

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/115618 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/040399

(22) 国際出願日: 2024年11月14日(14.11.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-200562 2023年11月28日(28.11.2023) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 (JP).

(72) 発明者: 野口 崇史 (NOGUCHI Takafumi);
〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 (JP).
田尻 裕輔 (TAJIRI Yusuke); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸 (ONO Takayuki); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号
D I C 株式会社内 (JP).

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PLASTICIZER, THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN COMPOSITION COMPRISING SAID PLASTICIZER, AND MOLDED ARTICLE OF SAME

(54) 発明の名称: 可塑剤、当該可塑剤を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物およびその成形体

(57) Abstract: The present invention provides a plasticizer which reduces discoloration and odors in an obtained molded article. Specifically, provided is a plasticizer that is a diester for which glycol and benzoic acid are reaction starting materials, or a polyester for which glycol, dicarboxylic acid, and benzoic acid are reaction starting materials, wherein the content of components other than benzoic acid which are contained in the benzoic acid is not more than 1.0 mass%.

(57) 要約: 得られる成形体の着色および臭気を低減した可塑剤を提供する。具体的には、グリコールと安息香酸とを反応原料とするジエステル、又は、グリコールとジカルボン酸と安息香酸とを反応原料とするポリエステルである可塑剤であって、前記安息香酸に含まれる安息香酸以外の成分の含有量が1.0質量%以下である可塑剤。



WO 2025/115618 A1

明 細 書

発明の名称：

可塑剤、当該可塑剤を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物およびその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、可塑剤、当該可塑剤を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物およびその成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリ塩化ビニル樹脂（PVC）、熱可塑性ポリウレタン樹脂（TPU）、アクリル樹脂、ポリサルファイド樹脂、ニトリルゴム（NBR）、アクリルゴム（ACM）、トリアセチルセルロース（TAC）、ジアセチルセルロース（DAC）、ポリ乳酸（PLA）、ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリヒドロキシアルカノエート（PHA）等を成形体とする際は、可塑剤が使用される。当該可塑剤は、成形加工時の加工温度を低下させ、成形加工を容易にする目的で添加される。

[0003] 可塑剤に求められる性能としては、成形体とした際の色数、相溶性、耐熱性等種々あり、安息香酸を反応原料に使用したエステル化合物の可塑剤が広く使用されている（例えば特許文献1-3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2014-507514号公報
特許文献2：特表2001-512150号公報
特許文献3：特開2019-090022号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] スポーツシューズの靴底用途の熱可塑性ポリウレタンでは、特に柔軟性が

要求され、昨今ではスポーツシューズはコレクション的価値を有するため、その美的外観に対する要求も高まっている。

[0006] 熱可塑性ポリウレタン樹脂用の可塑剤としては、ジプロピレングリコールジベンゾエート（DPGDB）等のアルキレングリコールジベンゾエートや安息香酸で末端を封止したポリエステルが主流であるが、これら可塑剤を用いて得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂成形体は、やや黄色味を呈する場合があった。また、安息香酸エステル可塑剤は独特の臭気を有する問題もあった。

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、得られる成形体の着色および臭気を低減した可塑剤を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、可塑剤由来の着色を低減した成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、安息香酸に微量に含まれる安息香酸以外の成分を特定量以下とすることで上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、下記可塑剤等に関するものである。

1. グリコールと安息香酸とを反応原料とするジエステル、又は、グリコールとジカルボン酸と安息香酸とを反応原料とするポリエステルである可塑剤であって、

前記安息香酸に含まれる安息香酸以外の成分の含有量が1.0質量%以下である可塑剤。

2. 前記安息香酸以外の成分が、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、ビフェニルモノカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸およびベンジルベンゾエートである1に記載の可塑剤。

3. 前記グリコールが、炭素原子数2～18のアルキレングリコールおよび／又は炭素原子数2～18のオキシアルキレングリコールである1又は2に記載の可塑剤。

4. 前記グリコールが、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールからなる群から選択される1種以上である1~3のいずれかに記載の可塑剤。

5. 前記ジカルボン酸が、炭素原子数2~12の脂肪族ジカルボン酸である1~4のいずれかに記載の可塑剤。

6. 前記ジカルボン酸が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸およびヘキサヒドロフタル酸からなる群から選択される1種以上である1~5のいずれかに記載の可塑剤。

7. 前記ポリエステルの数平均分子量が500~4,000の範囲である1~6のいずれかに記載の可塑剤。

8. 熱可塑性ポリウレタン用可塑剤である1~7のいずれかに記載の可塑剤。

9. 熱可塑性ポリウレタン樹脂および1~7のいずれかに記載の可塑剤を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

