

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/247930 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/24 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019254
- (22) 国際出願日: 2024年5月24日(24.05.2024)
- (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 2023-088929 2023年5月30日(30.05.2023) JP
- (71) 出願人: 日東化成株式会社(NITTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉山 春香 (YOSHIYAMA, Haruka); 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: S K 弁理士法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西二丁目20番17号 ヒューリック代官山ビル3階301号室 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST COMPOSITION FOR PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM AND METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAM USING SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物、及びそれを用いたポリウレタンフォームの製造方法

(57) Abstract: The present invention was made in view of the above-described background, and the purpose of the present invention is to provide a catalyst composition for the production of a polyurethane foam that satisfies air permeability requirements, the catalyst composition having high safety and a practical curing rate. The present invention provides a catalyst composition for the production of a polyurethane foam, the catalyst composition containing a tin compound (A) and a tin compound (B).

(57) 要約: 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、かつ、製造されるポリウレタンフォームが通気性要件を満たす、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物を提供することを目的とする。本発明によれば、錫化合物(A)及び錫化合物(B)を含有するポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物が提供される。



WO 2024/247930 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物、及びそれを用いたポリウレタンフォームの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物、及びそれを用いたポリウレタンフォームの製造方法に関する。

背景技術

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

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

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

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2023-32584号公報

特許文献2：特開2022-73861号公報

特許文献3：特開2011-21188号公報

特許文献4：WO2014/106642号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

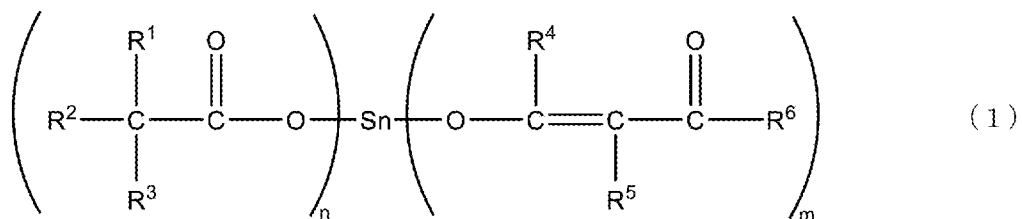
[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、かつ、製造されるポリウレタンフォームが通気性要件を満たす、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、以下の発明が提供される。

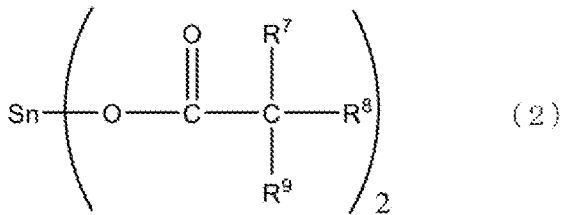
[1] 下記化学式（1）で示される錫化合物（A）及び下記化学式（2）で示される錫化合物（B）を含有するポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物。

[化1]



（式中、R¹、R²、R³はそれぞれ水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、相互に同一であっても異なってもよい。R⁴、R⁶はそれぞれ炭素原子数1～20の置換または非置換炭化水素基、または炭素原子数1～20の置換または非置換アルコキシ基であり、相互に同一であっても異なってもよい。R⁵は水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基またはハロゲンである。nおよびmは整数であり、n=0もしくは1であり、n+m=2である。）

[化2]



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、相互に同一であっても異なってもよい。)

[2] [1]に記載の触媒組成物であって、前記化学式(1)で表される錫化合物(A)が、アセチルアセトン-ネオデカン酸錫、アセト酢酸エチル-ネオデカン酸錫、3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫、3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫、ジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン-ネオデカン酸錫、1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫、ビス(アセチルアセトン)錫、ビス(アセト酢酸エチル)錫、ビス(3,5-ヘプタンジオン)錫、ビス(3-クロロアセチルアセトン)錫、ビス(ジピバロイルメタン)錫、ビス(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン)錫、ビス(1-フェニル-1,3-ブタンジオン)錫、のいずれか1種以上である、触媒組成物。

[3] [1]又は[2]に記載の触媒組成物であって、前記化学式(2)で表される錫化合物(B)が、ビス(ネオデカン酸)錫である、触媒組成物。

[4] [1]～[3]の何れか1つに記載の触媒組成物であって、前記錫化合物(A)の含有量は、前記錫化合物(B)に対して1～50質量%である、触媒組成物。

[5] [1]～[4]の何れか1つに記載の触媒組成物の存在下で、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物と、ポリイソシアネートとを反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の触媒組成物は、実用的な硬化速度を有する。また、本発明の触媒組成物を用いて製造されるポリウレタンフォームは、通気性が優れているの

