

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年2月15日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/10924 A1

- (51) 国際特許分類7: C08G 18/42 Kenichi) [JP/JP]. 澤井 実 (SAWAI, Minoru) [JP/JP]. 森 雅弘 (MORI, Masahiro) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05294
- (22) 国際出願日: 2000年8月8日 (08.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願平11/225676 1999年8月9日 (09.08.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹村一成 (TAKE-MURA, Kazunari) [JP/JP]. 宮本健一 (MIYAMOTO,

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: ポリウレタンフォームの製造法

(57) Abstract: A process for producing a polyurethane foam which comprises mixing a polyol solution comprising 100 parts by weight of a polyester polyol, 0.1 to 1.8 parts by weight of water, 0.1 to 5 parts by weight of urea, and a catalyst with a polyisocyanate compound and foaming the mixture. By the production process, a polyurethane foam can be produced which can combine productivity with moldability even when having a low density and is suitable for use in shoe soles.

(57) 要約:

ポリエステルポリオール、該ポリエステルポリオール100重量部に対して水0.1～1.8重量部及び尿素0.1～5重量部、並びに触媒を含むポリオール溶液と、ポリイソシアネート化合物とを混合し、発泡させるポリウレタンフォームの製造法。該製造法によれば、低密度であっても生産性と成形性の両立が可能であり、靴底に好適に使用しうるポリウレタンフォームを製造することができる。



WO 01/10924 A1

明 細 書

ポリウレタンフォームの製造法

技術分野

本発明は、ポリウレタンフォームの製造法に関する。更に詳しくは、靴底等に好適に使用しうるポリウレタンフォームの製造法に関する。

背景技術

ポリウレタンフォームからなる靴底を低価格化及び軽量化させるために、低密度化させると機械的強度が低下する。そこで、ポリウレタンフォームの機械的強度を向上させるために、架橋剤、多官能ポリオール、芳香族ポリオール等の添加が用いられている。また、低密度化に伴って反応初期の強度が低下するため、ソール等の成形体を成形型から脱型するのに要する時間（以下、脱型時間という）が長くなるが、この対応策として触媒の増量が一般に行なわれている。

軽量化によるもう1つの問題点は、ボイド（成形体内部に生じるエア溜り）やエア欠け（複雑な内面形状に液状成形材料及び／又は発泡体が十分に充填されないために生じる表面欠陥）が発生したり、充填不足が生じやすく、成形不良を起こしやすくなることである。これらは、注入液量が少ないために成形型内に液状成形材料が十分に回りきらないことに起因することが多い。特に、形状が複雑なミッドソールを作ろうとする場合や、成形体密度が 0.30 g/cm^3 以下のソールを作ろうとする場合には、この問題が顕著となる。

成形不良を回避するために、一般に触媒量を低減し、初期の反応性を抑える方法が採られている。しかし、この方法には、初期強度の発現が遅れるため、脱型時間が長くなるので生産性が低下するという欠点がある。

従って、従来、生産性と成形性とを両立させることが困難であった。

ところで、低分子量ポリオールと高分子量ポリオールを併用し、ポリオール 100 重量部あたり尿素 1 重量部以上と水 2 重量部以上とを同時に用いて、非可撓性ポリウレタンフォームを製造する方法が知られている（特開昭 61-268716 号公報）。しかしながら、この方法の目的は、通気性を上げることにあり、尿素を用いてポリウレタンフォームの強度及び成形性を向上させる方法が示唆されていないばかりでなく、この方法によって得られるポリウレタンフォームは、柔軟性がなく、脆いものであるので、靴底用には全く適さない。

発明の開示

本発明は、低密度であっても生産性と成形性の両立が可能なポリウレタンフォームの製造法を提供することを目的とする。特に、本発明は靴底用ポリウレタンフォームの製造法を好適に提供することを目的とする。

即ち、本発明の要旨は、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリオール 100 重量部に対して水 0.1～1.8 重量部及び尿素 0.1～5 重量部、並びに触媒を含むポリオール溶液と、ポリイソシアネート化合物とを混合し、発泡させるポリウレタンフォームの製造法に関する。

発明を実施するための最良の形態

ポリエステルポリオールの例としては、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、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール等の多価アルコールと、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、ダイマー酸等の二塩基酸とをそれぞれ単独で又は組合せて縮重合させたポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。これらのポリエステル