10. 9に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の成形体。

発明の効果

[0010] 本発明により、得られる成形体の着色および臭気を低減した可塑剤が提供できる。

本発明により、可塑剤由来の着色を低減した成形体が提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

尚、本明細書中の化合物は、化石資源由来であってもよく、生物資源由来

であってもよい。

[0012] [可塑剤]

本発明の可塑剤は、グリコールと安息香酸とを反応原料とするジエステル、および／又は、グリコールとジカルボン酸と安息香酸とを反応原料とするポリエステルである可塑剤であり、前記安息香酸に含まれる安息香酸以外の成分の含有量が1.0質量%以下である。

ここで「反応原料」とは、本発明のジエステルおよびポリエステルを構成する原料という意味であり、ポリエステルを構成しない溶媒や触媒を含まない意味である。

[0013] 安息香酸は、塩化ベンゾイルを次亜塩素酸カルシウムの熱溶液で処理する方法、トルエンを過硫酸マンガン又は二酸化マンガンを用いて直接酸化する方法、フタル酸を脱炭酸反応する方法等によって一般に工業的に製造される。

上記工業的生産方法では、高温下での反応であるために安息香酸同士が反応してビフェニル化合物（ビフェニルモノカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ベンジルベンゾエート）が副生したり、酸化が不十分なベンジルアルコールおよびベンズアルデヒドが副生する。

本発明では、安息香酸に含まれる安息香酸以外の成分の含有量を1.0質量%以下とすることで、臭気を低減した可塑剤とすることができる。

[0014] 本発明の可塑剤は、グリコールと安息香酸とを反応原料とするジエステル、および／又は、グリコールとジカルボン酸と安息香酸とを反応原料とするポリエステルである可塑剤である。

以下、本発明の可塑剤であるジエステルを「本発明のジエステル」という場合があり、本発明の可塑剤であるポリエステルを「本発明のポリエステル」という場合がある。

本発明のジエステルおよび本発明のポリエステルの反応原料について以下説明する。

[0015] 反応原料である安息香酸は、安息香酸以外の成分の含有量が1.0質量%

以下である安息香酸である。安息香酸に含まれる安息香酸以外の成分の含有量は、0.7質量%以下、0.6質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下の順に好ましい。

安息香酸に含まれる安息香酸以外の成分の含有量の下限は特に限定されないが、例えば0.01質量%以上、0.05質量%以上又は0.1質量%以上である。当該下限は、安息香酸の処理に許容できるコスト等を考慮して適宜設定するとよい。

尚、安息香酸中の安息香酸以外の成分の含有量は実施例に記載の方法により確認する。

[0016] 上記「安息香酸以外の成分」とは、好ましくはベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、ビフェニルモノカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸およびベンジルベンゾエートを意味する。

即ち、安息香酸に含まれるベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、ビフェニルモノカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸およびベンジルベンゾエートの合計の含有量を1.0質量%以下とするとよい。

[0017] 安息香酸中の安息香酸以外の成分の含有量を1.0質量%以下とすることは、例えば安息香酸を流下膜結晶化処理および減圧留去処理を組み合わせるにより実現できる。

[0018] 上記流下膜結晶化処理とは、例えば下記(1)～(3)を含む処理である：

(1) 温度制御可能な垂直なチューブに、溶融した安息香酸を流し、チューブ内を冷却して安息香酸を一旦固化する。

(2) 固化した安息香酸のチューブ内を安息香酸の融点(122.35℃)程度に加温(例えば120-125℃)して固化した安息香酸の一部を溶融する。

(3) 溶融した安息香酸を収集する。

この溶融した安息香酸は、安息香酸よりも融点の高いビフェニル化合物(ビフェニルモノカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ベンジルベンゾエー

ト) を含まない純度の高い安息香酸である。

[0019] 安息香酸は、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒドといった安息香酸と類似の融点を有する成分も含むが、これらについては減圧留去処理をすることで除去するとよく、流下膜結晶化処理の前および後の少なくとも一方で実施するとよい。

[0020] 反応原料である安息香酸は炭素原子数 1 - 6 のアルキル基等がさらに置換していてもよい。

[0021] 反応原料であるグリコールは、好ましくは炭素原子数 2 ~ 18 のグリコールであり、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレングリコール又は炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレングリコールである。

[0022] 前記炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (ネオペンチルグリコール)、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール (3, 3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (3, 3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等が挙げられる。

[0023] 前記炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレングリコールは、好ましくは炭素原子数 3 ~ 10 のアルキレングリコールであり、より好ましくは炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレングリコールであり、さらに好ましくは 1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、2-メ