で、通気性要件を満たす。また、本発明の触媒組成物は、2-エチルヘキサン酸錫を含有させなくても、上記の優れた効果が奏されるので、2-エチルヘキサン酸錫を含有させる必要がなく、安全性が高い。従って、本発明によれば、安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、かつ、製造されるポリウレタンフォームが通気性要件を満たす、ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 次に、本発明を詳細に説明する。

[0011] 1. 触媒組成物

本発明の触媒組成物は、錫化合物(A)および錫化合物(B)を含有する。本発明の触媒組成物は、2-エチルヘキサン酸錫を含まないことが好ましいが含んでもよい。錫化合物(A)および錫化合物(B)の合計を100質量%とすると、2-エチルヘキサン酸錫の含有量は、例えば、0~10質量%であり、0~5質量%が好ましく、0~1質量%がさらに好ましい。

[0012] 本発明の触媒組成物における錫化合物(A)の含有量は、錫化合物(B)に対して0.1~200質量%であることが好ましく、0.5~100質量%であることが更に好ましく、1~50質量%であることが更に好ましく、5~30質量%であることが更に好ましい。錫化合物(B)に対する錫化合物(A)の含有量は、具体的には例えば、0.1、0.5、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、40、50、100、200質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲であってもよい。

[0013] 本発明の触媒組成物の使用量は、特に限定するものではないが、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物100質量部に対し、0.01~1質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.05~0.5質量部の範囲である。

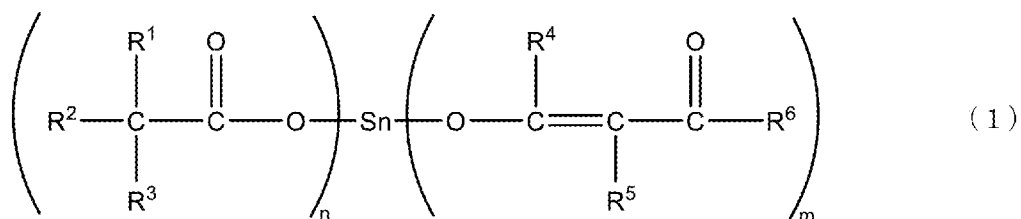
[0014] 本発明の触媒組成物は、更に必要に応じて、追加の触媒を含んでもよい。追加の触媒としては、他の樹脂化触媒、泡化触媒、有機金属触媒、カルボン酸金属塩触媒、又は第4級アンモニウム塩触媒が挙げられる。他の樹脂化触

媒としては、例えば、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DACBO)、トリエチレンジアミン、N, N-ジシクロヘキシルメチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルアミノヘキサノール、1, 2-ジメチルイミダゾール、N · (N', N'-ジメチルアミノエチル) -モルホリン、テトラメチルグアニジン、ジメチルアミノエタノール、N-メチル-N'-(2ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン1, 3-ジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサ-1, 6-ジアミン、N, N, N', N''-ペンタメチルジプロピレン-トリアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、エチレングリコールビス(3-ジメチル)-アミノプロピルエーテル、N-メチル-N'-(2ジメチルアミノ)エチルピペラジン等のアミン系触媒を挙げることができる。泡化触媒としては、例えば、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、トリエチルアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等のアミン系触媒を挙げることができる。追加の触媒の配合量は、ポリオール100質量部に対して0.01~1.0質量部が好ましく、0.02~0.5質量部がさらに好ましく、0.05~0.2質量部がさらに好ましい。

[0015] 1-1 錫化合物 (A)

本発明に用いる錫化合物 (A) は、化学式 (1) で表される。

[化1]



[0016] 式中、R¹、R²、R³はそれぞれ水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素基であり、相互に同一であっても異なってもよい。R⁴、R⁶はそれぞれ

れ炭素原子数 1～20 の置換または非置換炭化水素基、または炭素原子数 1～20 の置換または非置換アルコキシ基であり、相互に同一であっても異なってもよい。R⁵は水素原子または炭素原子数 1～10 の炭化水素基またはハロゲンである。n および m は整数であり、n = 0 もしくは 1 であり、n + m = 2 である。

[0017] 式中、R¹、R²、R³で示される炭素原子数 1～10 のアルキル基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、3-メチルブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エチルヘキシル、ノニル、デシル、などが挙げられる。この炭素数は、具体的には例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。R¹、R²、R³の組み合わせは、R¹+R²+R³=C8 であること、つまり、化学式(1)の左側の基がネオデカノキシ基であることが好ましい。

[0018] 式中、R⁴、R⁶で示される炭素原子数 1～20 の置換または非置換炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、フェニルなどが挙げられる。これらのアルキル基はアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、フェニル基などで置換されていてもよい。

