(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-546947
(P2024-546947A)
(43)公表日　令和6年12月26日(2024.12.26)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C08G	*18/18*	*(2006.01)*	C08G	18/18		4J034
C08G	*18/76*	*(2006.01)*	C08G	18/76	014	
C08G	*18/48*	*(2006.01)*	C08G	18/76	057	
C08G	*18/66*	*(2006.01)*	C08G	18/48		
C08G	*101/00*	*(2006.01)*	C08G	18/66	066	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全22頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-535933(P2024-535933)
(86)(22)出願日　令和4年12月13日(2022.12.13)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月13日(2024.8.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/052697
(87)国際公開番号　WO2023/114201
(87)国際公開日　令和5年6月22日(2023.6.22)
(31)優先権主張番号　PCT/CN2021/137719
(32)優先日　令和3年12月14日(2021.12.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)
(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,TJ,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,
最終頁に続く

(71)出願人　505318547
ハンツマン ペトロケミカル エルエルシー
Ｈｕｎｔｓｍａｎ　Ｐｅｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ　ＬＬＣ
アメリカ合衆国　７７３８０　テキサス　ザ　ウッドランズ　ウッドロック　フォレスト　ドライブ　１０００３
(74)代理人　110000741
弁理士法人小田島特許事務所
(72)発明者　ウー，ミン
中華人民共和国２００２４５シャンハイ・シャンハイ・ミンハン・ウェンジンロード４７９
(72)発明者　リアン，イードー
中華人民共和国２００２４５シャンハイ
最終頁に続く

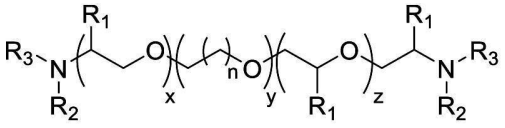
(54)【発明の名称】　ポリウレタン組成物

(57)【要約】
臭気の低減されたポリウレタンフォーム組成物及びその製造法が提供される。本ポリウレタンフォーム組成物は、（ａ）多官能性イソシアネートと、（ｂ）イソシアネート反応性組成物と、及び（ｃ）アミン触媒と、を含むことができる。
【選択図】なし

10

20

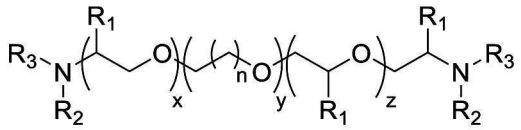
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリウレタン組成物であって、以下：
（ａ）多官能性イソシアネートと、
（ｂ）イソシアネート反応性組成物と、及び
（ｃ）以下の式の化合物を含む触媒と、を含み、
【化１】



（Ｉ）

式中、
Ｒ１は、メチル又はエチル基であり、
Ｒ２及びＲ３は、個別に、非置換あるいは置換された、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、又はアルコキシ基から選択され、
ｎ＝１、２、又は３であり、並びに
ｘ＋ｙ＋ｚは、８～２５である、
前記ポリウレタン組成物。
【請求項２】
前記ポリウレタン組成物は、ＮＣＯ指数が、約０．６～約４の範囲にある、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項３】
前記ＮＣＯ指数は、約０．７～約１．３の範囲にある、請求項２に記載のポリウレタン組成物。
【請求項４】
前記多官能性イソシアネートは、ポリマーメチレンジフェニルジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート異性体混合物、トルエンジイソシアネート異性体混合物、及びそれらの混合物から選択される、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項５】
前記イソシアネート反応性組成物は、多官能性ポリオール又は多官能性アミンを含む、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項６】
前記イソシアネート反応性組成物は、多官能性ポリオールを含む、請求項５に記載のポリウレタン組成物。
【請求項７】
前記多官能性ポリオールは、ポリエーテルポリオールである、請求項６に記載のポリウレタン組成物。
【請求項８】
Ｒ２及びＲ３は、個別に、メチル基又はエチル基から選択される、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項９】
ｎ＝１である、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１０】
ｎ＝２又は３である、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１１】
ｘ＋ｙ＋ｚは、８～１５である、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１２】
前記ポリウレタン組成物中の重量パーセンテージで表した成分（ｂ）対成分（ｃ）の比は、約１０：１～約２０００：１の範囲の量である、請求項１に記載のポリウレタン組成

物。
【請求項１３】
成分（ｂ）対成分（ｃ）の比は、約２０：１～約１５００：１の範囲の量である、請求項１２に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１４】
成分（ｂ）対成分（ｃ）の比は、約５０：１～約１０００：１の範囲の量である、請求項１３に記載のポリウレタンフォーム組成物。
【請求項１５】
更に、少なくとも１種の鎖延長剤を含む、請求項１～１４のいずれか１項に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１６】
更に、難燃剤、抗酸化剤、界面活性剤、物理的又は化学的発泡剤、架橋剤、フォーム安定剤、充填剤、又は顔料のうち１種又は複数を含む、請求項１５に記載のポリウレタンフォーム組成物。
【請求項１７】
請求項１に記載のポリウレタン組成物の製造方法であって、成分（ｂ）と成分（ｃ）を混合して混合物を形成することと、及び前記混合物と成分（ａ）を混合することと、を含む、前記方法。
【請求項１８】
成分（ａ）は、ＴＤＩ、ポリマーＭＤＩ、又はそれらの混合物を含み、及び成分（ｂ）は、ポリエーテルポリオールを含む、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
ポリウレタンフォームの臭気の低減方法であって、以下
（ａ）多官能性イソシアネートと、
（ｂ）イソシアネート反応性組成物とを、
（ｃ）以下の式の化合物を含む触媒、の存在下で反応させることを含み：
【化２】



（Ｉ）

式中
R_1は、メチル又はエチル基であり、
R_2及びR_3は、個別に、非置換あるいは置換された、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、又はアルコキシ基から選択され、
ｎ＝１、２、又は３であり、並びに
ｘ＋ｙ＋ｚは、８～２５である、
前記方法。
【請求項２０】
輸送手段の内装部を形成するための、請求項１～１５のいずれか１項に記載のポリウレタン組成物の使用方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、ＰＣＴ出願番号第ＰＣＴ／ＣＮ２０２１／１３７７１９号、２０２１年１２月１４日出願、の優先権を主張する。前述の出願は、本明細書中参照として援用される。
【０００２】