ポリオールは、単独で又は混合して用いることができる。

これらのポリエステルポリオールの中では、(a) 無水フタル酸、*o*-フタル酸及びテレフタル酸から選ばれた1種以上のフタル酸成分と脂肪族多価塩基酸とを含有してなる酸成分と、(b) 多価アルコールとを縮重合させることによって得られ、40℃で液状を呈し、かつ60℃における粘度が10000 mPa・s以下であるポリエステルポリオールXが、初期強度等の機械的強度を向上させる観点から好ましい。

ポリエステルポリオールXにおいて、フタル酸成分/脂肪族多価塩基酸(モル比)は、0.05~0.5が好ましく、更に0.05~0.3が好ましく、特に0.05~0.2が好ましい。

脂肪族多価塩基酸の中では、入手が容易であることから、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族二塩基酸が好ましい。

多価アルコールには、得られるポリウレタンフォームの強度を向上させ、ポリウレタンフォームの収縮を防止するために、3官能性成分が含有されていることが好ましい。3官能性成分の代表例としては、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオールが挙げられ、それらは単独で又は混合して用いることができる。3官能成分/多価アルコール(モル比)は、得られるポリウレタンフォームの強度を向上させ、収縮を防止する観点から、0.01~0.3、好ましくは0.02~0.2、より好ましくは0.02~0.1であることが望ましい。また、3官能成分の量は、得られるポリウレタンフォームの強度を向上させ、収縮を防止する観点から、ポリエステルポリオール100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部、より好ましくは2.5~10重量部であることが望ましい。

前記ポリエステルポリオールにおけるポリエステルポリオールXの含有量は、機械的強度に優れたポリウレタンフォームを製造する観点から、5重量%以上で

あることが好ましく、更に前記ポリエステルポリオール₁の液状及び粘度を好適に保つことを考慮すれば、5～95重量%、好ましくは20～90重量%、更に好ましくは40～90重量%であることが望ましい。

ポリエステルポリオールに、触媒、水、尿素及び必要により鎖延長剤等をあらかじめ混合することにより、ポリオール溶液が得られる。

尿素の量は、成形性及び強度向上の観点から、ポリエステルポリオール100重量部に対して0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部である。

ポリオール溶液を調製する際の尿素の添加方法には特に限定がない。例えば、あらかじめ水や鎖延長剤に尿素を溶解させてもよく、直接ポリエステルポリオールに添加してもよい。

ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2個以上有する芳香族系、脂環族系又は脂肪族系のポリイソシアネート、それらの混合物、それらを変性して得られる変性ポリイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、トリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；水添メチレンジフェニルジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族系ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート；それらの混合物；それらの変性体等が挙げられる。変性体としては、例えば、ポリオールとの反応生成物であるプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体等が挙げられる。これらの中では、芳香族系ポリイソシアネート及びその変性体が好ましい。

ポリオール溶液とポリイソシアネート化合物との混合割合は、種々に変更することができるが、混合効率を考慮して、通常、ポリオール溶液／ポリイソシアネート化合物（重量比）は、0.6～1.4が好ましく、0.8～1.2がより好

ましい。

触媒としては、成形性を良好にし、かつ生産性を向上させる観点から、3級アミンが好ましい。その例としては、1, 4-ジアザビシクロ-(2, 2, 2)-オクタン]、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ビス(ジメチルアミノアルキル)ピペラジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルベンジルアミン、ビス(N, N-ジエチルアミノエチル)アジペート、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N-ジメチル- β -フェニルエチルアミン、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

3級アミン以外の触媒として、ジブチルチンジラウレート、オレイン酸第1錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン鉛等の有機金属化合物を用いることもできる。

触媒の量は、成形性及び生産性の観点から、ポリエステルポリオール100重量部に対して0.1~4重量部が好ましく、1~2重量部がより好ましい。

水は、発泡剤として用いられる。水の量は、十分な低密度化を図り、かつフォームの収縮やスキンの剝離を防止する観点から、ポリエステルポリオール100重量部に対して0.1~1.8重量部、好ましくは0.3~1.6重量部、より好ましくは0.8~1.6重量部である。

なお、水と、炭化水素、クロロフルオロカーボン、水素化フルオロカーボン等との混合物を使用することもできるが、地球のオゾン層破壊の問題を回避する観点から、水を単独で使用する事が好ましい。

