

(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
2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/098035 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/40 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/006250
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 16 日(16.12.2014)
- (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 2013-265081 2013 年 12 月 24 日(24.12.2013) JP
- (71) 出願人: 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 木下 俊介(KINOSHITA, Shunsuke); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 林 博史(HAYASHI, Hiroshi); 〒6048175 京都府京都市中京区室町御池下ル円福寺町 3 4 2-1 VOICE 21ビル 402号室林特許事務所 Kyoto (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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: COMPOSITION FOR FORMING SEMI-RIGID POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: 半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composition for forming a semi-rigid polyurethane foam that has low hardness and a resilient feel, has excellent moldability and curability even when made lightweight (made thin), and is suitable for use as an automobile interior material. The present invention is a composition for forming a semi-rigid polyurethane foam that comprises: a polyol mixture (P) that contains a specific polyol (the composition) (A), a water-containing foaming agent (C), and a catalyst (D); and a polyisocyanate component (B). The amount of foaming agent (C) is 1.5-2.5 wt% based on the total weight of (A).

(57) 要約: 低硬度で反発感があり、かつ軽量化(肉薄化)した場合でも成形性及びキュア性に優れる、自動車内装材に適した半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物を提供することを目的とする。本発明は、特定組成のポリオール(組成物)(A)、水を含有する発泡剤(C)及び触媒(D)を含有するポリオール混合物(P)とポリイソシアネート成分(B)とからなり、発泡剤(C)の含有量が(A)の合計重量を基準として1.5~2.5重量%である半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物である。



WO 2015/098035 A1

明 細 書

発明の名称：半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物、さらに詳しくは、車両用インストルメントパネルのクラッシュパッド等の内装部材に適した半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、半硬質ポリウレタンフォームは、衝撃吸収体としてきわめて優れた性質を有するため、自動車等のインストルメントパネルのクラッシュパッド等の内装部材として広く使用されてきた。インストルメントパネル用のパッド材の多くは金型内にウレタンやポリ塩化ビニル製の表皮及びポリプロピレン製の基材をセットし、その中に半硬質ポリウレタンフォーム原液を注入し硬化させる方法が一般的である。半硬質ポリウレタンフォームからなるクラッシュパッドの製造方法として、特許文献1に記載の製造方法が知られている。

[0003] しかしながら、上記製造方法では、キュア時間が長く成形性が不十分であるという問題がある。これに対し、例えば、特許文献2に記載の製造方法では、特定の構造を有するポリオールからなるポリオール成分と、特定のイソシアネート成分及び触媒を組み合わせることにより、キュア性及び成形性を改良し生産性を向上している。

[0004] しかしながら、近年、上記のような課題に加え、低燃費化のために軽量化への改良要望が強く、クラッシュパッド等の内装材にも薄肉化が求められており、上記の製造方法では、薄肉化した際の成形性が悪いという課題がある。

[0005] また、近年、普及価格帯に近い自動車でも、高級車のように高付加価値が求められており、例えば、合成樹脂製内装材にも本革のような柔らかく反発感のある触感の付与が求められている。上記の製造方法で半硬質ポリウレタ

ンフォームを低硬度化し反発弾性率を向上させた場合、ポリオール成分の分子量を増加させる必要があることから、フォーム原液の粘度が高くなり、成形性が悪いという課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平4－146916号公報

特許文献2：特開2001－354746号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、低硬度で反発感があり、かつ軽量化（肉薄化）した場合でも成形性及びキュア性に優れる自動車内装材に適した半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物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] 本発明者は、これらの問題点を解決するべく鋭意検討の末、特定のポリオール（組成物）を含有する半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物を用いることにより成形性及びキュア性が優れることを見だし、本発明を完成した。

[0009] すなわち本発明は、下記ポリオール（組成物）（A）、水を含有する発泡剤（C）及び触媒（D）を含有するポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とからなり、発泡剤（C）の含有量が（A）の合計重量を基準として1.5～2.5重量％である半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物；下記ポリオール（組成物）（A）、水を含有する発泡剤（C）及び触媒（D）を含有するポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とから形成される半硬質ポリウレタンフォームの製造方法であって、（P）と（B）の混合液を25℃の液温で発泡、硬化させたときのクリームタイムを3～5秒に調整する工程、ゲルタイムを15～25秒に調整する工程、及びライズタイムを25～40秒に調整する工程を有する半硬質ポリウレ

タンフォームの製造方法；並びに、上記の製造方法で得られた半硬質ポリウレタンフォームであって、クラッシュパッド用成型型に注入し、密度 $0.20 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ で発泡・硬化させたときに、C硬度が $8 \sim 20$ であり、反発弾性率が $28 \sim 35\%$ であるポリウレタンフォーム；である。

ポリオール（組成物）（A）：ポリエーテルポリオール（a）中でラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマーが重合されて得られる重合体ポリオール（A1）及び／又はポリエーテルポリオール（A2）を含有し、ビニルモノマーの重合体の含有量が（A）の合計重量を基準として $0 \sim 7$ 重量％であり、（A2）中に下記ポリエーテルポリオール（A21）を含有しており、（A21）の含有量がポリオール（組成物）（A）中のポリエーテルポリオールの合計重量を基準として $50 \sim 100$ 重量％であるポリオール（組成物）。

