

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/108785 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/00, C08J 7/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005577

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 19 日 (19.04.2004)

(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2003-158604 2003 年 6 月 3 日 (03.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ニッタ株式会社 (NITTA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西田 幸次 (NISHIDA, Kouji) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄京都大学化学研究所内 Kyoto (JP). 金谷 利治 (KANEYA, Toshiharu) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄京都大学化学研究所内 Kyoto (JP). 杉本 岳彦 (SUGIMOTO, Takehiko) [JP/JP]; 〒6310801 奈良県奈良市左京 6 丁目 5 番 6 号ニッタ株式会社ならやま研究所内 Nara (JP). 季 薇 (KI, Ra) [CN/JP]; 〒6310801 奈良県奈良市左京 6 丁目 5 番 6 号ニッタ株式会社ならやま研究所内 Nara (JP). 笠崎 敏明 (KASAZAKI,

Toshiaki) [JP/JP]; 〒6310801 奈良県奈良市左京 6 丁目 5 番 6 号ニッタ株式会社ならやま研究所内 Nara (JP).

(74) 代理人: 深井 敏和 (FUKAI, Toshikazu); 〒5400036 大阪府大阪市中央区船越町 1 丁目 3 番 4 号ツリーモント宝永ビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

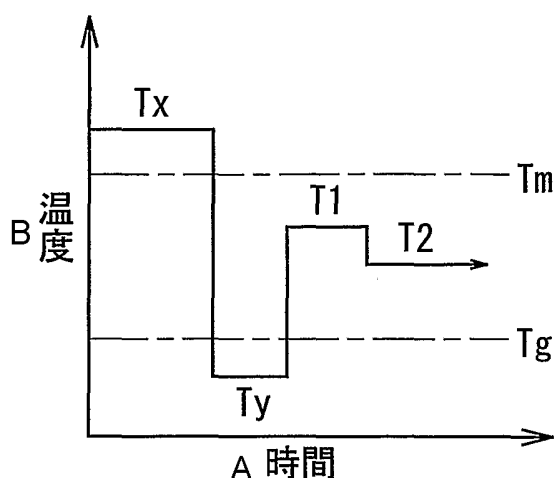
添付公開書類:

— 国際調査報告書

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。

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYURETHANE FORMED ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリウレタン成形品およびその製造方法



A...TIME

B...TEMPERATURE

(57) Abstract: A thermoplastic polyurethane formed article, which is produced by melting and forming a thermoplastic polyurethane, followed by solidifying by cooling, to prepare a formed article precursor, and then heating the precursor to a temperature T1 which is not higher than the temperature Tm to start flowing and not lower than the glass transition temperature Tg (specifically, 180 to 190°C) and subsequently cooling rapidly to a temperature T2 (provided that Tm > T1 > T2 > Tg, specifically 160 to 165°C, and exhibits, in the dynamic viscoelasticity measurement, a difference between the temperature at which LogE' is 4.5 MPa and the peak temperature for tan δ of 190 to 225°C.

(57) 要約: 本発明の熱可塑性ポリウレタン成形品は、溶融成形し、冷却固化後、流動開始温度 Tm 以下でガラス転移点 Tg 以上の温度 T1 (具体的には 180 ~ 190°C) に加熱し、ついで温度 T2 (但し、Tm > T1 > T2 > Tg、具体的には 160 ~ 165°C) に素早く温度降下させて得られるものであって、動的粘弾性測定において、LogE' が 4.5 MPa になる温度と、tan δ のピーク温度との差が 190 ~ 225°C であ

明 細 書

熱可塑性ポリウレタン成形品およびその製造方法

[技術分野]

- 5 本発明は、熱的性質が向上した熱可塑性ポリウレタン成形品およびその製造方法に関する。

[背景技術]

- 熱可塑性ポリウレタンは、優れた機械的性質（強度、耐摩耗性など）を有していることから、ベルト、チューブ、フィルム、シートなどの様々な工業製品に利用されている。かかる熱可塑性ポリウレタンは、一般に原料としてポリオール、ジイソシアネートおよび鎖延長剤としての低分子ジオールを用いて製造され、ジイソシアネートと低分子ジオールとから形成されるハードセグメントと、ポリオールとジイソシアネート単位とから形成されるソフトセグメントという2つのセグメントにより高強度で柔軟なエラストマーを与える。
- 10
- 15

しかしながら、熱可塑性ポリウレタンは他の熱可塑性樹脂に比べて熱的性質で劣っているために、使用できる分野や用途が制限を受けるという問題がある。さらに、熱可塑性ポリウレタンは低温特性においても用途によっては充分ではなかった。