[0019] 炭素原子数 1～20 の置換または非置換アルコキシ基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキサノキシ基、ヘプタノキシ基、オクタノキシ基、エチルヘキサノキシ基、ノナノキシ基、デカノキシ基、ウンデカノキシ基、ドデカノキシ基、トリデカノキシ基、テトラデカノキシ基、ペンタデカノキシ基、ヘキサデ

カノキシ基、ヘプタデカノキシ基、オクタデカノキシ基、ノナデカノキシ基などが挙げられる。これらのアルコキシ基はアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、フェニル基などで置換されていてもよい。

[0020] 式中、R⁵で示される炭素原子数1～10の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エチルヘキシル、ノニル、デシル、フェニルなどが挙げられる。

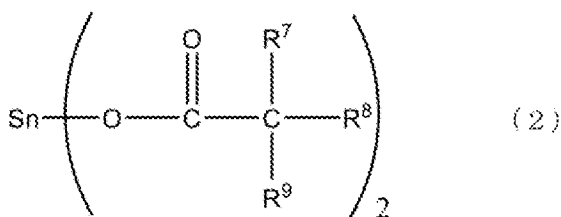
ハロゲンとしては、たとえば、フルオライド、クロロ、ブロモ、ヨードなどが挙げられる。

[0021] 錫化合物(A)の具体例としては、アセチルアセトン-ネオデカン酸錫、アセト酢酸エチル-ネオデカン酸錫、3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫、3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫、ジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン-ネオデカン酸錫、1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫、ビス(アセチルアセトン)錫、ビス(アセト酢酸エチル)錫、ビス(3,5-ヘプタンジオン)錫、ビス(3-クロロアセチルアセトン)錫、ビス(ジピバロイルメタン)錫、ビス(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン)錫、ビス(1-フェニル-1,3-ブタンジオン)錫などが挙げられ、アセチルアセトン-ネオデカン酸錫、アセト酢酸エチル-ネオデカン酸錫が好ましい。これらの錫化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0022] 1-2 錫化合物(B)

本発明に用いる錫化合物(B)は、化学式(2)で表される。

[0023] [化2]



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、相互に同一であっても異なってもよい。)

[0024] 式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 で示される炭素原子数1～10のアルキル基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、3-メチルブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エチルヘキシル、ノニル、デシルなどが挙げられる。この炭素数は、具体的には例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0025] 錫化合物(B)の具体例としては、ジ酢酸錫、ジピバリン酸錫、ビス(2-エチル酪酸)錫、ビス(2-エチルヘキサン酸)錫、ビス(*n*-オクチル酸)錫、ビス(ネオノナン酸)錫、ビス(イソノナン酸)錫、ビス(ネオデカン酸)錫、などが挙げられ、ビス(2-エチルヘキサン酸)錫、ビス(イソノナン酸)錫、ビス(ネオデカン酸)錫が好ましい。これらの錫化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] 1-3 触媒組成物の製造方法

本発明の触媒組成物は、錫化合物(A)および錫化合物(B)を各々製造した後に混合してもよいし、錫化合物(A)および錫化合物(B)を同時に製造してもよい。

錫化合物(A)および(B)は、公知の方法によって製造することができる。たとえば、種々のカルボン酸及び/又は β -ジケトン化合物と塩化第一錫とを、アルカリ化合物の存在下で、溶媒中において30～70℃程度の温度で加熱することによって、製造することができる。市販品も使用でき、たとえば、2-エチルヘキサン酸、イソノナン酸、ネオデカン酸PG、バーサチック10などが挙げられる。

[0027] 2. ポリウレタンフォーム

本発明のポリウレタンフォームの製造方法とは、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物とポリイソシアネートとを、前記触媒組成物の存在下で、

反応及び発泡させることを特徴とする。

[0028] 2-1 ポリオールを含む活性水素含有有機化合物

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

[0029] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン等を開始剤として、これに、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはこれらの混合物を開環付加重合させて得られるもの、あるいはテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

[0030] ポリエステルポリオールとしては、例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の多価塩基カルボン酸と多価アルコールとの縮合反応によって得られるもの、ラクトンの重合体等が挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコー

ル、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール、2, 4, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、ヒドロキノンビス（ヒドロキシエチルエーテル）、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ヒマシ油等が挙げられ、ヤシ油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、綿実油脂肪酸、キリ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸等の高級脂肪酸を酸成分中に配合して、油変性ポリエステルポリオールとしたものも挙げられる。また、ラクトンの重合物は、 ϵ -カプロラクタム、 α -メチル- ϵ -カプロラクタム、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラクタム等を開環重合させたものが挙げられる。

[0031] ポリマーポリオールとしては、例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、トリメチロールプロパンアクリル酸モノエステル等の水酸基を含有する重合性モノマーを単独で、またはこれらと共重合可能なモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリロニトリル、 α -メチルスチレン等とを重合または共重合して得られる化合物等が挙げられる。