ポリエーテルポリオール（A21）：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールであって、平均官能基数が $7.8 \sim 8.2$ であり、水酸基価が $20 \sim 50 \text{ (mg KOH/g)}$ であり、末端オキシエチレン単位の含有量が $5 \sim 25$ 重量％であり、オキシエチレン単位の合計含有量が $8 \sim 30$ 重量％であるポリエーテルポリオール。

発明の効果

[0010] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物は、フォームの厚みを肉薄化した際の成形性及びキュア性に優れ、これを形成して得られる半硬質ポリウレタンフォームはソフト感、反発感があり、高触感である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物で用いられるポリオール（組成物）（A）は、ポリエーテルポリオール（a）中でラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマーが重合されて得られる重合体ポリオール（A1）及び／又はポリエーテルポリオール（A2）を含有し、ビニルモノマーの重合体の含有量が（A）の合計重量を基準として $0 \sim 7$ 重量％であり、（A2）中に下記ポリエーテルポリオール（A21）を含有しており、（A2

1) の含有量がポリオール（組成物）（A）中のポリエーテルポリオールの合計重量を基準として50～100重量%である。

ポリエーテルポリオール（A21）：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールであって、平均官能基数が7.8～8.2であり、水酸基価が20～50（mg KOH/g）であり、末端オキシエチレン単位の含有量が5～25重量%であり、オキシエチレン単位の合計含有量が8～30重量%であるポリエーテルポリオール。

[0012] 本発明において、ポリオール（組成物）（A）は、単独のポリオールであっても、2種以上のポリオール混合物であってもよい。

本発明におけるポリオール（組成物）（A）としては、重合体ポリオール（A1）単独でも、ポリエーテルポリオール（A2）単独でも、（A1）と（A2）との混合物でもよいが、フォームの液流れ性の観点から、（A2）単独及び（A1）と（A2）との混合物が好ましく、（A1）と（A2）との混合物がさらに好ましい。

[0013] ポリエーテルポリオール（a）及び（A2）としては、2～8個又はそれ以上の活性水素を含有する化合物（多価アルコール、多価フェノール及びアミン）のエチレンオキサイド（以下、EOと略記する）及び1,2-プロピレンオキサイド（以下、POと略記する）付加物等が挙げられ、2種以上併用しても良い。

[0014] 多価アルコールとしては、炭素数2～12の2価アルコール〔エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-及び1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-及び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、シクロヘキサンジオール及びシクロヘキサンジメタノール等〕、炭素数3～12の3～8価又はそれ以上の価数のアルコール〔グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、グルコース、フルクトース及びショ糖等〕及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

多価フェノールとしては、単環多価フェノール（ピロガロール及びハイドロキノン等）、ビスフェノール（ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールスルホン等）、フェノール化合物（フェノール及びクレゾール等）のホルマリン低縮合物（ノボラック樹脂及びレゾール樹脂の中間体）及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

[0015] アミンとしては、活性水素の数が2～8個又はそれ以上のものが含まれ、アンモニア；アルカノールアミン〔モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン及びアミノエチルエタノールアミン等〕；炭素数1～20のアルキルアミン〔メチルアミン、エチルアミン、n-ブチルアミン及びオクチルアミン等〕；炭素数2～6のアルキレンジアミン〔エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等〕；ポリアルキレンポリアミン（アルキレン基の炭素数が2～6のジアルキレントリアミン～ヘキサアルキレンヘプタミン）〔ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミン等〕；炭素数6～20の芳香族モノ又はポリアミン〔アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニン及びジフェニルエーテルジアミン等〕；炭素数4～15の脂環式アミン〔イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン等〕；炭素数4～15の複素環式アミン〔アミノエチルピペラジン及び特公昭55-21044号公報記載のもの等〕及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

これらの中では、熱老化後のフォームの硬度保持率やフォームの液流れの観点から、多価アルコールが好ましい。更に好ましくは、炭素数2～4の2価アルコール、炭素数3～12の3～8価のアルコールである。

[0016] ポリエーテルポリオール（a）及び（A2）において、EO及びPOの付加方法としては、ブロック付加であってもランダム付加であってもよいが、ブロック付加したものが好ましく、末端と必要により内部にEOを付加してブロック付加したものがさらに好ましい。

（a）及び（A2）の数平均分子量は、フォームの硬さ及び混合液の液流れ性の観点から、好ましくは3000～25000、さらに好ましくは40

00～20000、特に好ましくは5000～18000である。

(a) 及び (A2) の付加したEOの重量%〔すなわち、オキシエチレン単位（以下、EO単位と略記する）の含有量〕は、フォームの成形性及びフォームの硬さの観点から、好ましくは5～40%、さらに好ましくは8～35%、特に好ましくは10～30%である。

(a) 及び (A2) の水酸基価 (mg KOH/g) は、フォームの硬さ及び混合液の液流れ性の観点から、好ましくは15～300、さらに好ましくは20～50、特に好ましくは24～35である。

[0017] 本発明における水酸基価は、JISK-1557-1により求められる。

また、本発明における数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により下記測定条件により求められる。