発明の分野

本開示は、概して、臭気の低減されたポリウレタン組成物に関し、より詳細には、ポリウレタンフォームに有用なポリウレタン組成物に関する。

【背景技術】

【０００３】

背景技術

第三級アミン触媒を使用することによるポリウレタン（ＰＵ）組成物又はポリ尿素組成物の調製法は、既に当該分野で知られている。特許文献１は、ウレタンフォーム製造における触媒としての第三級アミンの使用を開示している。しかしながら、特許文献１では、ＰＵフォームの臭気を低減することが可能な第三級アミンが存在するかどうか特定できていない。特許文献２は、ポリウレタンフォーム製造における第三級アミン末端ポリオールの使用を開示している。しかしながら、特許文献２は、良好な反応性を維持したままポリウレタンフォームの臭気を低減することが可能な第三級アミン末端ポリオールが存在するかどうか特定できていない。

【０００４】

上記の先行技術に関わらず、良好な反応性を有し、かつ臭気を顕著に低減することが可能な、ポリウレタンフォームにおいて有用なポリウレタン組成物の開発は継続して必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】ＧＢ１２８７１８１

【特許文献２】ＣＮ１８９８２８９

【発明の概要】

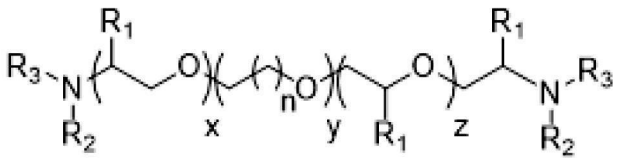
【０００６】

本開示の組成物及び方法が、臭気の低減されたＰＵフォームを提供することが、期せずして見出された。本開示で記載されるＰＵ組成物の利点として、以下を挙げることができる：（１）臭気発生の低減；（２）良好な反応性；及び（３）フォームの機械的特性に対してほとんど又は全く影響を及ぼさないこと。

【０００７】

本開示は、臭気発生の低減された組成物及び当該組成物の調製方法に関する。１つの実施形態において、本開示は、（ａ）多官能性イソシアネートと、（ｂ）イソシアネート反応性組成物と、及び（ｃ）以下の式の化合物を含む触媒と、を含むポリウレタン組成物を提供し、

【化１】



（Ｉ）

式中

R_1は、メチル又はエチル基であり、

R_2及びR_3は、個別に、非置換あるいは置換されたアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、又はアルコキシ基から選択され、

ｎ＝１、２、又は３であり、並びに

ｘ＋ｙ＋ｚは、８～２５である。

【０００８】

別の実施形態において、本開示は、ポリウレタン組成物の調製方法を提供する。

【０００９】

なおも別の実施形態において、本開示は、輸送手段の内装部を形成するための、ポリウレタン組成物の使用方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本明細書中登場する場合、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という用語及びその派生語は、どのような追加の要素、工程、又は手順であれ、それが本明細書中開示されているか否かにかかわらず、その存在を排除することを意図しない。あらゆる疑問を回避する目的で、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という用語の使用を通じて本明細書中特許請求される全ての組成物は、反対する記述がない限り、あらゆる追加の添加剤、アジュバント、又は化合物を含むことができる。反対に、「～から本質的になる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」という用語は、本明細書中登場する場合、任意の他の要素、工程、又は手順について、それらが操作可能性について必須ではない場合を除いて、あらゆる後続の列挙の範囲からそれらを排除し、「～からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」という用語は、使用される場合、具体的に描写又は列挙されていないどのような要素、工程、又は手順も、排除する。「又は」という用語は、特に記載がない限り、列挙される項目を個別に指すだけでなく、任意の組み合わせで指す。

【００１１】

「ａ」及び「ａｎ」という冠詞は、本明細書中、その冠詞の文法上の目的語が１つである又は１つより多い（すなわち少なくとも１つである）ことを指すのに使用される。例として、「樹脂（ａ　ｒｅｓｉｎ）」は、１つの樹脂又は１つより多い樹脂を意味する。

【００１２】

「１つの実施形態において」、「１つの実施形態に従って」等の語句は、その語句に続く特定の特長、構造、又は特徴が、本開示の少なくとも１つの実施形態に含まれていること、及び本開示の１つより多い実施形態に含まれている可能性があること、を概して意味する。重要なことは、そのような語句が、必ずしも同じ実施形態を指しているのではないことである。

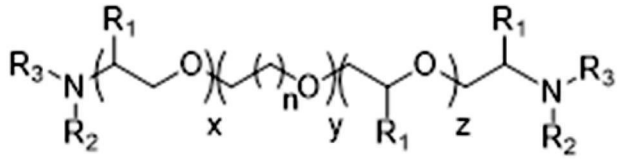
【００１３】

本明細書中、ある要素若しくは特長が、含まれている又はある特徴を有することを記述するのに、「ｍａｙ」、「ｃａｎ」、「ｃｏｕｌｄ」、又は「ｍｉｇｈｔ」が使用される場合、その特定の要素若しくは特長は、含まれている又はある特徴を有することを必須としない。

【００１４】

本開示は、概して、（ａ）多官能性イソシアネートと、（ｂ）イソシアネート反応性組成物と、及び（ｃ）以下の式の化合物を含む触媒と、を含むポリウレタン組成物を提供し、

【化２】



（Ｉ）

式中

R_1は、メチル又はエチル基であり、

R_2及びR_3は、個別に、非置換あるいは置換されたアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、又はアルコキシ基から選択され、

ｎ＝１、２、又は３であり、並びに

ｘ＋ｙ＋ｚは、８～２５である。

【００１５】

１つの実施形態に従って、多官能性イソシアネートは、式Ｑ（ＮＣＯ）$_m$で表されるも

のを含み、式中、ｍは、２～５、好ましくは２～３の数であり、及びＱは、２～１８個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、５～１０個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、８～１３個の炭素原子を有する芳香脂肪族（ａｒａｌｉｐｈａｔｉｃ）炭化水素基、又は６～１５個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基であり、この場合、概して、芳香族炭化水素基が好適である。