チルー 1, 3-プロパンジオール、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールである。

[0024] 前記炭素原子数 2~18 のオキシアルキレングリコールは、例えば前記炭素原子数 2~18 のアルキレングリコールの炭素原子の 1 つを酸素原子に置き換えたものであり、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0025] 前記炭素原子数 2~18 のオキシアルキレングリコールは、好ましくは炭素原子数 3~10 のオキシアルキレングリコールであり、より好ましくは炭素原子数 4~10 のオキシアルキレングリコールであり、さらに好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールである。

[0026] 反応原料であるグリコールは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0027] 反応原料であるジカルボン酸は、好ましくは炭素原子数 4~14 の脂肪族ジカルボン酸は、より好ましくは炭素原子数 4~14 のアルキレンジカルボン酸であり、さらに好ましくは炭素原子数 6~12 のアルキレンジカルボン酸である。

[0028] 前記炭素原子数 4~14 のアルキレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸（ドデカン二酸）、シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。これらのうち、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸がより好ましく、アジピン酸、セバシン酸がさらに好ましく、アジピン酸が特に好ましい。

[0029] 反応原料であるジカルボン酸は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0030] 本発明の可塑剤は、グリコール、ジカルボン酸および安息香酸を反応原料とするが、本発明の効果を損なわない範囲でこれら以外の反応原料を用いて

もよい。

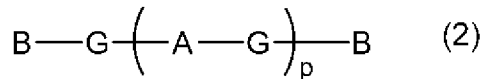
[0031] 本発明のジエステルの反応原料は、好ましくはグリコールと安息香酸とから実質的になり、より好ましくはグリコールと安息香酸とのみからなる。

本発明のポリエステル反応原料は、好ましくはグリコールとジカルボン酸と安息香酸とから実質的になり、より好ましくはグリコールとジカルボン酸と安息香酸とのみからなる。

ここで「実質的になる」とは、上記以外の反応原料が例えば5質量%以下、3質量%以下または1質量%以下であることを意味する。

[0032] 本発明のジエステルは例えば下記一般式(1)で表される化合物であり、本発明のポリエステルは例えば下記一般式(2)で表される化合物である。

[0033] [化1]



(前記一般式(1)および(2)中、

Gは、炭素原子数2~18のグリコール残基である。

Aは、炭素原子数2~12の脂肪族ジカルボン酸残基である。

Bは、安息香酸残基である。

pは、繰り返し数を示す。)

[0034] 本発明において「カルボン酸残基」とは、カルボン酸が有するカルボキシ基を除いた残りの有機基を示すものである。尚、「カルボン酸残基」の炭素原子数については、カルボキシ基中の炭素原子は含まないものとする。

本発明において「グリコール残基」とは、グリコールから水酸基を除いた残りの有機基を示すものである。

[0035] Gの炭素原子数2~18のグリコール残基は、本発明のジエステルおよびポリエステルの反応原料である炭素原子数2~18のグリコールに対応する基である。

Aの炭素原子数2~12の脂肪族ジカルボン酸残基は、本発明のポリエス

テルの反応原料である炭素原子数4～14の脂肪族ジカルボン酸に対応する基である。

Bの安息香酸残基は、本発明のジエステルおよびポリエステル反応原料である安息香酸に対応する基である。

[0036] pの上限は、特に限定されないが例えば30であって、pの平均値は例えば3～20の範囲である。pの平均値はポリエステルの数平均分子量から確認できる。

[0037] 本発明のポリエステルの数平均分子量(Mn)は、例えば500～6,000の範囲であり、好ましくは500～5,000の範囲であり、より好ましくは500～4,000の範囲であり、さらに好ましくは500～3,000の範囲である。

本発明のポリエステルの数平均分子量(Mn)は、実施例に記載の方法により確認する。

[0038] 本発明のポリエステルの酸価は、2.0以下が好ましく、1.0以下がより好ましい。

本発明のポリエステルの水酸基価は、15以下が好ましく、10以下がより好ましい。

本発明のポリエステルの粘度は、7,000 mPa·s以下が好ましく、5,000 mPa·s以下がより好ましい。

本発明のポリエステルの酸価、水酸基価および粘度は実施例に記載の方法にて確認する。

[0039] 本発明の可塑剤は、本発明のジエステルおよび本発明のポリエステルの少なくとも一方であればよく、本発明のジエステルおよび本発明のポリエステルの両方からなる可塑剤組成物であってもよい。

[0040] [可塑剤の製造方法]