<GPCの測定条件>

カラム：TSK gel SuperH4000、TSK gel SuperH3000及びTSK gel SuperH2000（いずれも東ソー株式会社製）

カラム温度：40℃

検出器：RI

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.6 ml/分

試料濃度：0.25重量%

注入量：10 µl

標準：ポリオキシエチレングリコール（東ソー株式会社製；TSK STANDARD POLYETHYLENE OXIDE）

データ処理装置：SC-8020（東ソー株式会社製）

[0018] ポリエーテルポリオール（A）の平均官能基数は、ポリエーテルポリオールが分子中に有する水酸基の数の平均を意味し、ポリオール（組成物）（A）中のポリエーテルポリオール（a）及び（A2）全体の平均官能基数は、5.5～8であるのが好ましく、6～7.5がさらに好ましい。複数のポリエー

テルポリオールの場合、例えば、個々の官能基数が5.5～8の範囲外であっても、加重平均した平均官能基数が5.5～8の範囲にあれば、平均官能基数を5.5～8とする。平均官能基数が5.5以上では、フォームのキュア性が良好であり、8以下であると、混合液の液流れ性が良好である。ポリエーテルポリオールの平均官能基数は、以下の式により算出できる。

$$\text{平均官能基数} = [\text{ポリエーテルポリオールの数平均分子量}] \times [\text{水酸基価}] / 56100$$

[0019] ポリエーテルポリオール（A2）中に必須成分として含有するポリエーテルポリオール（A21）の平均官能基数は、7.8～8.2であり、フォームの反発弾性及び液流れ性の観点から、7.9～8.1が好ましい。平均官能基数が7.8未満では、反発弾性が低くなり、8.2を超えると、フォームの液流れ性が低下する。

[0020] （A21）の水酸基価（mg KOH/g）は、20～50であり、フォームの硬度の観点から、25～40が好ましい。

[0021] （A21）のEO単位の合計含有量は、（A21）の合計重量を基準として8～30重量%であり、フォームの硬化時間及びフォームの液流れの観点から、10～20重量%が好ましい。（A21）のEO単位の合計含有量が8重量%未満では、フォームの硬化時間が長くなり、EO単位の合計含有量が30重量%を超えると、フォームの硬化時間が短く、フォームの液流れが悪くなる。

[0022] （A21）の末端EO単位の含有量は、5～25重量%であり、フォームの硬化時間及びフォームの液流れの観点から、10～20重量%が好ましい。（A21）の末端EO単位の含有量が5重量%未満では、フォームの硬化時間が長くなり、末端EO単位の含有量が25重量%を超えると、フォームの硬化時間が短く、フォームの液流れが悪くなる。

[0023] （A21）の数平均分子量は、フォームの硬さ及び混合液の液流れ性の観点から、好ましくは5000～25000、さらに好ましくは8000～2

0000、特に好ましくは12000～18000である。

[0024] ポリエーテルポリオール（A21）の含有量は、ポリオール（組成物）（A）中のポリエーテルポリオール〔（a）及び／又は（A2）〕の合計重量を基準として、50～100重量％であり、フォームの反発弾性の観点から、70～100重量％が好ましい。また、同じ観点から、ポリオール（組成物）（A）の重量を基準として70～90重量％であることが好ましい。（A）中のポリエーテルポリオール中の（A21）の含有量が50重量％未満では、フォームの反発弾性が低下する。

[0025] 本発明における重合体ポリオール（A1）は、ラジカル重合開始剤の存在下、ポリエーテルポリオール（a）中でビニルモノマーを通常の方法で重合して製造することができる。

[0026] ビニルモノマーとしては、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン、ヒドロキシアルキル（炭素数2～5）（メタ）アクリレート及びアルキル（炭素数1～5）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのうち、分散安定性及びフォームの硬さの観点から、アクリロニトリル及びスチレンが好ましい。

[0027] ビニルモノマーの重合体の含有量は、熱老化後のフォームの硬度保持率及びフォームの反発弾性の観点から、（A）の合計重量を基準として0～7重量％であり、0～6重量％が好ましく、1～6重量％がさらに好ましい。

[0028] 本発明において、ラジカル重合開始剤としては、遊離基を生成して重合を開始させるものが使用でき、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）等のアゾ化合物；ジベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド及び過コハク酸等の有機過酸化物；過硫酸塩及び過ホウ酸塩等の無機過酸化物；等が挙げられる。なお、これらは2種以上を併用することができる。

[0029] 重合体ポリオール（A1）としては、硬さの点から、下記ポリエーテルポ

リオール（a 1）中でラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマーが重合されて得られる重合体ポリオール（A 1 1）を含有することが好ましい。

ポリエーテルポリオール（a 1）：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールであって、平均官能基数が2.8～4.2であり、水酸基価が15～38（mg KOH/g）であり、EO単位の合計含有量が5～40重量%であるポリエーテルポリオール。

[0030] （a 1）の平均官能基数は2.8～4.2であり、好ましくは3.8～4.1である。

（a 1）の水酸基価（mg KOH/g）は、フォームの硬さ及び混合液の液流れ性の観点から、15～38であり、好ましくは20～35である。

（a 1）のEO単位の合計含有量（重量%）は、フォームの成形性及びフォームの硬さの観点から、5～40%であり、好ましくは8～35%、特に好ましくは10～30%である。