【００１６】

多官能性イソシアネートの例として、以下が挙げられるが、これらに限定されない：エチレンジイソシアネート；１，４－テトラメチレンジイソシアネート；１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート；１，１２－ドデカンジイソシアネート；シクロブタン－１，３－ジイソシアネート；シクロヘキサン－１，３－及び－１，４－ジイソシアネート並びにこれら異性体の混合物；イソホロンジイソシアネート；２，４－及び２，６－ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート並びにこれら異性体の混合物；ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（水素化ＭＤＩ又はＨＭＤＩ）；１，３－及び１，４－フェニレンジイソシアネート；２，４－及び２，６－トルエンジイソシアネート並びにこれら異性体の混合物（ＴＤＩ）；ジフェニルメタン－２，４’－及び／又は－４，４’－ジイソシアネート（ＭＤＩ）；ナフチレン－１，５－ジイソシアネート；トリフェニルメタン－４，４’，４’’－トリイソシアネート；アニリンとホルムアルデヒドを縮合させ、続いてホスゲン化することにより得ることができる種類のポリフェニル－ポリメチレン－ポリイソシアネート（ポリマーＭＤＩ）；ノルボルナンジイソシアネート；ｍ－及びｐ－イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート；全塩素化アリールポリイソシアネート；カルボジイミド基、ウレタン基、アロフォネート基、イソシアヌラート基、尿素基、又はビルレット基を有する修飾多官能性イソシアネート；テロメル化反応により得られる多官能性イソシアネート；エステル基を有する多官能性イソシアネート；並びに、ポリマー脂肪酸基を有する多官能性イソシアネート。当業者ならわかるだろうが、上記の多官能性イソシアネートの混合物の使用、好ましくは、ポリマーＭＤＩ混合物、ＭＤＩ異性体混合物、及びＴＤＩ混合物の使用も可能である。

【００１７】

別の実施形態において、ＭＤＩ又はＴＤＩのプレポリマーも、ＭＤＩ又はＴＤＩの代替として使用可能である。ＭＤＩ又はＴＤＩのプレポリマーは、ＭＤＩ又はＴＤＩと多官能性ポリオールとの反応により調製される。ＭＤＩ又はＴＤＩのプレポリマーの合成方法は、当該分野で既知である（例えば、Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ２ｎｄ ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｇ．Ｏｅｒｔｅｌ，１９９４を参照）。

【００１８】

本開示での使用に適切なイソシアネート反応性組成物は、多官能性ポリオール又は多官能性アミンを含むことができる。

【００１９】

本開示で使用される多官能性ポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、バイオ再生可能ポリオール、ポリマーポリオール、不燃性ポリオール、例えば、リン含有ポリオール又はハロゲン含有ポリオール等、が挙げられるが、これらに限定されない。このようなポリオールは、単独でも、適切な組み合わせで混合物としても、使用可能である。本開示で使用される多官能性ポリオールの一般官能性は、２～６である。ポリオール分子量は、２００～１０，０００、好ましくは４００～７，０００の範囲の量であることが可能である。分子量（ＭＷ）は、重量平均分子量であり、これは、基準物質としてポリスチレンを用いるゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により特定される。

【００２０】

上記多官能性ポリオールの割合は、ポリウレタン組成物に基づいて、概して、１０重量％～９０重量％、好ましくは３０％～８０％の範囲の量である。

【００２１】

本開示で使用されるポリエーテルポリオールとして、アルキレンオキシドポリエーテル

ポリオール、例えば、エチレンオキシドポリエーテルポリオール及びプロピレンオキシドポリエーテルポリオール、並びに、エチレンとプロピレンオキシドの共重合体で多水素化合物由来の末端ヒドロキシル基を持つものが挙げられ、多水素化合物として、ジオール及びトリオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、及び類似の低分子量ポリオールが挙げられる。

【００２２】

本開示で使用されるポリエステルポリオールとして、ジカルボン酸と過剰のジオールの反応、例えば、アジピン酸とエチレングリコール若しくはブタンジオールの反応により、又はラクトンと過剰のジオールの反応、例えば、カプロラクトンとプロピレングリコールの反応により生成するものが挙げられるが、これらに限定されない。また、本開示で使用されるポリエステルポリオールとして、以下のものも挙げることができる：直鎖又は軽度に分岐した脂肪族（主にアジペート）ポリオールで末端ヒドロキシル基を持つもの；低分子量芳香族ポリエステル；ポリカプロラクトン；ポリカーボネートポリオール。直鎖又は軽度に分岐した脂肪族（主にアジペート）ポリオールで末端ヒドロキシル基を持つものは、ジカルボン酸と過剰のジオール、トリオール、及びそれらの混合物とを反応させることにより生成し；このようなジカルボキシル酸として、例えば、アジピン酸、ＡＧＳ混合酸が挙げられるが、これらに限定されず；このようなジオール、トリオールとして、例えば、エチレングリコール、ジ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、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、及びペンタエリスリトールが挙げられるが、これらに限定されない。低分子量芳香族ポリエステルとして、ジメチルテレフタレート（ＤＭＴ）製造のプロセス残渣に由来する生成物（一般に、ＤＭＴ蒸留残渣（ｓｔｉｌｌ　ｂｏｔｔｏｍｓ）とも称する）、再生ポリ（エチレンテレフタレート）（ＰＥＴ）ボトル又は磁気テープの解糖及び続いて二酸を用いる再エステル化又はアルキレンオキシドとの反応に由来する生成物、並びに無水フタル酸の選択的（ｄｉｒｅｃｔｅｄ）エステル化に由来する生成物が挙げられる。ポリカプロラクトンは、開始剤及び触媒の存在下でのカプロラクトン開環により生成する。開始剤として、エチレングリコール、ジ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、４－ブタンジオール、１、６－ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、及びペンタエリスリトールが挙げられる。ポリカーボネートポリオールは、炭酸に由来し、それは、ジオール（一般的にはヘキサンジオール）と炭酸エステル（例えば炭酸ジフェニル）とのトランスエステル化を通じてではあるが、ジオールとホスゲンの重縮合を通じて生成可能である。

【００２３】

本開示での使用に適切なバイオ再生可能なポリオールとして、ヒマシ油、ヒマワリ油、パーム核油、パーム油、キャノーラ油、菜種油、大豆油、コーン油、ピーナッツ油、オリーブ油、藻類油、及びそれらの混合物が挙げられる。

【００２４】

多官能性ポリオールの例として、グラフトポリオール又はポリ尿素修飾ポリオールも挙げられるが、これらに限定されない。グラフトポリオールは、ビニル単量体がグラフト共重合されたトリオールを含む。適切なビニル単量体として、例えば、スチレン、又はアクリロニトリルが挙げられる。ポリ尿素修飾ポリオールは、ポリオールの存在下でジアミンとジイソシアネートを反応させることにより形成されたポリ尿素分散物を含有するポリオールである。ポリ尿素修飾ポリオールの改変形態は、ポリイソシアネートポリ付加（ＰＩＰＡ）ポリオールであり、これらは、ポリオール中のイソシアネートとアルカノールアミンのｉｎ　ｓｉｔｕｅ反応により形成される。