本発明のジエステルは、例えば安息香酸およびグリコールを公知の方法で反応させることで製造することができ、安息香酸の仕込み量を過剰量にするといよい。

[0041] 本発明のポリエステルは、例えば下記に示す方法で製造することができる。

方法1：安息香酸、ジカルボン酸およびグリコールを一括で仕込み、これらを反応させる方法。

方法2：ジカルボン酸とグリコールとを、水酸基の当量がカルボキシル基の当量よりも多くなる条件下で反応させて水酸基を主鎖の末端に有するポリエステルを得た後、得られたポリエステルと安息香酸とを反応させる方法。

[0042] 前記方法1の場合、グリコールを過剰量とすることで安息香酸とグリコールのジエステルも副生することができ、本発明のポリエステルおよび本発明のジエステルの両方からなる可塑剤組成物とすることができる。

[0043] [熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物]

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、本発明の可塑剤および熱可塑性ポリウレタン樹脂を含む。本発明の可塑剤は高い耐熱性を有し、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を加熱成型して得られる成形品は、本発明の可塑剤由来の着色を低減した成形品とできる。

[0044] 熱可塑性ポリウレタン樹脂は、市販品を用いればよく、公知の方法で製造するでもよい。

熱可塑性ポリウレタン樹脂は、例えばポリイソシアネート成分と、ポリオール成分とを反応させることにより製造できる。

[0045] ポリイソシアネート成分としては、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート (PDI)、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) などの直鎖状または分岐鎖状 (非環式) の脂肪族ジイソシアネート; 3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロンジイソシアネート; IPDI)、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンなどの環式の脂肪族ジイソシアネート (脂環族ジイソシアネート); 2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジフェニルメタ

ンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；1，3-または1，4-キシリレンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0046] ポリオール成分は、例えば数平均分子量が60以上400未満の低分子量ポリオールと、数平均分子量が400以上10,000以下の高分子量ポリオールに分類できる。

[0047] 低分子量ポリオールとしては、1，2-エタンジオール（エチレングリコール）、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオールなどの直鎖ジオール；1，2-プロパンジオール（プロピレングリコール）、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）などの分岐鎖ジオールなどが挙げられる。

[0048] 高分子量ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルポリオール；ポリカプロラクトンジオールなどのポリエステルポリオール；ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

[0049] 熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造に用いるポリイソシアネート成分及びポリオール成分は、それぞれ1種単独でも2種以上の併用でもよい。

[0050] 本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物における本発明の可塑剤の含有量は、熱可塑性ポリウレタン樹脂との相溶性等の観点から、熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して10～100質量部の範囲が好ましい。

[0051] 本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、熱可塑性ポリウレタン樹脂と本発明の可塑剤を含めばよく、その他添加剤等を含んでもよい。

その他添加剤としては、例えば、難燃剤、安定剤、安定化助剤、着色剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤（老化防止剤）、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、架橋助剤等を例示することができる。

[0052] 難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、水酸

化マグネシウム、ホウ酸亜鉛等の無機系化合物；クレジルジフェニルホスフェート、トリスクロロエチルホスフェート、トリスクロロプロピルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート等のリン系化合物；塩素化パラフィン等のハロゲン系化合物等が例示される。

難燃剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1～20質量部である。

[0053] 安定剤としては、例えば、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、リシノール酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム、リシノール酸バリウム、ステアリン酸バリウム、オクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹼化合物；ジメチルスズビス-2-エチルヘキシルチオグリコレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズビスブチルマレエート、ジブチルスズジラウレート等の有機錫系化合物；アンチモンメルカプタイド化合物；酸化ランタン、水酸化ランタン等のランタノイド含有化合物等が例示される。

安定剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1～20質量部である。

[0054] 安定化助剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト等のホスファイト系化合物；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等のベータジケトン化合物；グリセリン、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール等のポリオール化合物；過塩素酸バリウム塩、過塩素酸ナトリウム塩等の過塩素酸塩化合物；ハイドロタルサイト化合物；ゼオライト等が例示される。

安定化助剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1～20質量

部である。

[0055] 着色剤としては、例えば、カーボンブラック、硫化鉛、ホワイトカーボン、チタン白、リトポン、ベにがら、硫化アンチモン、クロム黄、クロム緑、コバルト青、モリブデン橙等が例示される。

着色剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常1~100質量部である。

[0056] 加工助剤としては、例えば、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ステアリン酸、ステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、ブチルステアエレート、ステアリン酸カルシウム等が例示される。

加工助剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1~20質量部である。

[0057] 充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、クレー、タルク、珪藻土、フェライト等の金属酸化物；ガラス、炭素、金属等の繊維及び粉末；ガラス球、グラファイト、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウムなどが例示される。

充填剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常1~100質量部である。

[0058] 酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のフェノール系化合物；アルキルジスルフィド、チオジプロピオン酸エステル、ベンゾチアゾール等の硫黄系化合物；トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト

等のリン酸系化合物；ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛等の有機金属系化合物等が例示される。

酸化防止剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.2～20質量部である。

[0059] 紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等のサリシレート系化合物；2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチルベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物の他、シアノアクリレート系化合物等が例示される。

紫外線吸収剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1～10質量部である。

[0060] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系の光安定剤が例示できる。具体的には、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート及びメチル1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート(混合物)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、デカン二酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1(オクチルオキシ)-4-ピペリジル)エステル及び1,1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールと高級脂肪酸のエステル混合物、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレ

ート、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重縮合物、ポリ{(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル){(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}}、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン等が例示される。

光安定剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1~10質量部である。

[0061] 滑剤としては、例えば、シリコーン、流動パラフィン、バラフィンワックス、ステアリン酸金属やラウリン酸金属塩などの脂肪酸金属塩；脂肪酸アミド類、脂肪酸ワックス、高級脂肪酸ワックス等が例示される。

滑剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1~10質量部である。

[0062] 帯電防止剤としては、例えば、アルキルスルホネート型、アルキルエーテルカルボン酸型又はジアルキルスルホサクシネート型のアニオン性帯電防止剤；ポリエチレングリコール誘導体、ソルビタン誘導体、ジエタノールアミン誘導体などのノニオン性帯電防止剤；アルキルアミドアミン型、アルキルジメチルベンジル型などの第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム型の有機酸塩又は塩酸塩などのカチオン性帯電防止剤；アルキルベタイン型、アルキルイミダゾリン型などの両性帯電防止剤等が例示される。

帯電防止剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.1~10質量部である。

[0063] 架橋助剤としては、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ジビニルベンゼンジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、トリメトキシエトキシビニルシラン等の多官能モノマーがあげられ、

架橋助剤を熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に配合する場合、その配合量は熱可塑性ポリウレタン樹脂100質量部に対して通常0.5~30質量部である。

[0064] 本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、公知の方法で製造することができる。

例えば、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、熱可塑性ポリウレタン樹脂、本発明の可塑剤、任意成分（前記その他可塑剤及び前記その他添加剤）をブレンダー、プラネタリーミキサー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混合することにより調製することができる。

[0065] 熱可塑性ポリウレタン樹脂成形体は、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を、真空成形、圧縮成形、押出成形、カレンダー成形、プレス成形、ブロー成形、粉体成形等の公知の成形方法で成形することにより得られる。

[0066] 熱可塑性ポリウレタン樹脂成形体を得る方法は上記に限定されない。例えば熱可塑性ポリウレタン樹脂の原料であるポリイソシアネート成分及びポリオール成分と、本発明の可塑剤とを押出機に導入し、押出機内で熔融混練とともに重合反応を行って、熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造と当該熱可塑性ポリウレタン樹脂の成形を同時に行うことでも可塑性ポリウレタン樹脂成形体を得ることができる。

[0067] 熱可塑性ポリウレタン樹脂成形体は、ベルト、チューブ、ホース、電線被覆材、ケーブル被覆材、消防ホース、パッキング類、バンパー、シート材、エアーマット、合成皮革、靴底、時計バンド、カメラグリップ、スマホケー

ス、タブレットケース、医療用チューブ、スキー板、ラケット等に用いることができる。

実施例

[0068] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

尚、本発明は下記実施例に限定されない。

[0069] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

尚、本発明は下記実施例に限定されない。

[0070] 本願実施例において、酸価、粘度および凝固点の値は、下記方法により評価した値である。

<酸価の測定方法>

J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に準じた方法により測定した。

<粘度の測定方法>

J I S K 6 9 0 1 - 1 9 8 6 に準じた方法により測定した。

[0071] 本願実施例において、ポリエステルの数平均分子量は、GPC測定に基づきポリスチレン換算した値であり、測定条件は下記の通りである。

[GPC測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製高速GPC装置「HLC-8420GPC」

カラム：東ソー株式会社製「TSK gel SuperMultipore HZ-H」×2本

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「EcoSEC Data Analysis バージョン1.07」

カラム温度：40℃

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35 mL/分

測定試料：試料20mgを10mLのテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：20μL

標準物質：東ソー株式会社製「P S t Q u i c k M P - H」

[0072] (合成実施例1：エステル化合物可塑剤A1の合成)

1, 2-プロパンジオール365g (4.80モル)、安息香酸A976g (8.00モル)、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート0.402gを、温度計、攪拌器、および還流冷却器を付した内容積2リットルの四ツ口フラスコに仕込んだ。窒素気流下で攪拌しながら230℃まで段階的に昇温し、酸価が4以下になるまで230℃で加熱を続け、精製する水を連続的に除去した。反応後、230～200℃で未反応のグリコールを減圧留去し、エステル化合物可塑剤A1を得た。