（a 1）の数平均分子量は、フォームの硬さ及び混合液の液流れ性の観点から、好ましくは3000～20000、さらに好ましくは4000～18000、特に好ましくは5000～16000である。

[0031] 本発明に用いるポリオール（組成物）（A）としては、熱老化後のフォームの硬度保持率の観点から、前記ポリエーテルポリオール（A 2 1）に加えて上記重合体ポリオール（A 1 1）を含有し、（A）中の（A 2 1）の含有量が70～90重量%、（A 1 1）の含有量が5～25重量%であるものが特に好ましい。

[0032] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物で用いられるポリイソシアネート成分（B）としては、ポリウレタンの製造に通常用いられるポリイソシアネートでよいが、生産性の向上や作業環境の向上等の理由から、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート及びこれらの変性物の群から選ばれる1種以上を含むものが好ましい。上記変性物としては、ウレタン変性物、カルボジイミド変性物、アロファネート変性物、ウレア変性物、ビュレット変性物、イソシアヌレート変

性物及びオキサゾリドン変性物等が挙げられる。

[0033] (B) の N C O 含量は、フォームの硬度・反発弾性及びフォーム製造時の液流れ性の観点から、20～30重量%が好ましく、さらに好ましくは25～29重量%である。

[0034] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物で用いられる発泡剤 (C) としては、水を必須成分とし、水を単独で用いることも、その他の発泡剤を併用して用いることもできるが、成形性の観点から、水単独で使用するのが好ましい。

[0035] その他の発泡剤としては、液化炭酸ガス及び沸点が $-5 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の低沸点化合物が挙げられる。

低沸点化合物には、水素原子含有ハロゲン化炭化水素及び低沸点炭化水素等が含まれる。水素原子含有ハロゲン化炭化水素及び低沸点炭化水素の具体例としては、H C F C (ハイドロクロロフルオロカーボン) {H C F C-123、H C F C-141b及びH C F C-142b等} ; H F C (ハイドロフルオロカーボン) {H F C-152a、H F C-356mff、H F C-236ea、H F C-245ca、H F C-245fa及びH F C-365mfc等}、ブタン、ペンタン及びシクロペンタン等が挙げられる。

[0036] 発泡剤 (C) の含有量は、ポリオール (組成物) (A) の重量を基準として、1.5～2.5重量%である。フォームの成形性の観点から、1.6～2.2重量%が好ましく、さらに好ましくは1.7～2.1重量%である。

(C) の含有量が1.5重量%未満ではフォーム製造時の液流れ性が悪化し、2.5重量%より多いとフォームが膨れる等の成形不良が発生する。

[0037] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物で用いられる触媒 (D) としては、当業界で慣用されるあらゆるウレタン化反応を促進する触媒を使用することができ、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ビス (N, N-ジメチルアミノエチル) エーテル、N, N-ジメチルアミノプロピルジプロパノールアミン及びN, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、(株)花王製「カオライザーP-20

0」等のアミン系触媒、カルボン酸金属塩及びジブチルチンラウレート等の有機金属化合物、並びに酢酸カリウム、オクチル酸カリウム及びスタナスオクトエート等のカルボン酸金属塩等を挙げることができる。上記の触媒を半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物に使用することにより、ポリウレタン形成における縮合反応を適切な状態に制御することが可能となる。

触媒（D）の使用量は、フォームの成形性の観点から、ポリオール（組成物）（A）の重量に基づいて、1.0～3.5重量%が好ましく、さらに好ましくは1.5～3.0重量%である。

[0038] 本発明において、ポリオール混合物（P）中に、必要により整泡剤（E）を用いることができる。（E）としては、通常のポリウレタンフォームの製造に用いられるものはすべて使用でき、ジメチルシロキサン系整泡剤〔東レ・ダウコーニング（株）製の「SRX-253」、「PRX-607」等〕及びポリエーテル変性ジメチルシロキサン系整泡剤〔東レ・ダウコーニング（株）製の「SZ-1142」、「SRX-294A」、「SH-193」、「SZ-1720」、「SZ-1675t」、「SF-2936F」等、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「L-3640」等及びデグサジャパン（株）製「B8715LF2」等〕が挙げられる。整泡剤の使用量は、ポリウレタンフォームの成形性及びフォームの変色の観点から、ポリオール（組成物）（A）の重量に基づいて、0.1～5.0重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～1.0重量%である。

[0039] 本発明において、ポリオール混合物（P）中に、必要により架橋剤（F）を用いることができる。（F）としては、通常のポリウレタンフォームの製造に用いられるものはすべて使用でき、多価アルコール、多価フェノール及びアミンが挙げられる。多価アルコールとしては、炭素数2～12の2価アルコール〔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、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール及びネオペンチルグリコール等〕、炭素数3～12の3～8価又はそれ以上の価数の

アルコール〔グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、グルコース、フルクトース及びショ糖等〕等が挙げられる。

多価フェノールとしては、単環多価フェノール（ハイドロキノン等）、ビスフェノール（ビスフェノールA、ビスフェノールF等）、フェノール化合物（フェノール及びクレゾール等）のホルマリン低縮合物（ノボラック樹脂及びレゾール樹脂の中間体）等が挙げられる。