【００２５】

不燃性ポリオールとして、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加させるこ

とにより得られるリン含有ポリオールが可能である。ハロゲン含有ポリオールとして、例えば、エピクロロヒドリン又はトリクロロブチレンオキシドの開環重合により得られるものが可能である。

【００２６】

本開示で使用される多官能性アミンとして、ポリエーテルポリアミン又はポリエステルポリアミンを挙げることができる。

【００２７】

好適な実施形態において、イソシアネート反応性組成物は、ポリエーテルポリオールである。

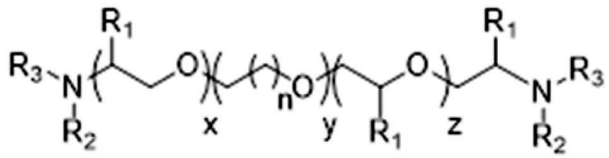
【００２８】

ポリウレタンフォームの形成において放出を低減するのに使用可能である多くの化合物が、臭気の低減には無効であることが見出されている。しかしながら、上記で示した成分（ｃ）を本開示のポリウレタン組成物に加えることにより、臭気発生が低減することが見出された。

【００２９】

成分（ｃ）は、ポリウレタンフォームの形成において、触媒として使用される。本発明の反応性組成物に使用するのに適した触媒として、以下の式のポリエーテルアミン構造に基づくアミン触媒を挙げることができ：

【化３】



（Ｉ）

式中

R_1は、メチル又はエチル基であり、

R_2及びR_3は、個別に、非置換あるいは置換された、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、又はアルコキシ基から選択され、

ｎ＝１、２、又は３であり、及び

ｘ＋ｙ＋ｚは、８～２５である。

【００３０】

本開示の実施形態において、式（Ｉ）の化合物は、ポリエーテルアミンのメチル化により調製可能である。ポリエーテルアミンの例として、Ｈｕｎｔｓｍａｎ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎのポリエーテルアミン製品、例えば、ポリプロピレングリコールビス（アミノプロピル）エーテル（Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）Ｄ２３０アミン、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）Ｄ４００アミン、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）Ｄ１０００アミン、及びＪｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）Ｄ２０００アミン）、２－［２－（２－アミノエトキシ）エトキシ］エチルアミン（Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）ＥＤＲ１４８アミン）、１，２－ビス（３－アミノプロポキシ）エタン（Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）ＥＤＲ１７６アミン）、並びにポリ（オキシエチレン－オキシプロピレン）ビス（アミノプロピル）エーテル（Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）ＥＤ６００アミン、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）ＥＤ９００アミン、及びＪｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）ＥＤ２００３アミン）、ポリエーテルアミン又はポリエチレンアミンと尿素又はグアニジン化合物との付加により得られるアミン、例えば、グアニジンとＴＥＴＡの反応により得られるアミン等、並びにアルコール含有又はアミノ含有第三級アミンのマイケル付加反応に続く水素化により得られるアミン、例えば、ＤＭＡＰＡとアクリロニトリルを反応させ続いて水素化により得られるアミン、並びにＤＭＥＡ（ジメチルアミノエタノール）とアクリロニトリルを反応させ続いて水素化により得られるアミン等が挙げられる。

【００３１】

別の実施形態において、三官能性メチル化ポリエーテルアミンもまた、二官能性メチル化ポリエーテルアミンの代替として使用可能である。三官能性メチル化ポリエーテルアミンは、三官能性ポリエーテルアミンのメチル化（ｍｅｔｈｌａｔｉｏｎ）により調製される。三官能性メチル化ポリエーテルアミンの合成方法は、当該分野で既知であり、二官能性メチル化ポリエーテルアミンの合成方法に類似している。三官能性メチル化ポリエーテルアミンの好適な分子は、３００～３０００、より好ましくは６００～１０００である。

【００３２】

ポリウレタン組成物中の重量パーセンテージで表した成分（ｂ）対成分（ｃ）の比は、約１０：１～約２０００：１、好ましくは約２０：１～約１５００：１、より好ましくは約５０：１～約１０００：１の範囲の量である。

【００３３】

１つの実施形態に従って、ポリウレタン組成物のＮＣＯ指数は、０．６～約４、好ましくは約０．７～約１．３の範囲である。イソシアネート指数又はＮＣＯ指数又は指数とは、配合物中に存在するイソシアネート反応性水素原子に対するＮＣＯ基の比であり、方程式（１）［ＮＣＯ］／［活性水素］で示されるものである。言い換えると、ＮＣＯ指数は、配合物に使用されたイソシアネート反応性水素の量と反応するために理論上必要とされるイソシアネートの量に対して、配合物中の実際に使用されるイソシアネートの量を表す。

【００３４】

別の実施形態において、ポリウレタン組成物は、更に任意選択で、難燃剤、抗酸化剤、界面活性剤、物理的又は化学的発泡剤、鎖延長剤、架橋剤、フォーム安定剤、充填剤、顔料、又はＰＵ材料に使用される任意の他の典型的添加剤を含むことができる。

【００３５】

本開示の組成物の利点として、以下を挙げることができる：（１）臭気発生の低減；（２）良好な反応性；及び（３）フォームの機械的特性に対する明らかな影響がないこと。

【００３６】

本開示は、ポリウレタン組成物の製造方法も提供し、本方法は、成分（ｂ）と成分（ｃ）を混合して混合物を形成することと、及び混合物を成分（ａ）に加えることと、を含む。

【００３７】

そのうえさらに、本開示は、ポリウレタン組成物を使用して、輸送手段の内装部、好ましくは自動車の内装クラッディング、例えば、ルーフクラッディング、カーペット裏地フォーム、ドアクラッディング、ステアリングリング、コントロールノブ、及びシートクッション材等を形成する方法も提供する。

【００３８】

本開示の実施形態は、ＰＵフォームが使用される他の産業分野、例えば、家具、寝具、建築、履物等にも応用可能である。ＰＵフォームとして、軟質ＰＵフォーム、半硬質ＰＵフォーム、硬質ＰＵフォーム、粘弾性ＰＵフォーム、インテグラルスキンＰＵフォーム、水耕ＰＵフォーム等が挙げられる。

【実施例】

【００３９】

ここから続く実施例は、本開示の例示とみなされるべきであり、いかなるやり方でも本開示を制限しないとみなされるべきである。

【００４０】

原材料

多官能性イソシアネート：ＤＥＳＭＯＤＵＲ（登録商標）Ｔ　８０　ＴＤＩ（販売元：Ｃｏｖｅｓｔｒｏ）８０重量部とＳＵＰＲＡＳＥＣ（登録商標）５００５ポリマーＭＤＩ（販売元：Ｈｕｎｔｓｍａｎ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、ＵＳＡ）２０重量部の混合物；

