを使用した結果、アルデヒド類等のVOCが増加してしまっている。

これに対して、実施例1及び2においては、反応型アミン触媒を使用したにも関わらず、還元処理されたポリオール（本発明の要件（1））を使用することにより、臭気が抑制されたのみならず、アルデヒド類等のVOC検出量も低かった。

実施例3及び4においても、反応型アミン触媒が用いられているが、アミン系ポリマー（本発明の要件（2））を使用することにより、臭気が抑制されたのみならず、アルデヒド類等のVOC検出量も低かった。

さらに、実施例5及び6においては、アミン系ポリマー（本発明の要件（2））に加えて、還元剤であるSBH（本発明の要件（3））を塩基性化合物であるDEOAと共に用いている。その結果、臭気は実施例1～4と同等であったが、アルデヒド類のVOC検出量は実施例1～4よりもさらに低くなった。

また、実施例1～6においては、スチレン臭の原因となるポリマーポリオールを使用しているが、このポリマーポリオールを脱気処理に付してから使用した結果、上記した通りVOCも臭気も抑制されていた。

以上の結果から、本発明を適用したポリオール組成物を使用することにより、有害なアルデヒド類の増加を招くことがある反応型アミン触媒を使用しながらも、アルデヒド類のみならず、ユーザー等に不快感を与える臭気の原因となるアミンやスチレン等のVOCの発生が総合的に抑制されたポリウレタンフォームの製造を可能であることを確認できた。

[0061] 以上で説明した各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

### 産業上の利用可能性

[0062] 本発明に係るポリオール組成物は、有害なアルデヒド類の増加を招くことがある反応型アミン触媒を使用しながらも、アルデヒド類のみならず、ユー

ザー等に不快感を与える臭気の原因となるアミンやスチレン等のVOCの発生が総合的に抑制されたポリウレタンフォームの製造を可能にするとポリオール組成物して広く利用可能である。

## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリオールと、反応型アミン触媒と、を含み、かつ、以下の要件（1）～（3）の1つ以上を満たす低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。
- （1）前記ポリオールが、還元処理されたポリオールである。
- （2）前記ポリオール組成物が、さらに繰り返し単位中にアミノ基を有するアミン系ポリマーを含む。
- （3）前記ポリオール組成物が、さらに還元剤を含む。
- [請求項2]           前記要件（3）において、前記還元剤に加えて、さらに塩基性化合物と、水と、を含む請求項1に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。
- [請求項3]           さらに少なくとも上記要件（2）及び（3）を満たす請求項1に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。
- [請求項4]           前記アミン系ポリマーが、ポリビニルアミン、ポリビニルアルキルアミン、ポリアルキレンイミン、ポリアニリン及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミン系ポリマーである請求項1～3のいずれかに記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。
- [請求項5]           前記アミン系ポリマーが、ポリエチレンイミンである請求項1～4のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。
- [請求項6]           アルデヒド類の含有量が3 ppm未満である請求項1～5のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。
- [請求項7]           スチレンモノマーの含有量が1 ppm未満である請求項1～6のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。
- [請求項8]           前記反応型アミン触媒を、前記ポリオール100質量部に対して、

0. 1～5 質量部含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[請求項9] 前記還元剤を、10～100 質量 ppm 含むことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

[請求項10] 前記アミン系ポリマーと前記還元剤の質量比は、1 : 1～120 : 1 である請求項 3～8 のいずれか一項に記載の低臭気ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/023997

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C08G18/00 (2006.01) i, C08G18/18 (2006.01) i, C08G18/64 (2006.01) i, C08G101/00 (2006.01) n

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)  
Int.Cl. C08G18/00, C08G18/18, C08G18/64, C08G101/00

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 | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | WO 2017/217039 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 21 December 2017, claims, paragraphs [0002], [0010]-[0012], [0022], [0027], [0032], examples & US 2019/0144635 A1, claims, paragraphs [0003], [0023]-[0028], [0055], [0063], [0071], examples & EP 3470445 A1 & CN 109312042 A | 1-2, 4-9<br>1-10      |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | “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                                              |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | “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                                                                     |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | “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 |
| “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) | “&” document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| “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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                         |                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>19.07.2019 | Date of mailing of the international search report<br>13.08.2019 |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                          |                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023997