アミンとしては、アルカノールアミン〔モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン及びアミノエチルエタノールアミン等〕；炭素数1～20のアルキルアミン〔メチルアミン、エチルアミン、*n*-ブチルアミン及びオクチルアミン等〕；炭素数2～6のアルキレンジアミン〔エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等〕；ポリアルキレンポリアミン（アルキレン基の炭素数が2～6のジアルキレントリアミン～ヘキサアルキレンヘプタミン）〔ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミン等〕；炭素数6～20の芳香族モノ又はポリアミン〔アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニン及びジフェニルエーテルジアミン等〕；炭素数4～15の脂環式アミン類〔イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン等〕；炭素数4～15の複素環式アミン〔アミノエチルピペラジン及び特公昭55-21044号公報記載のもの等〕及びこれらの2種以上の併用等が挙げられる。

フォームのキュア性の観点から、アミンが好ましい。

[0040] 本発明において、ポリオール混合物（P）中に、必要により酸化防止剤（ヒンダードフェノール及びヒンダードアミン等）及び紫外線吸収剤（トリアゾール及びベンゾフェノン等）等の老化防止剤；無機塩（炭酸カルシウム及び硫酸バリウム等）、無機繊維（ガラス繊維及び炭素繊維等）、ウイスキー（チタン酸カリウムウイスキー等）等の充填剤；難燃剤（リン酸エステル等）、接着剤（変性ポリカプロラクトンポリオール等）；可塑剤（フタル酸エ

ステル類等）；着色剤（染料及び顔料）；抗菌剤；抗カビ剤；等の、従来公知の添加剤及び助剤を使用することができる。

[0041] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物において、ポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とからなる混合液のイソシアネート指数（インデックス） $\left[\left(\text{NCO基} / \text{活性水素原子含有基} \right) \times 100 \right]$ は、フォームのキュア性及びフォームの成形性の観点から、70～140が好ましく、さらに好ましくは75～130、特に好ましくは80～120である。

[0042] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物は、自動車内装材等の半硬質ポリウレタンフォームの製造に使用することができる。本発明の効果を発揮させる観点から、本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物を、クラッシュパッド用成形型に注入し、発泡し硬化させる工程を含む車両用インストルメントパネルのクラッシュパッドの製造方法に使用することが好ましい。

[0043] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物を用いたポリウレタンフォーム製造の一例を示せば、下記の通りである。まず、ポリオール（組成物）（A）、発泡剤（C）及び触媒（D）並びに必要によりその他の添加剤・助剤を所定量混合し、ポリオール混合物（P）を作製する。

次いでポリウレタン発泡機（低圧又は高圧発泡機、好ましくは高圧発泡機）又は攪拌機を使用して、ポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とを急速混合する。得られた混合液を、表皮と基材をそれぞれ片面ずつにセットしたクローズ注入タイプのクラッシュパッド用成形型（好ましくは成型型の温度が25～50℃）に注入し、発泡し硬化させ、所定時間後脱型して、均一な密度分布を有する半硬質ポリウレタンフォームを得る。なお、添加剤、助剤等は、ポリイソシアネート成分（B）に混合して用いることもできる。注入する際の充填率 $\left[\left(\text{モールド発泡時の密度} / \text{フリー発泡時の密度} \right) \times 100 \right]$ は、100～400%であることが好ましく、特に150～350%が好ましい。

[0044] 本発明の半硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）との混合液を25℃の液温で発泡、硬化させたときのクリームタイムを3～5秒に調整する工程、ゲルタイムを15～25秒に調整する工程、及びライズタイムを25～40秒に調整する工程を有する。

本発明の製造方法によれば、成形時に良好な液流れ性を示す。

本発明の製造方法において、クリームタイム、ゲルタイム、ライズタイムを調整するには、例えば、触媒（D）の使用量を調整すればよい。クリームタイム、ライズタイムを促進するには、アミン系触媒、好ましくはビス（N，N－ジメチルアミノエチル）エーテル、N，N－ジメチルアミノプロピルジプロパノールアミンの使用量を増加すればよい。ゲルタイムを促進するには、アミン系触媒及び又は有機金属化合物、好ましくは3級アミン触媒〔（株）花王製「カオライザーP－200」、トリエチレンジアミン等〕の使用量を増加すればよい。

[0045] 本発明の製造方法において、さらに、25℃の液温で、40℃のクラッシュパッド用成形型内で発泡・硬化させたときのキュア時間を60秒以内に調整する工程を有することが好ましい。

キュア時間とは、前記のクリームタイムと同条件で、金型に注入した際の、原料（ポリウレタンフォーム形成用組成物）の注入開始から型開きを開始するまでの時間を意味する。硬化が不十分な状態で、型開きをおこなうと、クラッシュパッドが変形する。

本発明の製造方法において、キュア時間を調整するには、例えば、触媒（D）の使用量を調整すればよい。キュア時間を促進するには、アミン系触媒及び又は有機金属化合物、好ましくは3級アミン触媒〔（株）花王製「カオライザーP－200」、トリエチレンジアミン等〕の使用量を増加すればよい。