[0032] 難燃ポリオールとしては、例えばリン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られるリン含有ポリオール、エピクロロヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られるポリオールやポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールの水素原子がフッ素原子に一部または全部置換されたハロゲン含有ポリオール等が挙げられる。

[0033] ポリアミンとしては、たとえば、脂肪族ポリアミンや芳香族ポリアミンが挙げられる。脂肪族ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ポリエーテルポリアミン等が、芳香族ポリアミンとしては、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、DETA、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン、またそ

これらの混合物、アルベマール社製のエタキュア100（2，4－異性体／2，6－異性体の質量比約80／20）等の混合品、アルベマール社製のエタキュア420（4，4’－メチレンビス（N－sec－ブチルアニリン））、4，4’－メチレンビス（2－エチル－6－メチルアニリン）等が挙げられる。

[0034] これらの活性水素含有有機化合物は、1種単独で、または2種以上を併用して用いることができる。特に、活性水素含有有機化合物はとして、ポリオールとポリアミンの両方を含むことが好ましい。この場合、作業性、硬化性、及び組成物の機械物性が特に良好になる。

[0035] 2－2 ポリイソシアネート

ポリイソシアネートは、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、一般に使用されているものであれば、特に制限される事はないが、例えば、トリメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のアルキレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、シクロペンタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のシクロアルキレン系ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアネートジエチルベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリイソシアネートベンゼン、トリイソシアネートトルエン等のトリイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンテトライソシアネート等のテトライソシアネート、トリレンジイソシアネート二量体および三量体等の重合ポリイソシアネート、およびこれらのポリイソシアネートの過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヒマシ油、トリエタノールアミン等

の低分子活性水素含有有機化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物等が挙げられる。

[0036] 本発明のポリイソシアネートの含有量は、活性水素含有有機化合物100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、5～70質量部が好ましく、20～60質量部がさらに好ましく、30～50質量部がさらに好ましい。この含有量は、具体的には例えば、1、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0037] 2-3 他の成分

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

[0038] 発泡剤としては、水、代替フロン、ジクロロメタンあるいはペンタンなどの炭化水素を、単独または組み合わせて使用できる。発泡剤としては、特に水が好ましい。水の場合は、ポリオールとポリイソシアネートの反応時に炭酸ガスを発生し、その炭酸ガスによって発泡がなされる。発泡剤としての水の量は、ポリオール100質量部に対して1.0～5.0質量部が好ましく、2.0～4.0質量部がさらに好ましい。

[0039] 整泡剤は、ポリウレタンフォーム原料として通常に採用されるものであればよく、例えば、シリコン系化合物、非イオン系界面活性剤等が挙げられる。整泡剤の量は、ポリオール100質量部に対して0.1～4.0質量部が好ましく、0.2～2.0質量部がさらに好ましく、0.3～1.0質量部がさらに好ましい。

[0040] 2-4 製造方法

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

実施例

[0041] 以下に実施例を用いて、具体的に説明するが、これによって本発明の範囲を限定するものではない。

[0042] <製造例1 (アセチルアセトン-ネオデカン酸錫<A1>) >

窒素導入管を取り付けた10mLナス型フラスコに、錫(II)エトキシド1.0g、アセチルアセトン0.48g、ネオデカン酸0.82g、エタノール2mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体のアセチルアセトン-ネオデカン酸錫<A1>を1.86g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、新たにアセチルアセトン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558ppm)を確認した。

[0043] <製造例2 (3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫<A2>) >

窒素導入管を取り付けた10mLナス型フラスコに、錫(II)エトキシド1.0g、3,5-ヘプタンジオン0.61g、ネオデカン酸0.82g、エタノール2mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫<A2>を2.00g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、新たに3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558ppm)を確認した。

[0044] <製造例3 (3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫<A3>) >

窒素導入管を取り付けた10mLナス型フラスコに、錫(II)エトキシド1.0g、3-クロロアセチルアセトン0.64g、ネオデカン酸0.82g、エタノール2mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫<A3>を2.03g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、新たに3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558ppm)を確認した。

[0045] <製造例4 (ジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫<A4>) >

窒素導入管を取り付けた10mLナス型フラスコに、錫(II)エトキシド

1. 0 g、ジピバロイルメタン0.88 g、ネオデカン酸0.82 g、エタノール2 mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体のジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫<A4>を2.27 g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、新たにジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558 ppm)を確認した。

[0046] <製造例5 (1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン-ネオデカン酸錫<A5>) >