ポリオールＡ：ＮＪ－３６０Ｖポリエーテルポリオール、ＯＨ数２８ｍｇＫＯＨ／ｇ（販売元：Ｎｉｎｇｗｕ　Ｎｅｗ　Ｍａｔｅｒｉａｌ　Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ　Ｃｏ．、Ｃ

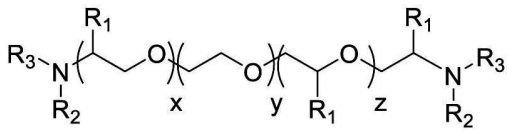
ｈｉｎａ）；
ポリオールＢ：ＫＯＮＩＸ（登録商標）ＫＥ－８８０Ｓポリエーテルポリオール、ＯＨ数２０ｍｇＫＯＨ／ｇ（販売元：ＫＰＸ、Ｋｏｒｅａ）；
フォーム安定剤：ＴＥＧＯＳＴＡＢ（登録商標）Ｂ８７３８　ＬＦ２ポリマー添加剤（シロキサン系界面活性剤）。（販売元：Ｅｖｏｎｉｋ）；
発泡剤：ＪＥＦＦＣＡＴ（登録商標）ＺＦ－１０触媒（Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリメチル－Ｎ’－（２－ヒドロキシエチル）ビス（２－アミノエチル）エーテル）（販売元：Ｈｕｎｔｓｍａｎ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、ＵＳＡ）；
鎖延長剤：ジエタノールアミン（ＤＥＯＡ）；
ＰＰＧ－６００：ポリプロピレングリコール、分子量６００；
触媒Ｇ：ＪＥＦＦＣＡＴ（登録商標）ＤＰＡ触媒（Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－ジ（２－ヒドロキシプロピル）－１，３－プロピレンジアミン）（販売元：Ｈｕｎｔｓｍａｎ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、ＵＳＡ）；
触媒Ｈ：ＲＺＥＴＡ（登録商標）ＨＤ触媒（１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン－２－メタノール）（販売元：Ｔｏｓｏｈ、Ｊａｐａｎ）。

【００４１】
ポリエーテルアミンＡの調製
機械撹拌器、温度計、及び還流冷却器を備えた６００ｍｌ反応器中、２００℃及び合計圧１５０ｂａｒ下、ＰＰＧ－６００、ラネーニッケル、アンモニア水、及び水素を、１：０．０１：１０：５の割合（分子のモル基準）で混合した。混合物を、更に１０時間撹拌した。反応混合物を、アミン値が３．３６ｍ当量／ｇ未満になるまで、１０ｔｏｒｒ下９０℃で約２時間、真空に供して、ポリエーテルアミンを得た。

【００４２】
触媒Ａ～Ｆの調製
機械撹拌器、温度計、及び還流冷却器を備えた６００ｍｌオートクレーブ中、１２０℃及び合計圧１０ｂａｒ下、ポリエーテルアミン、ラネーニッケル、ホルムアルデヒド、及び水素を、１：０．０１：６：１０の割合（分子のモル基準）で混合した。混合物を、更に４時間撹拌し、４時間反応させた（ｄｉｇｅｓｔｅｄ）。反応混合物を、１１０℃で約６時間、真空に供して、本発明の触媒を得た。

【００４３】
触媒Ａ～Ｆの調製に使用したポリエーテルアミンは、以下の式（Ｉ）の構造を有し：

【００４４】
【化４】



（Ｉ）

【００４５】
式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、ｘ、ｙ、及びｚは、表１に定義される：

【表１】

表１

触媒	触媒の調製に使用したポリエーテルアミン	R_1	R_2	R_3	x＋y＋z
A	ポリエーテルアミンA	メチル	メチル	メチル	１０
B	ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）ＥＤ－６００	メチル	メチル	メチル	１２
C	ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－１０００	メチル	メチル	メチル	１７
D	ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０	メチル	メチル	メチル	４
E	ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－４００	メチル	メチル	メチル	７
F	ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２０００	メチル	メチル	メチル	３４

【００４６】

実施例１～１２：

多官能性イソシアネートを成分Ａとして用いて、実施例１～１２を生成させた。実施例１～１２の成分Ｂを、表２に示す。表２に列挙した値は全て、成分Ｂの重量部を指す。表２に示すとおり、実施例１及び２は、本開示によらない触媒を含有する比較例であった。実施例７及び８は、本開示のものより低い分子量の触媒を含有する比較例であった。実施例１２は、本開示のものより高い分子量の触媒を含有する比較例である。

【表２】

表２

実施例 / 成分B 組成	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリオールA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリオールB	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
鎖延長剤	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
フォーム安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
発泡剤	0.21	0.21		0.21		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
触媒A					1.86	1.43				0.93		
触媒B			1.86	1.43					0.93			
触媒C											0.93	
触媒D							0.93					
触媒E								0.93				
触媒F												0.93
触媒G	0.93											
触媒H		1.43										

【００４７】

手順

実施例１～１２について、ポリエチレン容器中、成分Ａと成分Ｂを、Ａ：Ｂ＝４３：１００の割合（重量基準）及び指数１．０５で混合し、撹拌してポリ尿素／ポリウレタンフォームを形成した。得られるフォーム組成物を、迅速にポリエチレンバッグに注いだ。フォーム形成反応が進行したので、フォームを自由に上昇させた。フォームは、最短でも１５分間、室温で固化させてから試験する。各配合物について、ＶＤＡ２７０臭気試験及びＶＤＡ２７８放出試験用に、フォーム約１キログラム（ｋｇ）をハンドミックスフォーム手順により作った。臭気試験中の試験チャンバー温度は８０℃であった。放出試験中の試験チャンバー温度は、ＶＯＣ中が９０℃でありＦｏｇ中が１２０℃であった。ＶＤＡ２７０（２０１８／０６版）及びＶＤＡ２７８（２０１６／０５版）は、Ｖｅｒｂａｎｄ ｄｅｒ Ａｕｔｏｍｏｂｉｌｉｎｄｕｓｔｒｉｅ（ウェブサイト：ｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ｖｄａ．ｄｅ／ｄｅ）の試験方法である。