鎖延長剤としては、低分子量で分子内に2個以上の活性水素を持つ化合物、例

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、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール等の多価アルコール；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族多価アミン；芳香族多価アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、特に20℃において液体であるものが好ましく、エチレングリコールが特に好ましい。

また、添加剤として、シリコーン系整泡剤、顔料、酸化防止剤、黄変防止剤等を用いることができる。

ポリウレタンフォームを製造する方法としては、例えば、ポリエステルポリオールに、触媒、水、尿素、必要に応じて、鎖延長剤、その他の添加剤等をあらかじめ混合、攪拌したポリオール溶液と、ポリイソシアネート化合物とを成形機により、混合、攪拌し、成形型内に注入し、発泡させる方法等が挙げられる。より具体的には、例えば、前記ポリオール溶液をタンク等を用いて、混合、攪拌し、通常、40℃程度に調温した後、自動混合注入型発泡機、自動混合型射出発泡機等の発泡機を用いてポリイソシアネート化合物と反応、発泡させる方法等が挙げられる。

本発明のポリウレタンフォームの成形体密度は、強度確保及び軽量化の観点から、0.15～0.45 g/cm³ が好ましく、より好ましくは0.20～0.30 g/cm³ である。

実施例

以下において「部」とあるのは、いずれも「重量部」を意味する。

実施例1～9及び比較例1～5

ポリエステルポリオールとしては、花王（株）製のエディフォームE-601、E-605、E-540（以上、商品名）、アジピン酸100部、テレフタル酸12.6部、エチレングリコール51.1部を用いて常法のエステル化反応により得た、数平均分子量が2147のポリエステルポリオール（以下、ポリエステルポリオールAという）、並びにアジピン酸100部、フタル酸27.6部及びエチレングリコール60.9部を用いて常法のエステル化反応により得た、数平均分子量が1700のポリエステルポリオール（以下、ポリエステルポリオールBという）を表1に示す割合で用いた。

また、ポリエステルポリオール100重量部に対して、表1に示す化合物を表1に示す割合で加え、ハンドミキサー〔日立工機（株）製、商品名：UM-15〕を用いて均一化し、ポリオール溶液を調製した。

触媒として花王（株）製のエディフォームAS-651-60C（商品名）、整泡剤として花王（株）製のエディフォームAS-11S（商品名）、顔料として日本ピグメント（株）製のNV-9-953（商品名）ポリイソシアネート化合物として花王（株）製のエディフォームB-3321（商品名）を用いた。

ポアリング型の低圧発泡機の一方向のタンク内に前記ポリオール溶液を入れ、その液温を40℃に調節し、他方のタンク内にポリイソシアネート化合物を入れ、同様に液温を35℃にした。

前記発泡機を用いてポリオール溶液とポリイソシアネート化合物とを混合攪拌し（この状態のものを以下「原料」という）、成形型内に注入し、発泡させ、ポリウレタンフォームを得た。

ポリオール溶液とポリイソシアネート化合物との配合割合は、発泡反応でのフリーフォーム状態に鑑みて決定した。

〔（実際に使用されたイソシアネート量）／（化学量論的にポリオールと当量とされるイソシアネート量）〕×100で表されるイソシアネートインデックスを表1に示す。

ポリウレタンフォームのフォーム物性及び成形性を以下の方法に従って調べた。その結果を表1に示す。

A. フォーム物性

〔成形体密度〕

試験用金型（100mm×300mm×10mmの物性測定用金型、材質：鉄）を用意し、その温度を60℃±1℃に調整した。そこへ原料を注入し、成形されたポリウレタンフォームの重量を体積300cm³で除して測定した。

〔硬度〕

Asker C硬度計にて測定した。

〔初期引張強度及び初期伸び〕

原料を60℃±1℃の前記金型内へ注入した後、3.5分間経過後に脱型した。所定のダンベルでサンプルを打ち抜いて原料注入後から積算して5分間経過後に初期引張強度及び初期伸びをJIS K-6301に準じて測定した。