なお、クリームタイム、ゲルタイム、ライズタイム、キュア時間を確認したとき上記範囲内であり、各タイムを増減調整する必要が無い場合でも、各

タイムを確認することで、調整する工程を有すると見なす。

- [0046] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物を用いて、上記条件でクラッシュパッド用成形型に注入し成形した半硬質ポリウレタンフォームは、密度が $0.20 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ となるように発泡・硬化させたときに、C硬度が $8 \sim 20$ （好ましくは $8 \sim 16$ ）であり、反発弾性率が $28 \sim 35\%$ （好ましくは $29 \sim 33\%$ ）であるポリウレタンフォームを得ることができる。

実施例

- [0047] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、以下において、部及び％は、特にことわりのないかぎり、それぞれ重量部及び重量％を示す。

- [0048] 実施例 1 ～ 14 および比較例 1 ～ 5

高圧発泡機（PEC社製MiniRIM機）を用いて、表1及び表2に示すポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とを混合し、 $100 \times 1200 \times 6.8 \text{ mm}$ の金属製密閉モールドに注入成形した。モールドには、あらかじめ、厚さが 0.8 mm のポリウレタン製の表皮と、厚さが 3 mm のポリプロピレン製の基材とをそれぞれ片面ずつにセットした。以下に成形条件を示す。

<成形条件>

液温：（P）／（B）＝ 25°C ／ 25°C

金型温度： 40°C

キュア時間： 60 秒

得られた各フォームの成形性及び物性値の測定結果を表1及び表2に示す。

なお、表1及び表2では、使用する材料の仕込量を重量部で示している。また、ポリイソシアネート成分の仕込量は、イソシアネート指数（インデックス）で示している。

- [0049]

[表1]

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ポリオール 混合物 (P)	ポリオール(組成物) (A)	(A21-1)	100	50	80	75	100	100	100	100	100	100	100	75	75
		(A2-2)				12							20	12	12
		(A2-5) [(a1-1)]		50											
		(A2-4)							5						
		(A11-1)			20	13							10	13	13
	発泡剤 (C)	水	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.5
	触媒 (D)	(D-1)	2.0	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.7	2.2	2.2	2.0	2.0	2.0
		(D-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
		(D-3)								0.6					
	整泡剤 (E)	(E-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<(A)中の(a)及び(A2)全体の平均官能基数> <(A)中の重合体の含有量(%)>	架橋剤 (F)	(F-1)						0.5		1.0					
			8.0	5.3	7.0	6.0	8.0	8.0	5.1	8.0	8.0	8.0	5.5	6.0	6.0
ポリインシアネート成分 (B)		(B-1) (インデックス)	100	100	100	100	100	100	100	100			100	100	100
		(B-2) (インデックス)									100				
		(B-3) (インデックス)										100			
		クリアタイム	3	3	3	3	5	3	4	3	5	5	4	5	3
		ゲルタイム	21	23	22	21	25	20	21	20	23	23	22	25	20
<反応性(秒)>		ライズタイム	27	29	27	27	33	33	25	27	33	33	29	33	33
<成形性>	液流れ性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○
	キュア性		◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
<フォーム物性>	全密度 (g/cm ³)		0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
	C硬度		10	10	10	10	8	14	11	12	11	16	15	10	8
	熱老化後のC硬度保持率(%)		60	60	90	90	63	64	55	58	63	60	80	88	86
	反発弾性(%)		32	30	31	32	33	29	31	31	31	28	30	33	29
	引張強度 (MPa)		0.45	0.44	0.43	0.44	0.27	0.60	0.50	0.50	0.70	0.68	0.42	0.30	0.60
	伸び率(%)		80	84	80	88	85	80	75	75	70	65	80	90	85

[0050]

[表2]

			比較例				
			1	2	3	4	5
ポリオール混合物(P)	ポリオール(組成物)(A)	(A21-1)	40	70		100	100
		(A2-2)	60				
		(A2-3)			100		
		(A11-1)		30			
	発泡剤(C)	水	2.0	2.0	2.0	1.3	2.7
	触媒(D)	(D-1)	2.0	2.0	4.0	2.2	2.0
		(D-2)	0.5	0.5	1.0	0.6	0.5
	整泡剤(E)	(E-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ポリイソシアネート成分(B)		(B-1) (インデックス)	100	100	100	100	100
<(A)中の(a)及び(A2)全体の平均官能基数>			3.9	6.5	3.0	8.0	8.0
<(A)中の重合体の含有量(%)>			0	9	0	0	0
<反応性(秒)>							
		クリームタイム	3	3	7	5	3
		ゲルタイム	23	22	25	25	25
		ライズタイム	27	27	40	33	40
<成形性>							
		液流れ性	○	△	○	×	△
		キュア性	△	○	×	◎	△
<フォーム物性>							
		全密度(g/cm3)	0.22	0.22	0.22	0.25	0.22
		C硬度	10	11	8	10	13
		熱老化後のC硬度保持率(%)	55	84	50	63	60
		反発弾性(%)	25	25	26	33	31
		引張強度(MPa)	0.45	0.47	0.40	0.20	0.68
		伸び率(%)	85	75	90	80	90