窒素導入管を取り付けた10 mLナス型フラスコに、錫(II)エトキシド1.0 g、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン1.07 g、ネオデカン酸0.82 g、エタノール2 mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン-ネオデカン酸錫<A5>を2.46 g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、新たに1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558 ppm)を確認した。

[0047] <製造例6 (1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫<A6>) >

窒素導入管を取り付けた10 mLナス型フラスコに、錫(II)エトキシド1.0 g、1-フェニル-1,3-ブタンジオン0.78 g、ネオデカン酸0.82 g、エタノール2 mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体の1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫<A6>を2.46 g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、新たに1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558 ppm)を確認した。

[0048] <製造例7 (アセト酢酸エチル-ネオデカン酸錫<A7>) >

窒素導入管を取り付けた10 mLナス型フラスコに、錫(II)エトキシド1.0 g、アセト酢酸エチル0.62 g、ネオデカン酸0.82 g、エタノ

ール2 mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、黄色液体のアセト酢酸エチルーネオデカン酸錫<A7>を2.01 g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、新たにアセト酢酸エチルーネオデカン酸錫のピーク(-0.558 ppm)を確認した。

[0049] <製造例8 (アセチルアセトン-ネオデカン酸錫/ビス(ネオデカン酸)錫混合物<AB1>) >

窒素導入管を取り付けた50 mLナス型フラスコに、ビス(ネオデカン酸)錫18.0 g、アセチルアセトン2.0 gを量り込み、内温80°C付近までマグネチックスターラーにて攪拌しながら昇温した。内温80°C到達後2時間攪拌を続け、黄色液体のアセチルアセトン-ネオデカン酸錫/ビス(ネオデカン酸)錫混合物<AB1>を20.00 g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、ビス(ネオデカン酸)錫のピーク(-0.500 ppm)の他に、新たにアセチルアセトン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558 ppm)が出現したことを確認した。

[0050] <製造例9 (アセチルアセトン-ネオデカン酸錫/ビス(ネオデカン酸)錫混合物<AB2>) >

窒素導入管を取り付けた50 mLナス型フラスコに、ビス(ネオデカン酸)錫19.4 g、アセチルアセトン0.6 gを量り込み、内温80°C付近までマグネチックスターラーにて攪拌しながら昇温した。内温80°C到達後2時間攪拌を続け、黄色液体のアセチルアセトン-ネオデカン酸錫/ビス(ネオデカン酸)錫混合物<AB2>を20.00 g得た。この化合物の ^{119}Sn NMR分析にて、ビス(ネオデカン酸)錫のピーク(-0.500 ppm)の他に、新たにアセチルアセトン-ネオデカン酸錫のピーク(-0.558 ppm)が出現したことを確認した。

[0051] <製造例10 (3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫/ビス(ネオデカン酸)錫混合物<AB3>) >

窒素導入管を取り付けた50 mLナス型フラスコに、ビス(ネオデカン酸

) 錫 19.4 g、3,5-ヘプタンジオン 0.6 g を量り込み、内温 80°C 付近までマグネチックスターラーにて攪拌しながら昇温した。内温 80°C 到達後 2 時間攪拌を続け、黄色液体の 3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫/ビス (ネオデカン酸) 錫混合物<AB3>を 20.00 g 得た。この化合物の¹¹⁹Sn NMR 分析にて、ビス (ネオデカン酸) 錫のピーク (-0.500 ppm) の他に、新たに 3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫のピーク (-0.558 ppm) が出現したことを確認した。

[0052] <製造例 11 (3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫/ビス (ネオデカン酸) 錫混合物<AB4>) >

窒素導入管を取り付けた 50 ml ナス型フラスコに、ビス (ネオデカン酸) 錫 19.4 g、3-クロロアセチルアセトン 0.6 g を量り込み、内温 80°C 付近までマグネチックスターラーにて攪拌しながら昇温した。内温 80°C 到達後 2 時間攪拌を続け、黄色液体の 3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫/ビス (ネオデカン酸) 錫混合物<AB4>を 20.00 g 得た。この化合物の¹¹⁹Sn NMR 分析にて、ビス (ネオデカン酸) 錫のピーク (-0.500 ppm) の他に、新たに 3-クロロアセチルアセトン-ネオデカン酸錫のピーク (-0.558 ppm) が出現したことを確認した。

[0053] <製造例 12 (ジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫/ビス (ネオデカン酸) 錫混合物<AB5>) >

窒素導入管を取り付けた 50 ml ナス型フラスコに、ビス (ネオデカン酸) 錫 19.4 g、ジピバロイルメタン 0.6 g を量り込み、内温 80°C 付近までマグネチックスターラーにて攪拌しながら昇温した。内温 80°C 到達後 2 時間攪拌を続け、黄色液体のジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫/ビス (ネオデカン酸) 錫混合物<AB5>を 20.00 g 得た。この化合物の¹¹⁹Sn NMR 分析にて、ビス (ネオデカン酸) 錫のピーク (-0.500 ppm) の他に、新たにジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫のピーク (-0.558 ppm) が出現したことを確認した。