〔引裂強度及び伸び〕

JIS K-6301に準じた。

B. 成形性

〔エア欠け及びボイド〕

試験用金型（側面意匠として深さ約3mmの波状の意匠を有し、長さ300mm、最大幅100mm、最小幅60mm、踵部の高さ40mmのミッドソールに対応した内面形状を有する成形用金型、材質：鉄）を用意し、その内面に離型剤〔花王（株）製、商品名：プラパワー2060〕を噴霧し、ウエスで拭き取った後、型温度を60±2℃に調整した。そこへ踵から爪先に向かって直線的に原料を注入し、5分間経過後に脱型し、ポリウレタンフォーム成形体を得た。これを10個作り、成形体の側面意匠におけるエア欠け及び成形体内部にボイドがあるかどうかを観察し、その平均を以下の判定基準に基づいて判断した。

（判定基準）

○：エア欠け又はボイドの発生が2個以下

△：エア欠け又はボイドの発生が3～5個（実用上問題なし）

×：エア欠け又はボイドの発生が6～10個

〔脱型性〕

試験用金型（長さ280mm、最大幅100mm、最小幅70mm、踵部の高さ35mmのミッドソールに対応した内面形状を有する成形用金型、材質：アルミニウム）を60℃に加熱した後、所定の成形体密度（ 0.25 g/cm^3 ）となるように、原料を試験用金型内に注入し、該金型を密閉した。5分間経過後、型開きし、得られた成形体を脱型した。脱型の際には、成形体の長手方向の一端を手でつかみ、一気に引き出した。

得られた成形体の長手方向の側面部で土踏まず付近上部の外観を観察し、以下の判定基準に基づいて判断した。

（判定基準）

○：外観に異常がない場合

△：微小な割れ目が観察されるが、実用上、問題がない場合

×：明らかな裂け目が観察される場合

表 1

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリオールの	イソホラム E-601	45	45	90	45	45	70	90	45	45	45	45	45	45
	イソホラム E-605	45	45	0	45	45	0	0	45	45	45	45	45	45
ポリオールの	イソホラム E-540	10	10	10	0	0	0	5	10	10	10	10	10	10
ポリオールの	ポリイソホラム A	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリオールの	ポリイソホラム B	0	0	0	0	10	30	5	0	0	0	0	0	0
溶液	エポキシ	10.0	10.5	10.5	10.5	10.5	9.5	11	11.0	9.0	9.0	13.0	10.5	10.5
	触媒	1.20	1.15	1.25	1.15	1.15	1.15	1.20	1.15	1.30	1.15	0.75	1.15	1.15
重量部	水	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.0	0
	顔料	2.0	2.0	2.0	2	2.0	2.0	2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
部	整泡剤	1.0	1.0	1.0	1	1.0	1.0	1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	尿素	0.5	1.0	1.0	1	1.0	1.0	1	2.0	0	0	5.5	1.0	1.0
ポリイソホラム化合物	125	128	128	133	128	129	124	137	133	114	114	147	144	99
イソホラムイソホラム	102	104	104	104	104	104	104	104	105	100	100	108	108	108
物性	成形密度 (g/cm ³)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-	-
	硬度 (Asker C)	57	57	57	57	58	58	59	58	58	57	60	-	-
	初期引張強度 (MPa)	0.74	0.83	1.17	1.00	0.92	0.90	1.00	1.10	1.05	0.67	0.30	-	-
	初期伸び (%)	260	280	320	290	270	270	260	310	300	280	150	-	-
	引張強度 (MPa)	2.45	2.65	2.91	2.70	2.79	2.76	2.80	2.88	2.82	2.35	2.20	-	-
成形性	伸び (%)	340	350	350	350	340	320	320	350	330	330	220	-	-
	エア欠け	△	○	△	○	○	○	○	○	×	○	○	-	-
脱型性 (5分)	ポイド	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	-	-
	脱型性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	-	-

表 1 に示された結果から、実施例 1～9 で得られたポリウレタンフォームは、比較例 1 で得られたものと比べて、成形性に優れ、初期引張強度も高く、脱型時間の短縮が図られるので、生産性に優れ、引張強度も大幅に改善されていることがわかる。

なお、実施例 3 においては、原料注入から 3.5 分間経過時にでも脱型することができた。

比較例 2 は、成形性を良くするために触媒量を少なくした例であるが、この例では尿素が添加されていないので、初期引張強度の発現が不十分であるため、所定の時間での脱型が不可能であることがわかる。

また、比較例 3 では、必要以上の尿素が添加されているので、それが異物として働く結果、強度が低下していることがわかる。

比較例 4 では、必要量以上の水が添加されているので、スキン剥離が発生し、フォーム物性を調べることができなかった。また、比較例 5 では、水が全く添加されていないので、フォームが著しく収縮し、フォーム物性を調べるができなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、低密度にあっても生産性と成形性の両立が可能なポリウレタンフォームの製造法が提供される。