[0051] 表1及び表2中における各成分は以下の通りである。

(A21-1) : ショ糖にPO・EOの順に付加したブロック付加物(水酸基価28、末端EO単位の含有量=20%、平均官能基数=8.0)。

(A2-2) : グリセリンにPO・EOの順に付加したブロック付加物(水酸基価34、末端EO単位の含有量=20%、平均官能基数=3.0)。

(A2-3) : グリセリンのPO付加物(水酸基価34、平均官能基数=3.0)。

(A2-4) : グリセリンにPO・EOの順に付加したブロック付加物(水酸基価280、末端EO単位の含有量=10%、平均官能基数=3.0)。

(A2-5) [(a1-1)] : ペンタエリスリトールにPO・EOの順に付加したブロック付加物(水酸基価28、末端EO単位の含有量=14%、平均官能基数=4.0)。

(A11-1) : ポリオール(a1-1)中でアクリロニトリルとスチレン

を共重合させた重合体ポリオール（重合体含有量 30%、アクリルニトリル／スチレン比（重量比）＝65／35）。

（B-1）：変性MDI〔日本ポリウレタン（株）製「CEF-263」、NCO含量＝28.7%〕

（B-2）：変性MDI〔日本ポリウレタン（株）製「CEI-264」、NCO含量＝30.4%〕

（B-3）：ポリメリックMDI〔日本ポリウレタン（株）製「MR-200」、NCO含量＝31.3%〕

（D-1）：3級アミン触媒〔（株）花王製「カオライザーP-200」〕

（D-2）：ビス（N，N-ジメチルアミノ-2-エチル）エーテルの70%ジエチレングリコール溶液〔東ソー（株）製「TOYOCAT-ET」〕

（D-3）：ポリウレタン触媒〔エアプロダクツジャパン（株）製「DABCO NE300」〕

（E-1）：有機変性ポリシロキサン調剤〔デグサジャパン（株）製「テゴスターB8715LF2」〕

（F-1）：トリエタノールアミン

[0052] 反応性の評価方法は下記の通りである。

クリームタイム：ウレタン化反応において、反応直前の原料〔ポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）〕の液温が25℃で、20cm×20cm×30cmの木箱中でフリー発泡したときに、原料を注入した時間から発泡が始まる時間までの時間（秒）。

ゲルタイム：ポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とを混合開始してから、増粘が起こってゲル強度が出始める（樹脂化）時間（秒）

ライズタイム：ポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とを混合開始してから、発泡フォームの上昇が停止する時間（秒）。

[0053] 表1及び表2における成形性の評価方法は下記の通りである。

液流れ性：金型から脱型したときの外観を確認し、下記基準で評価した。

×：欠肉がある

△：成形品の末端にボイド又はセル荒れが存在する

○：成形品の末端にボイドおよびセル荒れが存在しない

キュア性：金型からフォームを取り出し、フォームに対して5 kg 重の荷重を3秒掛けたときのフォームの変形度合いを確認し、下記基準で評価した。

×：5 mm 以上の変形

△：1 mm 以上 5 mm 未満の変形

○：1 mm 未満の変形

◎：変形なし

[0054] フォーム物性の評価方法は下記の通りである。

全密度 (g/cm^3) : J I S K 6 4 0 1 (全密度は、J I S 規格で規定している「見掛け密度」を指す。)

C 硬度 : ショアー C 硬度計により測定

熱老化後の C 硬度保持率 (%) : $100 \times [130^\circ\text{C} \times 100 \text{ 時間保持後の C 硬度}] / [\text{初期の C 硬度}]$

反発弾性 (%) : J I S K 6 4 0 1 (厚みはフォームを重ねて 30 mm とした)

引張強度 (MPa) : J I S K 6 4 0 1

伸び率 (%) : J I S K 6 4 0 1

[0055] 実施例 1 ～ 14 の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物は、ポリオール (組成物) 及び発泡剤量を変更した比較例 1 ～ 5 に比べ、液流れ性、キュア性のいずれにも優れ、これを形成して得られる半硬質ポリウレタンフォームは、ソフト感、反発感があり、高触感である。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物を用いて製造される自動車内装材は、従来の方法によるものに比べて、キュア性及び成形性に優れ、且つ、ソフト感、反発感があり、高触感である自動車内装材を得られるこ

とから、自動車内装材として著しい有用性を発揮する。

請求の範囲

[請求項1] 下記ポリオール（組成物）（A）、水を含有する発泡剤（C）及び触媒（D）を含有するポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とからなり、発泡剤（C）の含有量が（A）の合計重量を基準として1.5～2.5重量％である半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物。

ポリオール（組成物）（A）：ポリエーテルポリオール（a）中でラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマーが重合されて得られる重合体ポリオール（A1）及び／又はポリエーテルポリオール（A2）を含有し、ビニルモノマーの重合体の含有量が（A）の合計重量を基準として0～7重量％であり、（A2）中に下記ポリエーテルポリオール（A21）を含有しており、（A21）の含有量がポリオール（組成物）（A）中のポリエーテルポリオールの合計重量を基準として50～100重量％であるポリオール（組成物）。

ポリエーテルポリオール（A21）：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールであって、平均官能基数が7.8～8.2であり、水酸基価が20～50（mg KOH/g）であり、末端オキシエチレン単位の含有量が5～25重量％であり、オキシエチレン単位の合計含有量が8～30重量％であるポリエーテルポリオール。