[0073] 合成例実施例1で使用した安息香酸Aは、流下膜結晶化処理および減圧留去処理した安息香酸であり、当該安息香酸中のベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、ビフェニル化合物、ベンジルベンゾエート等の安息香酸以外の成分の合計が0.5質量%であることをガスクロマトグラフィーにより別途確認した。

[0074] 上記ガスクロマトグラフィーは、株式会社島津製作所社製「GC-2030型」を用いて実施したものであり、条件は下記の通りである。

カラム : アジレント・テクノロジー株式会社のキャピラリーカラム DB-5

検出器 : FID (水素炎イオン化型検出器)

カラム温度 : 40～320℃

注入量 : 1μL (テトラヒドロフラン希釈溶液)

[0075] (合成実施例2：エステル化合物可塑剤A2の合成)

ジエチレングリコール288g (2.72モル)、1, 2-プロパンジオール158g (2.08モル)、安息香酸A976g (8.00モル)、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート0.427gを、温度計、攪拌器、および還流冷却器を付した内容積2リットルの四ツ口フラスコに仕込んだ。窒素気流下で攪拌しながら230℃まで段階的に昇温し、反応液の酸価が4以下になるまで230℃で加熱を続け、生成する水を連続的に除

去した。反応後、230～200℃で反応液中の未反応のグリコールを減圧留去し、エステル化合物可塑剤A2を得た。

[0076] (合成実施例3：エステル化合物可塑剤A3の合成)

アジピン酸(旭化成ケミカルズ社製)327g(2.24)、1,2-プロピレングリコール(旭硝子株式会社製)401g(5.28モル)、安息香酸A545g(4.47モル)、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート0.120gを、温度計、攪拌器、及び還流冷却器を付した内容積2リットルの四ツ口フラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら230℃まで段階的に昇温し、酸価が5以下になるまで230℃で加熱を続け、生成する水を連続的に除去した。反応後、230～200℃で未反応の1,2-プロピレングリコールを減圧留去することによって、エステル化合物可塑剤A3(酸価0.5、粘度672mPa·s(25℃))を988g得た。

[0077] (合成比較例1：エステル化合物可塑剤B1の合成)

安息香酸Aの代わりに安息香酸Bを使用した他は合成実施例1と同様にしてエステル化合物可塑剤B1を得た。

尚、安息香酸Bは市販の安息香酸(WUHAN YOUJI INDUSTRIES CO., LTD.製)であり、当該安息香酸中のベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、ビフェニル化合物、ベンジルベンゾエート等の安息香酸以外の成分の合計が1.5質量%であることを合成実施例1と同様にしてガスクロマトグラフィーにより別途確認した。

[0078] (合成比較例2：エステル化合物可塑剤B2の合成)

安息香酸Aの代わりに安息香酸Bを使用した他は合成実施例1と同様にしてエステル化合物可塑剤B2を得た。

[0079] (合成比較例3：エステル化合物可塑剤B3の合成)

安息香酸Aの代わりに安息香酸Bを使用した他は合成実施例1と同様にしてエステル化合物可塑剤B3を得た。

[0080] (実施例1-6および比較例1-6：可塑剤および成形品の評価)

合成実施例および合成比較例で製造した可塑剤をそれぞれ用いて、下記の評価を実施した。結果を表1および2に示す。

[0081] 合成実施例および比較例で調製した可塑剤について、その色数（ハーゼン単位色数，A P H A）を J I S K 0 0 7 1 - 1 : 2 0 1 7 に基づいて評価した。結果を表1に示す。

色数の値が小さいほど着色が少ないことを意味する。

[0082] （可塑剤の臭気の評価）

225mlガラス瓶に可塑剤を100g入れて約2時間室温放置後、内蓋に開けた8mmの穴にセンサ（新コスモス電機(株) ポータブル型ニオイセンサ X P - 3 2 9）の吸引口を差し込んで測定を開始し、3分後の値を読み取り、可塑剤の臭気を下記評価基準で評価した。センサの値が小さいほど臭気が無いことを意味する。

1：センサの値が100未満

2：センサの値が100以上300未満

3：センサの値が300以上500未満

4：センサの値が500以上

[0083] （熱可塑性ポリウレタン（T P U）樹脂組成物の調製と成形品の製造）

下記の2種類の配合パターンでポリウレタン樹脂組成物を2種類調製した：

・配合パターン1

ポリウレタン樹脂（パンデックスT-8180N（エーテル系）、D I C コベストロポリマー株式会社製）100質量部、可塑剤20質量部および滑剤（L i c o l u b W E - 4、クラリアントケミカルズ株式会社製）0.5質量部を混合し、ポリウレタン樹脂組成物とした。

・配合パターン2

ポリウレタン樹脂（パンデックスT-1180N（エーテル系）、D I C コベストロポリマー株式会社製）100質量部、可塑剤20質量部および滑剤（L i c o l u b W E - 4、クラリアントケミカルズ株式会社製）0.