【００４８】

結果

ＰＵフォームの臭気パネル

【表３】

表３

実施例 / パネル[1)]	1	2	3	4	5	6	7	8
1	3	3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2
2	3.5	3	3	3	3	3	2.5	2.5
3	3.5	3	2.5	3	3	2.5	2	2
平均	3.33	3	2.67	2.83	2.83	2.67	2.33	2.17

【００４９】
１）ＶＤＡ２７０に従って試験した
臭気試験法ＶＤＡ－２７０
　試験容器を、試験チャンバーの内側に置き、定められた期間、特定温度に供する。試料物質に、ビヒクル中のそれぞれの場所に基づいて番号を割り当て、臭気中性の密閉試験容器の内側に置く。
番号１及び２：試験容器に脱イオン水５０ｍｌを加え、チャンバーから出して直ちに評価する；
番号３：試験容器に水を加えず、評価前に温度（６０±５）℃に冷却する。
３種の検体の評価後、容器を温度（８０±２）℃で再度貯蔵してから、他の検体を評価する。
判定人は、臭気を嗅いで、臭気５の強度を評価する。
知覚不能から許容不可の範囲の６段階尺度を用いた評価に供する。
注記：１＝知覚不能、２＝知覚できるが、気にならない、３＝明確に知覚できるが、気にならない、４＝気になる、５＝強く気になる、６＝許容不可
【００５０】
　表３は、ＶＤＡ２７０放出試験に従って試験した場合の実施例１～８の臭気発生を示す。表３に示すとおり、ＰＵフォーム組成物中にメチル化ポリエーテルアミン触媒が存在する場合（実施例３～８）、臭気発生が顕著に低減される。
【００５１】
物理的特性

【表４】

表４

実施例	1	4	6	7	8	9
成形密度[2)] [kg/m^3]	40	38	37	39	39	39
引張り[2)] [kpa]	130	134	106	122	118	120
引裂き[2)] [N/m]	237	244	300	251	304	275
伸び[2)] [%]	101	94	100	84	82	84
乾燥圧縮永久ひずみ[2)] [%]	8.0	6.1	6.7	9.1	7.4	8
湿潤圧縮永久ひずみ＠50℃／95% RH[2)] [%]	33.0	25.8	35.6	33.7	27.8	30.0
反発性[2)] [%]	66	60	65	65	65	65
押込力たわみ(IFD) 25%[2)] [N]	161	110	122	148	145	147
IFD 65%[2)] [N]	468	369	429	507	483	500
支持係数	2.90	3.35	3.52	3.43	3.33	3.40
圧縮力たわみ(CFD)[2)] [Kpa]	4.4	3.2	3.5	5.5	4.8	5.0
通気性[2)] [dm^3/s]	1.22	1.25	1.34	1.11	1.22	1.17

【００５２】

２）ＡＳＴＭ Ｄ３５７４に従って試験した

ＡＳＴＭ Ｄ３５７４とは、ＡＳＴＭインターナショナルの発行した軟質気泡材料－スラブ型、ボンド型、及び成形型ウレタンフォーム－の標準試験法（Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ ｆｏｒ Ｆｌｅｘｉｂｌｅ Ｃｅｌｌｕｌａｒ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ－Ｓｌａｂ，Ｂｏｎｄｅｄ，ａｎｄ Ｍｏｌｄｅｄ Ｕｒｅｔｈａｎｅ Ｆｏａｍｓ）である。ＡＳＴＭインターナショナルは、以前は米国試験材料協会として知られていた、国際標準機構である。これらの試験法を、ウレタンフォームとして知られる軟質気泡材料のスラブ型、ボンド型、及び成形型製品に適用する。ウレタンフォームは、一般に、活性水素化合物、水、及びイソシアネートの相互作用により生成する膨張気泡生成物と定義される。乾燥圧縮歪は圧縮装置により試験され、圧縮装置は、ボルト又はクランプにより互いに並行に固定された二枚以上の平板からなり、平板間の空間は、スペーサーによって、要求されるたわみ厚さに調節可能である。検体を装置に設置し、検体をその厚さの５０±１％までたわませ、たわんだ検体及び装置を、７０℃及び最大相対湿度６％の機械式対流空気オーブンに２２時間入れておき、次いで装置を取り出す。装置から検体を直ちに取り出し、検体を３０～４０分間回復させてから、最終の厚さを測定する。

【００５３】

表４は、実施例１、４、６～９の物理的特性を示す。本開示に記載される触媒が存在する場合（実施例４、６、及び９）でも、フォームの機械的特性に対して明白な影響は存在しない。

【００５４】

アミン放出

【表５】

表５

実施例	４	６	７	８
ＶＯＣにおけるアミン放出[3)]［ｐｐｍ］	8.43	1.98	1468.91	1451.34
Ｆｏｇにおけるアミン放出[3)]［ｐｐｍ］	19.26	23.54	1001.24	2159.89

【００５５】

３）ＶＤＡ２７８に従って試験した

ＶＤＡ ２７８ 自動車用非金属材料の特性分析のための有機物放出の熱的脱着分析（Ｔｈｅｒｍａｌ Ｄｅｓｏｒｐｔｉｏｎ Ａｎａｌｙｓｉｓ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｅｍｉｓｓｉｏｎｓ ｆｏｒ ｔｈｅ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｎｏｎ－Ｍｅｔａｌｌｉｃ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ｆｏｒ Ａｕｔｏｍｏｂｉｌｅｓ）。材料を、そこから放出される有機物質の種類及び量に関して特性分析する。この方法では、２つの半定量的累計値が特定され、これらにより、揮発性有機化合物の放出（ＶＯＣ値）及び凝縮性物質の割合（ＦＯＧ値）を推定することが可能になる。そのうえさらに、単一物質放出（例えば、アミン放出）が特定される。分析中、試料を熱的に抽出し、放出物をガスクロマトグラフィーにより分離させ、質量分析により検出する。当該揮発性有機化合物は、９０℃で放出され、当該凝縮性物質は、１２０℃で放出される。

【００５６】

表５は、ＶＤＡ２７８放出試験に従って試験した場合の、実施例４、６、７、及び８のアミン放出を示す。本開示の実施例４及び６は、実施例７及び８（本開示に従って作られたものよりも低い分子量を持つ触媒を含有）に勝るアミン放出減少を示す。

【００５７】

ＰＵフォームの反応性

【表６】

表６

実施例	１	７	８	９	１０	１１	１２
クリーム化時間[4)]［秒］	9	8	8	8	9	10	10
トップオブカップ時間[4)]［秒］	39	29	36	42	43	50	68
ストリングゲル時間[4)]［秒］	72	67	81	80	97	120	154
上昇時間[4)]［秒］	147	112	158	158	162	165	195
タックフリー時間[4)]［秒］	570	480	580	700	710	1000	1200