請求の範囲

1. ポリエステルポリオール、該ポリエステルポリオール100重量部に対して水0.1～1.8重量部及び尿素0.1～5重量部、並びに触媒を含むポリオール溶液と、ポリイソシアネート化合物とを混合し、発泡させるポリウレタンフォームの製造法。
2. ポリウレタンフォームの成形体密度が0.15～0.45 g/cm³である請求項1記載のポリウレタンフォームの製造法。
3. ポリエステルポリオールが、
 - (a) 無水フタル酸、*o*-フタル酸及びテレフタル酸から選ばれた1種以上のフタル酸成分と、脂肪族多価塩基酸とを含有してなる酸成分と、
 - (b) 多価アルコールとを縮重合させてなり、40℃で液状を呈し、かつ60℃における粘度が10000 mPa・s以下であるポリエステルポリオールXを5重量%以上含有する請求項1記載のポリウレタンフォームの製造法。
4. ポリエステルポリオールにおけるポリエステルポリオールXの含有量が5～95重量%である請求項1記載のポリウレタンフォームの製造法。
5. ポリエステルポリオールが、二塩基酸と、3官能性成分を含有する多価アルコールとからなる請求項1記載のポリウレタンフォームの製造法。
6. 3官能性成分/多価アルコール(モル比)が0.01～0.3である請求項5記載のポリウレタンフォームの製造法。

7. 3官能性成分の量がポリエステルポリオール100重量部に対して0.1～20重量部である請求項5記載のポリウレタンフォームの製造法。

8. ポリエステルポリオール100重量部に対する水の量が0.8～1.6重量部である請求項1記載のポリウレタンフォームの製造法。

9. ポリエステルポリオール100重量部に対する尿素の量が0.5～2重量部である請求項1記載のポリウレタンフォームの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G18/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G18/42		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
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.
A	EP, 877942, A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 11 November, 1998 (11.11.98), Claims & JP, 10-324728, A & CN, 1201801, A & KR, 98086707, A & KR, 98086709, A	1-9
A	JP, 11-263821, A (Air Products and Chemicals Incorporated), 28 September, 1999 (28.09.99), Claims & EP, 930324, A1 & CN, 1229810, A & KR, 99067825, A	1-9
A	JP, 6-322063, A (Bayer Aktiengesellschaft), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. No. 0011 & EP, 617067, A1	1-9
A	JP, 2-261818, A (Bayer Aktiengesellschaft), 24 October, 1990 (24.10.90), Claims & EP, 380993, A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&" 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 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 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 06 November, 2000 (06.11.00)		Date of mailing of the international search report 14 November, 2000 (14.11.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05294

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, 61-85431, A (Bayer Aktiengesellschaft), 01 May, 1986 (01.05.86), Claims & EP, 176013, A1	1-9
A	JP, 52-92300, A (Berol Kemi AB), 03 August, 1977 (03.08.77), Claims & BE, 849709, A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/42

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

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
A	EP, 877942, A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) (11. 11. 98) Claims & JP, 10-324728, A&CN, 1201801, A &KR, 98086707, A&KR, 98086709, A	1-9
A	JP, 11-263821, A (エア- プロダクツ. アンド. ケミカルス. インコーポレーテッド) 28. 9月. 1999 (2 8. 09. 99) 特許請求の範囲 & EP, 930324, A1&CN, 1229810, A &KR, 99067825, A	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 06. 11. 00

国際調査報告の発送日 14.11.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
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) 佐藤 健史 印
4 J 8933
電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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 請求の範囲の番号
A	JP, 6-322063, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 22. 11月. 1994 (22. 11. 94) 特許請求の範囲、段落0011 &EP, 617067, A1	1-9
A	JP, 2-261818, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 24. 10月. 1990 (24. 10. 90) 特許請求の範囲 &EP, 380993, A1	1-9
A	JP, 61-85431, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1. 5月. 1986 (01. 05. 86) 特許請求の範囲 &EP, 176013, A1	1-9
A	JP, 52-92300, A (ベロール・チェミー・アーベール) 3. 8月. 1977 (03. 08. 77) 特許請求の範囲 &BE, 849709, A	1-9