- 20 このような熱的性質を改善するために、熱可塑性ポリウレタンを成形後、所定の熱雰囲気下で長時間放置する、いわゆるエージングを行うことが知られている。しかしながら、このようなエージングを行うには、例えば80℃以上で16時間以上もの長時間を要するため、生産効率が悪いという問題がある。

- このため、熱可塑性ポリウレタンのハードセグメントまたはソフトセグメントの分子構造を変えて、耐熱性等の熱的性質を改善する試みが種々なされている（例えば特開平7-113004号公報）。しかし、この方法は、熱可塑性ポリウレ
- 25

タンの分子構造自体を改変するため、他の諸物性に悪影響を及ぼすおそれがある。このため、分子構造を変えることなく、熱可塑性ポリウレタンの熱的性質を改善することが望まれていた。

従って、本発明の目的は、分子構造を変えることなく、高効率で熱的性質を改善することができる熱可塑性ポリウレタン成形品およびその製造方法を提供することである。

[発明の開示]

本発明者らは、熱可塑性ポリウレタン成形品が有するハードセグメントとソフトセグメントとからなる高次構造または相構造を制御できれば上記課題を解決することができると考え、鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性ポリウレタンを溶融成形して冷却固化した成形品を、流動開始温度 T_m 以下でガラス転移点 T_g 以上の温度 T_1 に加熱し、ついで温度 T_2 （但し、 $T_m > T_1 > T_2 > T_g$ ）に素早く温度降下させ該温度 T_2 で所定時間保持する場合には、前記したハードセグメントとソフトセグメントとからなる高次構造または相構造を制御することができ、短時間で効率よく上記成形品の熱的性質を向上させることができるという新たな事実を見出した。本発明において、このような構造制御は、動的粘弾性測定において、 $\log E'$ が4.5 MPaになる温度と、 $\tan \delta$ のピーク温度との差が190～225℃に広がるという事実によって特徴づけられる。

すなわち、本発明の熱可塑性ポリウレタン成形品は、溶融成形し、冷却固化後、流動開始温度 T_m 以下でガラス転移点 T_g 以上の温度 T_1 に加熱し、ついで温度 T_2 （但し、 $T_m > T_1 > T_2 > T_g$ ）に素早く温度降下させて得られるものであって、動的粘弾性測定において、 $\log E'$ が4.5 MPaになる温度と、 $\tan \delta$ のピーク温度との差が190～225℃であることを特徴とする。ここで、流動開始温度とは、温度を上げていったとき、樹脂が流動を開始する温度をいう。

また、本発明にかかる熱可塑性ポリウレタン成形品の製造方法は、熱可塑性ポ

- リウレタンを溶融成形した後、冷却固化し、さらに180～190℃の温度T₁に加熱し、ついで160～165℃の温度T₂に素早く温度降下させ該温度T₂で少なくとも熱可塑性ポリウレタンの相分離が生じる時間が経過するまで保持することを特徴とする。このように上記成形品を特定温度で熱処理することにより、
- 5 ハードセグメントとソフトセグメントとが相分離した構造が発生し、熱的性質が向上した熱可塑性ポリウレタン樹脂成形品が得られる。

[図面の簡単な説明]

図1は本発明の温度制御条件を示すグラフである。

- 10 図2は実施例1の試料No.12の光学顕微鏡写真である。

図3は比較例1の光学顕微鏡写真である。

図4は実施例1の試料No.12についての広角X線（WAXD）の測定結果を示すグラフである。

- 15 図5は実施例1の試料No.12についての動的粘弾性（DMS）の測定結果を示すグラフである。

図6は比較例1についての動的粘弾性（DMS）の測定結果を示すグラフである。

図7は実施例2の光学顕微鏡写真である。

図8は比較例2の光学顕微鏡写真である。

図9は実施例2についての動的粘弾性（DMS）の測定結果を示すグラフである。

- 20 図10は比較例2についての動的粘弾性（DMS）の測定結果を示すグラフである。

[発明を実施するための最良の形態]

- 本発明で使用される熱可塑性ポリウレタンは、分子量500～4000のポリオール、分子量500以下の低分子量ジオールおよびジイソシアネートの付加重合体である。ポリオールとしては、例えばポリオキシアルキレンポリオール（PPG）、ポリエーテルポリオール変性体、ポリテトラメチレンエーテルグリコー
- 25