[0054] <製造例 13 (1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫/ビ

ス（ネオデカン酸）錫混合物＜A B 6＞＞

窒素導入管を取り付けた50mlナス型フラスコに、ビス（ネオデカン酸）錫19.4g、1-フェニル-1,3-ブタンジオン0.6gを量り込み、内温80℃付近までマグネチックスターラーにて攪拌しながら昇温した。内温80℃到達後2時間攪拌を続け、黄色液体の1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫/ビス（ネオデカン酸）錫混合物＜A B 6＞を20.00g得た。この化合物の¹¹⁹Sn NMR分析にて、ビス（ネオデカン酸）錫のピーク（-0.500ppm）の他に、新たに1-フェニル-1,3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫のピーク（-0.558ppm）が出現したことを確認した。

[0055] <製造例14（ジ-n-オクタン酸錫＜B1＞）>

窒素導入管を取り付けた10mlナス型フラスコに、錫（II）エトキシド1.0g、n-オクタン酸1.38g、エタノール2mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、淡黄色固体のジ-n-オクタン酸錫＜B1＞を1.94g得た。

[0056] <製造例15（ジ-n-ノナン酸錫＜B2＞）>

窒素導入管を取り付けた10mlナス型フラスコに、錫（II）エトキシド1.0g、n-ノナン酸1.52g、エタノール2mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、淡黄色固体のジ-n-ノナン酸錫＜B2＞を2.07g得た。

[0057] <製造例16（ビス（イソノナン酸）錫＜B3＞）>

窒素導入管を取り付けた10mlナス型フラスコに、錫（II）エトキシド1.0g、イソノナン酸1.52g、エタノール2mLを量り込み、マグネチックスターラーにて溶解するまで攪拌した。減圧濃縮にて溶剤を留去し、淡黄色固体のビス（イソノナン酸）錫＜B3＞を2.07g得た。

[0058] 製造例、比較製造例に示される材料の詳細は、以下の通りである。

錫（II）エトキシド：富士フィルム和光純薬（株）製

アセチルアセトン：富士フィルム和光純薬（株）製

[0061] [表2]

| 表2 | | 実施例 | | | | | | | |
|----|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 触媒 | A1 | 0.02 | | | | | | | |
| | A2 | | 0.02 | | | | | | |
| | A3 | | | 0.02 | | | | | |
| | A4 | | | | 0.02 | | | | |
| | A5 | | | | | 0.02 | | | |
| | A6 | | | | | | 0.02 | | |
| | A7 | | | | | | | 0.02 | |
| | Sn(acac) ₂ | | | | | | | | 0.02 |
| | ビス(ネオデカン酸) 錫 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| 評価 | ライスタイム (sec.) | 171 | 171 | 172 | 171 | 172 | 172 | 172 | 173 |
| | 硬化性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 通気量 (L/min) | 9.7 | 8.5 | 9.5 | 9.9 | 8.4 | 8.8 | 9.8 | 9.3 |
| | 通気性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |

[0062] [表3]

| 表3 | | 実施例 | | | | | |
|----|---------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| 触媒 | AB1 | 0.20 | | | | | |
| | AB2 | | 0.20 | | | | |
| | AB3 | | | 0.20 | | | |
| | AB4 | | | | 0.20 | | |
| | AB5 | | | | | 0.20 | |
| | AB6 | | | | | | 0.20 |
| 評価 | ライスタイム (sec.) | 174 | 171 | 171 | 172 | 170 | 171 |
| | 硬化性 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 通気量 (L/min) | 9.8 | 9.5 | 8.4 | 9.2 | 9.1 | 8.4 |
| | 通気性 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ |

[0063]

[表4]

| 表4 | | 実施例 | | | | | | | |
|----|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 触媒 | A1 | 0.04 | | | | | | | |
| | A2 | | 0.04 | | | | | | |
| | A3 | | | 0.04 | | | | | |
| | A4 | | | | 0.04 | | | | |
| | A5 | | | | | 0.04 | | | |
| | A6 | | | | | | 0.04 | | |
| | A7 | | | | | | | 0.04 | |
| | Sn(acac) ₂ | | | | | | | | 0.04 |
| | ビス (ネオデカン酸) 錫 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| 評価 | ライスタム (sec.) | 171 | 172 | 173 | 172 | 173 | 173 | 172 | 173 |
| | 硬化性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 通気量 (L/min) | 9.8 | 8.6 | 9.6 | 10.0 | 8.5 | 8.9 | 9.9 | 9.4 |
| | 通気性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0064] [表5]