【００５８】

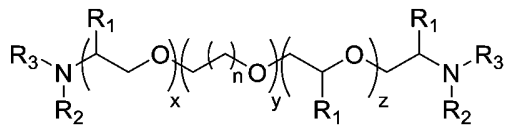
４）クリーム化時間は、反応混合物の調製から、発泡混合物になり始めたのが認められるまでの時間と定義される。

トップオブカップ時間は、反応混合物の調製から、フォームの高さがカップ頂部に到達するまでの時間と定義される。

ストリングゲル時間は、反応混合物の調製から、流体から固相への転移に到達するまでの

時間と定義される。
上昇時間は、反応混合物の調製から、フォームの高さがそれ以上成長しなくなるまでの時間と定義される。
上記は全て、目視で評価した。
タックフリー時間は、フォーム反応混合物の調製から、フォーム表面がタックフリーになるまでの時間と定義される。
【００５９】
表６は、実施例１、７～１２のＰＵフォームの反応性を示す。本開示のものよりも高い分子量を持つ触媒を含有する実施例１２は、非常に乏しい反応性を示す。
【００６０】
上記の記載から、本開示は、本明細書中言及される利点及び本開示に内在する利点を獲得するのに十分適合していることは明らかである。開示を目的として本開示の例示の実施形態を記載してきたものの、当然のことながら、多数の変更を成すことが可能であり、それらは、当業者に容易に示唆されることになり、本開示及び添付の特許請求の範囲から逸脱することなく達成可能である。

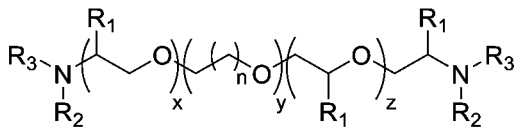
【手続補正書】
【提出日】令和6年8月15日(2024.8.15)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリウレタン組成物であって、以下：
（ａ）多官能性イソシアネートと、
（ｂ）イソシアネート反応性組成物と、及び
（ｃ）以下の式の化合物を含む触媒と、を含み、
【化１】



（Ｉ）

式中、
R_1は、メチル又はエチル基であり、
R_2及びR_3は、個別に、非置換あるいは置換された、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、又はアルコキシ基から選択され、
ｎ＝１、２、又は３であり、並びに
ｘ＋ｙ＋ｚは、８～２５である、
前記ポリウレタン組成物。
【請求項２】
前記ポリウレタン組成物は、ＮＣＯ指数が、約０．６～約４の範囲にある、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項３】
前記ＮＣＯ指数は、約０．７～約１．３の範囲にある、請求項２に記載のポリウレタン組成物。
【請求項４】
前記多官能性イソシアネートは、ポリマーメチレンジフェニルジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート異性体混合物、トルエンジイソシアネート異性体混合物、及びそれらの混合物から選択される、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項５】
前記イソシアネート反応性組成物は、多官能性ポリオール又は多官能性アミンを含む、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項６】
前記イソシアネート反応性組成物は、多官能性ポリオールを含む、請求項５に記載のポリウレタン組成物。
【請求項７】
前記多官能性ポリオールは、ポリエーテルポリオールである、請求項６に記載のポリウレタン組成物。
【請求項８】
R_2及びR_3は、個別に、メチル基又はエチル基から選択される、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項９】
ｎ＝１である、請求項１に記載のポリウレタン組成物。

【請求項１０】
ｎ＝２又は３である、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１１】
ｘ＋ｙ＋ｚは、８～１５である、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１２】
前記ポリウレタン組成物中の重量パーセンテージで表した成分（ｂ）対成分（ｃ）の比は、約１０：１～約２０００：１の範囲の量である、請求項１に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１３】
成分（ｂ）対成分（ｃ）の比は、約２０：１～約１５００：１の範囲の量である、請求項１２に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１４】
成分（ｂ）対成分（ｃ）の比は、約５０：１～約１０００：１の範囲の量である、請求項１３に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１５】
更に、少なくとも１種の鎖延長剤を含む、請求項１～１４のいずれか１項に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１６】
更に、難燃剤、抗酸化剤、界面活性剤、物理的又は化学的発泡剤、架橋剤、フォーム安定剤、充填剤、又は顔料のうち１種又は複数を含む、請求項１５に記載のポリウレタン組成物。
【請求項１７】
請求項１に記載のポリウレタン組成物の製造方法であって、成分（ｂ）と成分（ｃ）を混合して混合物を形成することと、及び前記混合物と成分（ａ）を混合することと、を含む、前記方法。
【請求項１８】
成分（ａ）は、ＴＤＩ、ポリマーＭＤＩ、又はそれらの混合物を含み、及び成分（ｂ）は、ポリエーテルポリオールを含む、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
ポリウレタンフォームの臭気の低減方法であって、以下
（ａ）多官能性イソシアネートと、
（ｂ）イソシアネート反応性組成物とを、
（ｃ）以下の式の化合物を含む触媒、の存在下で反応させることを含み：
【化２】



（Ｉ）

式中
R_1は、メチル又はエチル基であり、
R_2及びR_3は、個別に、非置換あるいは置換された、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、又はアルコキシ基から選択され、
ｎ＝１、２、又は３であり、並びに
ｘ＋ｙ＋ｚは、８～２５である、
前記方法。
【請求項２０】
輸送手段の内装部を形成するための、請求項１～１５のいずれか１項に記載のポリウレタン組成物の使用方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2022/052697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - INV. - C08G 18/18 (2023.01)
ADD.

CPC - INV. - C08G 18/1833; C08G 18/14 (2023.02)

ADD. - C08G 2101/00; C08G 2110/00 (2023.02)

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)
See Search History document

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
See Search History document

Electronic database consulted during the international search (name of database and, where practicable, search terms used)
See Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0151613 A1 (FALKE et al) 17 October 2002 (17.10.2002) entire document	1-9, 11-19
A	WO 2016/150614 A1 (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH) 29 September 2016 (29.09.2016) entire document	1-9, 11-19
A	WO 2021/021098 A1 (HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC) 04 February 2021 (04.02.2021) entire document	1-9, 11-19

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 April 2023	MAY 10 2023
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Taina Matos Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2022/052697

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 20
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet(s).