ル（P TMG）などのポリエーテルポリオール；縮合系ポリエステルポリオール（例えばアジペート系ポリオール）、ラクトン系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のポリエステルポリオール；さらにアクリルポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ケン化EVA、
5 難燃化ポリオール（含リンポリオール、含ハロゲンポリオール）などが挙げられる。

ジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート（TDI）、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフチレンジイソシアネート（NDI）などの芳香族系ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI）、イソ
10 ホロンジイソシアネート（IPDI）などの脂肪族系ジイソシアネートなどが挙げられる。

前記低分子量ジオールは鎖延長剤として使用されるものであり、例えば1,4-ブタンジオール、ビス（ヒドロキシエチル）ヒドロキノンなどが挙げられる。

15 本発明においては、従来から熱可塑性エラストマーとして様々な用途に使用されている汎用熱可塑性ポリウレタンを使用するのが好適であり、具体例としては例えば4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから形成されたハードセグメントと、ポリオールから形成されたソフトセグメントとからなる熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。この熱可塑性ポリウレタンの重量平均分子量は10万～
20 100万程度、数平均分子量は2万～10万程度であればよい。

本発明の熱可塑性ポリウレタン成形品は、動的粘弾性測定において、 $\log E'$ が4.5MPaになる温度と、 $\tan \delta$ のピーク温度との差が、190～225℃、好ましくは205～220℃であり、通常の熱可塑性ポリウレタンに比して差が拡大している。これは、上記のように熱可塑性ポリウレタンの有するハードセグ
25 メントとソフトセグメントとからなる高次構造または相構造が変化したことを示しており、具体的には、後述する実施例に記載のように相分離構造が発生してい

ることを示している。これにより成形品の熱的性質が向上する。

このような相分離構造を発生させるためには、図 1 に示すように、熱可塑性ポリウレタンを流動開始温度 T_m 以上の温度 T_x で溶融成形した後、成形品を温度 T_y に冷却し固化させた後、流動開始温度 T_m 以下でガラス転移点 T_g 以上の温度 T_1 に加熱し、ついでガラス転移点 T_g 以上の温度 T_2 に素早く温度降下させ、温度 T_2 で相分離構造が生じる時間が経過するまで保持する。流動開始温度は、フローテスターを用いて樹脂に一定荷重（通常 10 kg）の荷重を掛けて、温度を上昇させていったとき、ノズル（通常直径 1 mm × 長さ 1 mm）から樹脂が流出を開始する温度を測定することによって求められる。

10 前記温度 T_x は、流動開始温度 T_m 以上で熱可塑性ポリウレタンを溶融成形できる温度であればよく、通常 200 ~ 240 °C である。溶融成形手段は特に制限されず、溶融押出成形、射出成形、カレンダー加工、溶融紡糸などがあげられる。また、成形品の形状や大きさも特に制限されない。

15 温度 T_x から温度 T_y への冷却は、成形品を固化させるために行われる。従って、温度 T_y は、通常、室温付近であればよく、例えば 0 ~ 35 °C の範囲があげられる。また、温度 T_x から温度 T_y への冷却速度も特に制限されず、室温下で放冷してもよい。該温度 T_y での保持時間も、成形品を固化させるのに十分な時間であればよい。

20 前記温度 T_1 は 180 ~ 190 °C の範囲である。温度 T_1 がこの範囲を外れると、成形品の高次構造を制御できなくなるおそれがある。前記温度 T_1 での保持時間は 5 ~ 90 秒、好ましくは 10 ~ 60 秒であるのがよい。

一方、前記温度 T_2 は 160 ~ 165 °C の範囲である。温度 T_2 がこの範囲を外れると、成形品の高次構造を制御できなくなるおそれがある。温度 T_2 での保持時間は、少なくとも相分離構造が生じる時間が経過するまでであり、通常は 30 秒以上、好ましくは 1 分以上であればよい。温度 T_2 での保持時間の上限は特に制限されないが、60 分以下とするのが適当である。

本発明では、前記温度 T_1 から素早く温度降下させて温度 T_2 にするのが重要であり、素早く温度降下させない場合には、成形品の高次構造を制御できなくなるおそれがある。温度 T_2 で所定時間保持した後は室温まで徐冷してもよく、急冷してもよい。ここで、温度 T_1 から温度 T_2 への温度降下は、約 $50 \sim 100$
5 $0^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度であるのが好ましい。

上記のように温度 T_1 から温度 T_2 へ素早く温度降下させるためには、例えばそれぞれの温度に設定されたオーブンを用意し、成形品を温度 T_1 のオーブンで熱処理後、該オーブンから取り出し、直ちに温度 T_2 のオーブンに投入するようにすればよい。また、オーブンに代えて、ヒータ（例えば熱板など）を使用し、
10 これを成形品に接触させて加熱するようにしてもよい。あるいは、温度 T_1 および T_2 に設定された2つの加熱炉を、必要なら熱遮断ギャップ（空隙）を介して連続的に配置し、これらの加熱炉内を成形品が順に通過するようにしてもよい。