5質量部を混合し、ポリウレタン樹脂組成物とした。

[0084] 140-150℃に加熱した2本ロールで調製したポリウレタン樹脂組成物を5分混練した後、混練後のポリウレタン樹脂組成物を1.0mm厚の成形品が得られる金型(1.0mm厚金型)と140-150℃に熱したプレス機とを用いて成形し、1.0mm厚のシートを作製した。

[0085] (可塑剤の可塑化性能の評価)

上記で得られたシートから、JISK7311:1995に従い、ダンベル状3号形のダンベル試験片を作製した。この試験片について、JISK7311:1995に従って100%モジュラス(伸び100%時の引張応力)および破断伸び率を評価した。具体的には、1.0mm厚のシートを用いて、下記条件にて引張試験を実施し、100%モジュラスおよび破断伸び率を評価した。結果を表1に示す。

尚、破断伸び率は、1.0mm厚シートが引張破断した時のチャック間距離から初期のチャック間距離20mmを引いた値をチャック間距離20mmで除して百分率で表したものである。

測定機器 : テンシロン万能材料試験機(株式会社オリエンテック製)

サンプル形状 : ダンベル状3号形

標線間距離 : 20mm

チャック間距離 : 60mm

引張速度 : 200mm/分

測定雰囲気 : 温度23度、湿度50%

[0086] 100%モジュラスの値が低いほど、ポリウレタン樹脂を可塑化させる効果が高いことを示す。また、破断伸び率が高いほど、ポリウレタン樹脂を可塑化させる効果が高いことを示す。

[0087] (成形品の耐熱性能の評価)

上記で得られたシートを縦30mm×横30mm×厚み1mmのシートサンプルとし、色彩色差計(日本電色工業製「TZ-7700」)を用い、J

ISO 7373:2006に準じて、シートサンプルの初期黄色度YI値（初期YI値）を測定した。初期YI値測定後、シートサンプルを120℃にて72時間加熱して、再度シートサンプルの加熱後黄色度YI値（加熱後YI値）を測定した。

初期YI値と加熱後YI値の差を ΔYI 値とした。 ΔYI 値は、黄変度合を数値化したものであり、値が小さい方が、色の変化（黄変）が少ないことを示す。

[0088] [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
可塑剤		A1	A2	A3	A1	A2	A2
配合パターン		1	1	1	2	2	2
色数(APHA) [-]		15	18	21	15	18	18
臭気		1	1	1	1	1	1
TPU組成物	100%モジュラス [MPa]	3.1	3.0	3.1	3.8	3.7	3.7
	破断伸び率 [%]	695	711	700	736	744	744
	ΔYI [-]	13	16	21	14	22	22

[0089] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
可塑剤		B1	B2	B3	B1	B2	B2
配合パターン		1	1	1	2	2	2
色数(APHA) [-]		110	130	150	110	130	150
臭気		4	4	4	4	4	4
TPU組成物	100%モジュラス [MPa]	3.1	3.2	3	3.8	3.7	3.8
	破断伸び率 [%]	699	710	697	731	740	739
	ΔYI [-]	86	88	93	90	95	98

[0090] 実施例および比較例の安息香酸Aと安息香酸Bについて、安息香酸以外の成分量は両者で1質量%程度しか相違していない。しかしながら、表1および表2の結果から、安息香酸中の安息香酸以外の成分を低減することで、当該安息香酸を用いて得られる可塑剤の臭気を顕著に低減し、当該可塑剤を用いた成形体の可塑剤由来の着色も顕著に低減できることが確認できる。