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-9, 11-19

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2022/052697

Continued from Box No. III Observations where unity of invention is lacking

Claims 1-9 and 11-19 have been analyzed subject to the restriction that the claims read on a polyurethane composition comprising: (a) a polyfunctional isocyanate; (b) an isocyanate reactive composition; and (c) a catalyst comprising a compound of the shown formula: wherein R1 is a methyl group, wherein R1 is methyl unsubstituted, R2 and R3 are individually selected from an unsubstituted alkyl group, wherein R2 and R3 are individually methyl unsubstituted, n = 1, and x+y+z is 8, wherein x is 2, y is 2, and z is 4.

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees need to be paid.

Group I+: claims 1-19 are drawn to polyurethane compositions, processes for making thereof, and methods for reducing the odor of a polyurethane foam.

The first invention of Group I+ is restricted to a polyurethane composition comprising: (a) a polyfunctional isocyanate; (b) an isocyanate reactive composition; and (c) a catalyst comprising a compound of the shown formula: wherein R1 is a methyl group, wherein R1 is methyl unsubstituted, R2 and R3 are individually selected from an unsubstituted alkyl group, wherein R2 and R3 are individually methyl unsubstituted, n = 1, and x+y+z is 8, wherein x is 2, y is 2, and z is 4; processes for making thereof; and methods for reducing the odor of a polyurethane foam thereof. It is believed that claims 1-9 and 11-19 read on this first named invention and thus these claims will be searched without fee to the extent that they read on the above embodiment.

Applicant is invited to elect additional formula(e) for each additional compound to be searched in a specific combination by paying an additional fee for each set of election. Each additional elected formula(e) requires the selection of a single definition for each compound variable. An exemplary election would be a polyurethane composition comprising: (a) a polyfunctional isocyanate; (b) an isocyanate reactive composition; and (c) a catalyst comprising a compound of the shown formula: wherein R1 is an ethyl group, wherein R1 is ethyl unsubstituted, R2 and R3 are individually selected from an unsubstituted alkyl group, wherein R2 and R3 are individually methyl unsubstituted, n = 1, and x+y+z is 10, wherein x is 4, y is 2, and z is 4; processes for making thereof; and methods for reducing the odor of a polyurethane foam thereof. Additional formula(e) will be searched upon the payment of additional fees. Applicants must specify the claims that read on any additional elected inventions. Applicants must further indicate, if applicable, the claims which read on the first named invention if different than what was indicated above for this group. Failure to clearly identify how any paid additional invention fees are to be applied to the "+" group(s) will result in only the first claimed invention to be searched/examined.

The inventions listed in Groups I+ do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1, because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The Groups I+ formulae do not share a significant structural element requiring the selection of alternatives for the compound variables R1, R2, R3, n, x, y and z and accordingly these groups lack unity a priori.

Additionally, even if Groups I+ were considered to share the technical features of a polyurethane composition comprising: (a) a polyfunctional isocyanate; (b) an isocyanate reactive composition; and (c) a catalyst comprising a compound of the core structure of the shown formula; a process for making the polyurethane composition comprising mixing components (b) and (c) to form a mixture, and mixing the mixture with component (a); and a method for reducing the odor of a polyurethane foam comprising reacting (a) a polyfunctional isocyanate with (b) an isocyanate reactive composition in the presence of (c) a catalyst, these shared technical features do not represent a contribution over the prior art as disclosed by US 2002/0151613 A1 to Falke et al. and WO 2016/150614 A1 to Huntsman Advanced Materials (Switzerland) Gmbh.

US 2002/0151613 A1 to Falke et al. teach a polyurethane composition comprising: (a) a polyfunctional isocyanate; (b) an isocyanate reactive composition; and (c) a catalyst comprising a compound (Para. [0023], a low-odor flexible foam; Claim 14, low-odor flexible polyurethane foam, which can be prepared as claimed in any of claims 1 to 13; Claim 1, process for the preparation of low-odor flexible polyurethane foams by reacting organic and/or modified organic polyisocyanates (a) with a polyetherol mixture (b) and, if required, further compounds (c) having hydrogen atoms reactive toward isocyanates, in the presence of water and/or other blowing agents (d), catalysts (e)); a process for making the polyurethane composition comprising mixing components (b) and (c) to form a mixture, and mixing the mixture with component (a) (Para. [0018], process for the preparation of low-odor flexible polyurethane foams by reacting organic and/or modified organic polyisocyanates (a) with a polyetherol mixture (b) and, if required, further compounds (c) having hydrogen atoms reactive toward isocyanates, in the presence of water and/or other blowing agents (d), catalysts (e)); and a method for reducing the odor of a polyurethane foam comprising reacting (a) a polyfunctional isocyanate with (b) an isocyanate reactive composition in the presence of (c) a catalyst (Para. [0018], process for the preparation of low-odor flexible polyurethane foams by reacting organic and/or modified organic polyisocyanates (a) with a polyetherol mixture (b) and, if required, further compounds (c) having hydrogen atoms reactive toward isocyanates, in the presence of water and/or other blowing agents (d), catalysts (e)).

WO 2016/150614 A1 to Huntsman Advanced Materials (Switzerland) Gmbh teaches a compound of the core structure of the shown formula (Pg. 8, Compound (2), see shown structure).

The inventions listed in Groups I+ therefore lack unity under Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

フロントページの続き

(51)国際特許分類	FI	テーマコード（参考）
	C08G 101:00	

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,CV,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,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

・シャンハイ・ミンハン・ウェンジンロード４７９

(72)発明者　ジー，レンジエ
中華人民共和国２００２４５シャンハイ・シャンハイ・ミンハン・ウェンジンロード４７９

(72)発明者　チャン，イー
中華人民共和国２００２４５シャンハイ・シャンハイ・ミンハン・ウェンジンロード４７９

(72)発明者　パン，フェン
中華人民共和国２００２４５シャンハイ・シャンハイ・ミンハン・ウェンジンロード４７９

Ｆターム（参考）　4J034　BA07 BA08 CA04 CA13 CA17 CB04 CB08 CE01 DA01 DA03 DB04 DB05 DF01 DF02 DF12 DF16 DF20 DF22 DG02 DG03 DG04 DG08 DG09 DG28 DQ16 DQ18 DQ28 EA11 EA12 HA01 HA02 HA06 HA07 HA08 HB05 HB06 HB07 HB08 HB09 HB12 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73 JA42 KA01 KB02 KB05 KD03 KD07 KD12 KE02 KE03 NA03 NA08 QA01 QA02 QA03 QA05 QB01 QB14 QB15 QB16 QB17 QC01 QC02 QC03 RA03 RA05 RA10 RA12