| 表5 | | 比較例 | | | | | |
|----|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 触媒 | ビス (ネオデカン酸) 錫 | 0.20 | | | | | |
| | A1 | | 0.20 | | | | |
| | Sn(acac) ₂ | | | 0.20 | | | |
| | B1 | | | | 0.20 | | |
| | B2 | | | | | 0.20 | |
| | B3 | | | | | | 0.20 |
| 評価 | ライスタム (sec.) | 170 | 360 | 660 | 246 | 232 | 223 |
| | 硬化性 | ◎ | × | × | × | × | × |
| | 通気量 (L/min) | 7.7 | △ | △ | 7.8 | 7.9 | 7.9 |
| | 通気性 | × | △ | △ | × | × | × |

[0065] 表中に示される材料の詳細は、以下の通りである。

ポリオール：水酸基価 56、1 mg KOH/g、ポリプロピレングリコール、官能基数3、重量平均分子量3000、キシダ化学製

整泡剤：VORASURF SH 192 Fluid、東レダウ社製

アミン系触媒：DABCO（東京化成工業（株）製）をジプロピレングリコール（東京化成工業（株）製）で33%に希釈したもの

発泡剤：精製水

Sn(acac)₂：富士フィルム和光純薬（株）製

ビス（ネオデカン酸）錫：ネオスタンU-50（日東化成（株）製）

イソシアネート：トルエンジイソシアネート（TDI）、東京化成工業（株）製

[0066] 2. 評価

<硬化性>

混合溶液にイソシアネートを添加した時点から、フォーム高さが最大に達した時点までの時間をライズタイムとして測定し、得られたライズタイムに基づいて硬化性を以下の基準で評価した。実施例1～8及び17の触媒は、硬化性が○であり、実施例9～16及び18～30の触媒は、硬化性が◎であった。実施例1～8及び17の触媒は、何れも、錫化合物（A）の含有量が、錫化合物（B）に対して50質量%超となっているのに対し、実施例9～16及び18～30の触媒は、何れも、錫化合物（A）の含有量が、錫化合物（B）に対して5～30質量%となっており、硬化性の違いは、錫化合物（B）に対する錫化合物（A）の含有量の違いに起因すると考えられる。

[0067] ◎：173秒以下

○：173秒超～200秒以下

×：200秒超

[0068] <通気性>

通気性は、JIS K6400-7 A法に従って測定した通気量（L/min）に基づいて以下の基準で評価した。表1～表5に示すように、全ての実施例では、通気性が○又は△であるのに対して、全ての比較例は、通気性が×（比較例1、4～6）、または、均一なフォームが得られず測定不可であった（比較例2～3）ので、本発明の実施例の触媒組成物は、通気性に優れた（つまり、通気性要件を満たす）ウレタンフォームを製造可能であるといえる。

[0069] ○：8.5以上

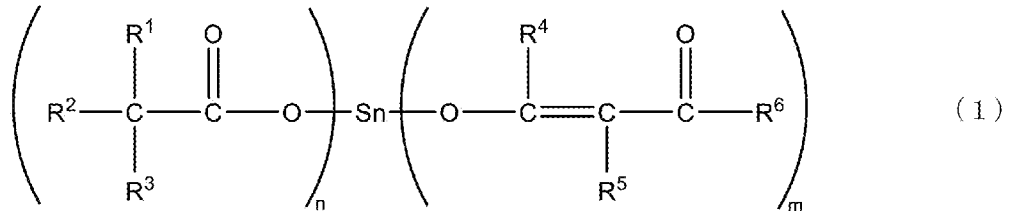
△：8.0以上8.5未満

× : 8. 0 未満

請求の範囲

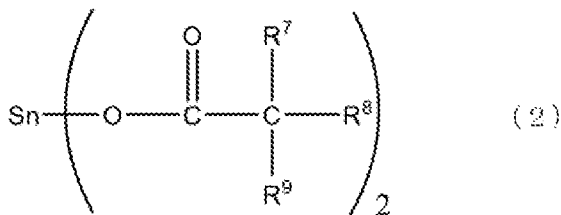
[請求項1] 下記化学式（1）で示される錫化合物（A）及び下記化学式（2）で示される錫化合物（B）を含有するポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物。

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、相互に同一であっても異なってもよい。 R^4 、 R^6 はそれぞれ炭素原子数1～20の置換または非置換炭化水素基、または炭素原子数1～20の置換または非置換アルコキシ基であり、相互に同一であっても異なってもよい。 R^5 は水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基またはハロゲンである。 n および m は整数であり、 $n=0$ もしくは1であり、 $n+m=2$ である。）