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2008-056850 A (TOSOH CORPORATION) 13 March 2008, claims, paragraphs [0004], [0005], examples (Family: none)                                                                                                                                                                              | 1-10                  |
| Y         | WO 2017/163863 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 28 September 2017, claims, paragraphs [0002], [0020]-[0024], [0027], [0034], [0039], [0052], examples & US 2019/0040254 A1, claims, paragraphs [0002], [0038]-[0044], [0055], [0062], [0070], [0092], examples & EP 3434706 A1 & CN 108884202 A | 1-10                  |
| Y         | JP 2004-339481 A (SANYO CHEMICAL IND LTD.) 02 December 2004, claims, paragraph [0025], examples (Family: none)                                                                                                                                                                              | 1-2, 4-9              |
| Y         | JP 2017-171728 A (TOSOH CORPORATION) 28 September 2017, claims, paragraphs [0002]-[0005], examples (Family: none)                                                                                                                                                                           | 1-2, 4-9              |
| A         | JP 2016-030802 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 07 March 2016, paragraph [0029] & WO 2016/017329 A1                                                                                                                                                                                              | 1-10                  |
| A         | WO 2017/082341 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 18 May 2017, paragraph [0071] & US 2018/0312089 A1, paragraph [0100] & EP 3375329 A1 & CN 108348075 A                                                                                                                                           | 1-10                  |
| A         | JP 2005-171047 A (KAO CORPORATION) 30 June 2005, claims, examples (Family: none)                                                                                                                                                                                                            | 1-10                  |
| A         | JP 2005-154599 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.) 16 June 2005, claims, examples (Family: none)                                                                                                                                                                                               | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/023997

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2011-515540 A (HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC) 19 May 2011, claims, examples & US 2011/0009512 A1, claims, examples & WO 2009/117479 A2 & EP 2257592 A2 & CN 101977977 A | 1-10                  |
| A         | JP 11-060722 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 05 March 1999, claims, examples<br>(Family: none)                                                                               | 1-10                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/00(2006.01)i, C08G18/18(2006.01)i, C08G18/64(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

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))

Int.Cl. C08G18/00, C08G18/18, C08G18/64, C08G101/00

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019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)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号   |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X<br>Y          | WO 2017/217039 A1 (株式会社ブリヂストン) 2017.12.21,<br>請求の範囲, 段落[0002], [0010]-[0012], [0022], [0027], [0032],<br>実施例<br>& US 2019/0144635 A1,<br>請求の範囲, 段落[0003], [0023]-[0028], [0055], [0063],<br>[0071], 実施例<br>& EP 3470445 A1 & CN 109312042 A | 1-2, 4-9<br>1-10 |

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                                                  | の日の後に公表された文献                                                       |
| 「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                                 | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「L」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) | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |                                                                    |

|                                                                          |                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>19.07.2019                                                 | 国際調査報告の発送日<br>13.08.2019                               |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号 100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>佐藤 貴浩<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |

4 J 5 8 1 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                               |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2008-056850 A (東ソー株式会社) 2008. 03. 13,<br>特許請求の範囲, 段落[0004]-[0005], 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                        | 1-10           |
| Y                     | WO 2017/163863 A1 (株式会社ブリヂストン) 2017. 09. 28,<br>請求の範囲, 段落[0002], [0020]-[0024], [0027], [0034], [0039],<br>[0052], 実施例<br>& US 2019/0040254 A1,<br>請求の範囲, 段落[0002], [0038]-[0044], [0055], [0062],<br>[0070], [0092], 実施例<br>& EP 3434706 A1 & CN 108884202 A | 1-10           |
| Y                     | JP 2004-339481 A (三洋化成工業株式会社) 2004. 12. 02,<br>特許請求の範囲, 段落[0025], 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                            | 1-2, 4-9       |
| Y                     | JP 2017-171728 A (東ソー株式会社) 2017. 09. 28,<br>特許請求の範囲, 段落[0002]-[0005], 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                        | 1-2, 4-9       |
| A                     | JP 2016-030802 A (株式会社ブリヂストン) 2016. 03. 07,<br>段落[0029]<br>& WO 2016/017329 A1                                                                                                                                                                                | 1-10           |
| A                     | WO 2017/082341 A1 (株式会社ブリヂストン) 2017. 05. 18,<br>段落[0071]<br>& US 2018/0312089 A1, 段落[0100]<br>& EP 3375329 A1 & CN 108348075 A                                                                                                                                | 1-10           |
| A                     | JP 2005-171047 A (花王株式会社) 2005. 06. 30,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                          | 1-10           |
| A                     | JP 2005-154599 A (三井武田ケミカル株式会社) 2005. 06. 16,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                    | 1-10           |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                    |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2011-515540 A (ハンツマン ペトロケミカル エルエルシー)<br>2011.05.19,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>& US 2011/0009512 A1, 請求の範囲, 実施例<br>& WO 2009/117479 A2 & EP 2257592 A2 & CN 101977977 A | 1-10           |
| A                     | JP 11-060722 A (三井化学株式会社) 1999.03.05,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                 | 1-10           |