[請求項2] ポリオール（組成物）（A）中の、ポリエーテルポリオール（a）及びポリエーテルポリオール（A2）全体の平均官能基数が5.5～8である請求項1に記載の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物。

[請求項3] 重合体ポリオール（A1）中に、下記ポリエーテルポリオール（a1）中でラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマーが重合されて得られる重合体ポリオール（A11）を含有し、（A）中の（A21）の含有量が70～90重量％、（A11）の含有量が5～25重量％である請求項1又は2に記載の半硬質ポリウレタンフォーム形成用

組成物。

ポリエーテルポリオール（a 1）：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールであって、平均官能基数が2.8～4.2であり、水酸基価が15～38（mg KOH/g）であり、オキシエチレン単位の合計含有量が5～40重量%であるポリエーテルポリオール。

[請求項4]

ポリイソシアネート成分（B）が、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート及びこれらの変性物の群から選ばれる1種以上を含有し、（B）のNCO含量が20～30重量%である請求項1～3のいずれかに記載の半硬質ポリウレタンフォーム形成用組成物。

[請求項5]

下記ポリオール（組成物）（A）、水を含有する発泡剤（C）及び触媒（D）を含有するポリオール混合物（P）とポリイソシアネート成分（B）とから形成される半硬質ポリウレタンフォームの製造方法であって、（P）と（B）の混合液を25℃の液温で発泡、硬化させたときのクリームタイムを3～5秒に調整する工程、ゲルタイムを15～25秒に調整する工程、及びライズタイムを25～40秒に調整する工程を有する半硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

ポリオール（組成物）（A）：ポリエーテルポリオール（a）中でラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマーが重合されて得られる重合体ポリオール（A 1）及び／又はポリエーテルポリオール（A 2）を含有し、ビニルモノマーの重合体の含有量が（A）の合計重量を基準として0～7重量%であり、（A 2）中に下記ポリエーテルポリオール（A 2 1）を含有しており、（A 2 1）の含有量がポリオール（組成物）（A）中のポリエーテルポリオールの合計重量を基準として50～100重量%であるポリオール（組成物）。

ポリエーテルポリオール（A 2 1）：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールであって、平均官能基数が7.8～8.2で

あり、水酸基価が20～50 (mg KOH/g) であり、末端オキシエチレン単位の含有量が5～25重量%であり、オキシエチレン単位の合計含有量が8～30重量%であるポリエーテルポリオール。

[請求項6] ポリオール（組成物）（A）中の、ポリエーテルポリオール（a）及びポリエーテルポリオール（A2）全体の平均官能基数が5.5～8である請求項5に記載の半硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項7] 重合体ポリオール（A1）中に、下記ポリエーテルポリオール（a1）中でラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマーが重合されて得られる重合体ポリオール（A11）を含有し、（A）中の（A21）の含有量が70～90重量%、（A11）の含有量が5～25重量%である請求項5又は6に記載の半硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

ポリエーテルポリオール（a1）：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオールであって、平均官能基数が2.8～4.2であり、水酸基価が15～38 (mg KOH/g) であり、オキシエチレン単位の合計含有量が5～40重量%であるポリエーテルポリオール。

[請求項8] 25℃の液温で、40℃のクラッシュパッド用成形型内で発泡・硬化させたときのキュア時間を60秒以内に調整する工程を有する請求項5～7のいずれかに記載の半硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項9] 請求項5～8のいずれかに記載の製造方法で得られた半硬質ポリウレタンフォームであって、クラッシュパッド用成形型に注入し、密度0.20～0.25 g/cm³で発泡・硬化させたときに、C硬度が8～20であり、反発弾性率が28～35%であるポリウレタンフォーム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/40(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)

C08G18/00-18/87, C08G101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 58-179220 A (Asahi-Olin Ltd.), 20 October 1983 (20.10.1983), claims; referential examples; examples (Family: none)	1-9
X A	JP 3-199222 A (Toyota Motor Corp., Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 30 August 1991 (30.08.1991), comparative example 4 (Family: none)	1-2 3-9
A	JP 2004-75701 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), comparative example 2 (Family: none)	1-9

☒ 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

"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
24 March 2015 (24.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006250

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 2005-14589 A (Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 20 January 2005 (20.01.2005), examples (Family: none)	1-9
A	JP 2005-48023 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/40(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（I P C））

Int.Cl. C08G18/00-18/87, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X	JP 58-179220 A（旭オーリン株式会社）1983. 10. 20, 特許請求の範囲, 参考例欄及び実施例欄（ファミリーなし）	1-9
X A	JP 3-199222 A（トヨタ自動車株式会社、三洋化成工業株式会社） 1991. 08. 30, [比較例4]（ファミリーなし）	1-2 3-9
A	JP 2004-75701 A（三洋化成工業株式会社）2004. 03. 11, [比較例2] （ファミリーなし）	1-9

☒ 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

「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

「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）

「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

「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

2 4 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

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）

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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	JP 2005-14589 A (三井武田ケミカル株式会社) 2005. 01. 20, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2005-48023 A (三洋化成工業株式会社) 2005. 02. 24, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-9