[化2]



（式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、相互に同一であっても異なってもよい。）

[請求項2] 請求項1に記載の触媒組成物であって、

前記化学式（1）で表される錫化合物（A）が、アセチルアセトン-ネオデカン酸錫、アセト酢酸エチル-ネオデカン酸錫、3,5-ヘプタンジオン-ネオデカン酸錫、3-クロロアセチルアセトン-ネオ

デカン酸錫、ジピバロイルメタン-ネオデカン酸錫、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン-ネオデカン酸錫、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン-ネオデカン酸錫、ビス(アセチルアセトン)錫、ビス(アセト酢酸エチル)錫、ビス(3, 5-ヘプタンジオン)錫、ビス(3-クロロアセチルアセトン)錫、ビス(ジピバロイルメタン)錫、ビス(1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン)錫、ビス(1-フェニル-1, 3-ブタンジオン)錫、のいずれか1種以上である、触媒組成物。

- [請求項3] 請求項1に記載の触媒組成物であって、
前記化学式(2)で表される錫化合物(B)が、ビス(ネオデカン酸)錫である、触媒組成物。
- [請求項4] 請求項1に記載の触媒組成物であって、
前記錫化合物(A)の含有量は、前記錫化合物(B)に対して1~50質量%である、触媒組成物。
- [請求項5] 請求項1~請求項4の何れか1つに記載の触媒組成物の存在下で、ポリオールを含む活性水素含有有機化合物と、ポリイソシアネートとを反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019254

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| <i>C08G 18/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 101/00</i> (2006.01)n FI: C08G18/24; C08G18/00 F; C08G101:00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G18/24; C08G18/00; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 2020-033502 A (ASAHI YUKIZAI CORP.) 05 March 2020 (2020-03-05) claims, paragraph [0043] | 1-5 |
| A | JP 2020-012027 A (ASAHI YUKIZAI CORP.) 23 January 2020 (2020-01-23) claims, paragraph [0029] | 1-5 |
| A | JP 3-120290 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 May 1991 (1991-05-22) claims, examples | 1-5 |
| A | JP 2011-241348 A (TOSOH CORP.) 01 December 2011 (2011-12-01) claims, examples | 1-5 |
| A | JP 2011-501774 A (BASF SE) 13 January 2011 (2011-01-13) claims, examples | 1-5 |
| <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 01 August 2024 | | Date of mailing of the international search report 13 August 2024 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

| |
|---|
| International application No. PCT/JP2024/019254 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| JP 2020-033502 A | 05 March 2020 | (Family: none) | |
| JP 2020-012027 A | 23 January 2020 | (Family: none) | |
| JP 3-120290 A | 22 May 1991 | US 5075468 A claims, examples EP 421895 A2 | |
| JP 2011-241348 A | 01 December 2011 | (Family: none) | |
| JP 2011-501774 A | 13 January 2011 | US 2010/0234485 A1 claims, examples WO 2009/050115 A1 EP 2203496 A1 KR 10-2010-0091182 A CN 101874050 A | |

| | | |
|--|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 18/24(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 101/00(2006.01)n FI: C08G18/24; C08G18/00 F; C08G101:00 | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G18/24; C08G18/00; 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2020-033502 A (旭有機材株式会社) 05.03.2020 (2020-03-05) 特許請求の範囲, 段落[0043] | 1-5 |
| A | JP 2020-012027 A (旭有機材株式会社) 23.01.2020 (2020-01-23) 特許請求の範囲, 段落[0029] | 1-5 |
| A | JP 3-120290 A (ローヌスーパーラン・シミ) 22.05.1991 (1991-05-22) 特許請求の範囲, 実施例 | 1-5 |
| A | JP 2011-241348 A (東ソー株式会社) 01.12.2011 (2011-12-01) 特許請求の範囲, 実施例 | 1-5 |
| A | JP 2011-501774 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 13.01.2011 (2011-01-13) 特許請求の範囲, 実施例 | 1-5 |
| <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、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “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 01.08.2024 | 国際調査報告の発送日 13.08.2024 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 大塚 龍平 4J 2567 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | |

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/JP2024/019254

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|--|-----|
| JP 2020-033502 A | 05.03.2020 | (ファミリーなし) | |
| JP 2020-012027 A | 23.01.2020 | (ファミリーなし) | |
| JP 3-120290 A | 22.05.1991 | US 5075468 A Claims, Examples EP 421895 A2 | |
| JP 2011-241348 A | 01.12.2011 | (ファミリーなし) | |
| JP 2011-501774 A | 13.01.2011 | US 2010/0234485 A1 Claims, Examples WO 2009/050115 A1 EP 2203496 A1 KR 10-2010-0091182 A CN 101874050 A | |