請求の範囲

- [請求項1] グリコールと安息香酸とを反応原料とするジエステル、又は、グリコールとジカルボン酸と安息香酸とを反応原料とするポリエステルである可塑剤であって、
前記安息香酸に含まれる安息香酸以外の成分の含有量が1.0質量%以下である可塑剤。
- [請求項2] 前記安息香酸以外の成分が、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、ビフェニルモノカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸およびベンジルベンゾエートである請求項1に記載の可塑剤。
- [請求項3] 前記グリコールが、炭素原子数2～18のアルキレングリコールおよび／又は炭素原子数2～18のオキシャルキレングリコールである請求項1に記載の可塑剤。
- [請求項4] 前記グリコールが、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールからなる群から選択される1種以上である請求項1に記載の可塑剤。
- [請求項5] 前記ジカルボン酸が、炭素原子数2～12の脂肪族ジカルボン酸である請求項1に記載の可塑剤。
- [請求項6] 前記ジカルボン酸が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸およびヘキサヒドロフタル酸からなる群から選択される1種以上である請求項1に記載の可塑剤。
- [請求項7] 前記ポリエステルの数平均分子量が500～4,000の範囲である請求項1に記載の可塑剤。
- [請求項8] 熱可塑性ポリウレタン用可塑剤である請求項1に記載の可塑剤。
- [請求項9] 熱可塑性ポリウレタン樹脂および請求項1に記載の可塑剤を含む熱

可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

[請求項10] 請求項9に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/040399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/16</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/10</i> (2006.01)i; <i>C08L 67/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 75/04</i> (2006.01)i FI: C08L101/00; C08G63/16; C08K5/10; C08L67/02; C08L75/04		
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) C08L101/00; C08G63/16; C08K5/10; C08L67/02; C08L75/04		
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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025		
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.
Y	JP 2010-508420 A (GENOVIQUE SPECIALTIES HOLDINGS CORPORATION) 18 March 2010 (2010-03-18) claims, paragraph [0018]	1-10
Y	JP 2017-509729 A (EMERALD KALAMA CHEMICAL, LLC) 06 April 2017 (2017-04-06) claims, paragraphs [0036], [0049]	1-10
Y	JP 47-021981 B1 (TENNECO CHEMICALS INC.) 20 June 1972 (1972-06-20) claims, specification, column 1, line 33 to column 2, line 20	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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 17 January 2025		Date of mailing of the international search report 28 January 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/040399

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-508420	A	18 March 2010	US 2008/0103237 A1 claims, paragraph [0024]	
				WO 2008/054922 A1	
				EP 2087032 A1	
				CA 2668269 A	
				KR 10-2009-0086417 A	
				CN 101636441 A	
				MX 2009004669 A	
				AU 2007313927 A	
<hr/>					
JP	2017-509729	A	06 April 2017	US 2016/0326345 A1 claims, paragraphs [0082], [0095]	
				WO 2015/103460 A1	
				EP 3090027 A1	
				CA 2935134 A	
				AU 2015204052 A	
				CN 105873978 A	
				KR 10-2016-0103054 A	
				MX 2016008790 A	
				AU 2017258880 A	
				SG 11201605427P A	
				RU 2016131337 A	
				BR 112016015654 A	
<hr/>					
JP	47-021981	B1	20 June 1972	(Family: none)	
<hr/>					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08G 63/16(2006.01)i; C08K 5/10(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i FI: C08L101/00; C08G63/16; C08K5/10; C08L67/02; C08L75/04		
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）） C08L101/00; C08G63/16; C08K5/10; C08L67/02; C08L75/04		
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 - 2025年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2025年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2025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 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
Y	JP 2010-508420 A (ジェノビック・スペシャルティーズ・ホールディングス・コーポレーション) 18.03.2010 (2010-03-18) 特許請求の範囲、段落0018	1-10
Y	JP 2017-509729 A (エメラルド・カラマ・ケミカル・エルエルシー) 06.04.2017 (2017-04-06) 特許請求の範囲、段落0036, 0049	1-10
Y	JP 47-021981 B1 (テネコ・ケミカルズ・インコーポレーテッド) 20.06.1972 (1972-06-20) 特許請求の範囲、明細書第1欄第33行-第2欄第20行	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 17.01.2025	国際調査報告の発送日 28.01.2025	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松村 駿一 4W 7878 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/040399

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-508420	A	18.03.2010	US 2008/0103237 A1 Claims, Paragraph 0024	
				WO 2008/054922 A1	
				EP 2087032 A1	
				CA 2668269 A	
				KR 10-2009-0086417 A	
				CN 101636441 A	
				MX 2009004669 A	
				AU 2007313927 A	

JP	2017-509729	A	06.04.2017	US 2016/0326345 A1 Claims, Paragraphs 0082, 0095	
				WO 2015/103460 A1	
				EP 3090027 A1	
				CA 2935134 A	
				AU 2015204052 A	
				CN 105873978 A	
				KR 10-2016-0103054 A	
				MX 2016008790 A	
				AU 2017258880 A	
				SG 11201605427P A	
				RU 2016131337 A	
				BR 112016015654 A	

JP	47-021981	B1	20.06.1972	(ファミリーなし)	