かくして得られる本発明の熱可塑性ポリウレタン成形品は、動的粘弾性測定において、 $\tan \delta$ のピーク温度（すなわち T_g ）が、通常の熱可塑性ポリウレタンを
15 加熱溶融し冷却固化したものに比べて低下して $-20 \sim 10^\circ\text{C}$ となる。一方、前記 $\log E'$ が 4.5 MPa になる温度は、通常の熱可塑性ポリウレタンを加熱溶融し冷却したものに比べて上昇し $190 \sim 210^\circ\text{C}$ となる。その結果、前記したように、 $\log E'$ が 4.5 MPa になる温度と、 $\tan \delta$ のピーク温度との差が、
 $190 \sim 225^\circ\text{C}$ となる。

20 かかる本発明の熱可塑性ポリウレタン成形品は、耐熱性および耐寒性が向上するので、例えばベルト、チューブ、ホースの構成部材などの各種用途に好適に利用可能である。

[実施例]

25 以下、実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

熱可塑性ポリウレタンとして、日本ポリウレタン社製の「ミラクトラン E 3 9 4」（流動開始温度 T_m : 約 1 9 0 °C、ガラス転移点 : 約 0 °C）を使用した。このポリウレタンは、ハードセグメントに MDI を、ソフトセグメントに PTMG を使用し、鎖延長剤に 1, 4 - ブタンジオールを使用したものである。

この熱可塑性ポリウレタンを金型に入れ、2 4 0 °C に加熱して熔融成形した後、室温付近に冷却し固化させ、シート状の成形品を得た。しかるのち、表 1 に示す温度 T_1 に設定された一対のヒータ（熱板）にて成形品を挟持し、この状態で 1 0 秒間保持し、ついで成形品を取り出し、素早く表 1 に示す温度 T_2 に設定された一対のヒータ（熱板）にて成形品を挟持した。そして、温度 T_2 での加熱工程において、光学顕微鏡（× 5 0 倍）にて相分離構造の発生する時間を調べた。その結果を表 1 に併せて示す。

ここで「相分離構造発生」とは、図 2 の光学顕微鏡写真に示すように、ハードセグメントとソフトセグメントとが相分離した構造が発生したことをいう。表 1 の「相分離構造発生」に記載の時間は、相分離構造発生までに要した温度 T_2 での保持時間を示している。また、「なし」とは温度 T_2 において時間経過にかかわらず相分離構造が発生しなかったことを示している。

20

25

表 1

試料No.	温度T1	温度T2	相分離構造発生
1	170°C	155°C	なし
2	170°C	160°C	〃
3	170°C	165°C	〃
4	175°C	155°C	〃
5	175°C	160°C	〃
6	175°C	165°C	〃
7	180°C	155°C	〃
8	180°C	160°C	3分
9	180°C	165°C	3分
10	180°C	170°C	なし
11	185°C	155°C	〃
12	185°C	160°C	1分
13	185°C	165°C	3分
14	185°C	170°C	なし
15	190°C	155°C	〃
16	190°C	160°C	3分
17	190°C	165°C	3分
18	190°C	170°C	なし

図 2 は試料No. 1 2 の温度処理後の光学顕微鏡写真を示している。図 2 から、試料No. 1 2 ではハードセグメントとソフトセグメントとがマイクロ相分離した構造が出現していることがわかる。

表 1 から明らかなように、温度T 1 が 1 8 0 ～ 1 9 0 °C、温度T 2 が 1 6 0 ～ 1 6 5 °C の組み合わせにおいて、マイクロ相分離構造が発生しており、特に温度T 1 が 1 8 5 °C、温度T 2 が 1 6 0 °C のとき（試料No. 1 2 ）、わずか 1 分で相分離構造が発生した。ここで、温度T 1 から温度T 2 への冷却速度を熱伝対で測定したところ、6 1 . 2 °C / 分であった。

比較例 1

実施例 1 で用いたのと同じ「E 3 9 4」を 2 4 0℃で溶融成形後、室温付近に冷却した。このものの光学顕微鏡写真を図 3 に示す。図 3 から、比較例 1 では、ハードセグメントとソフトセグメントとが規則化することなく部分混合していることがわかる。なお、実施例の表 1 で「相分離構造発生」がなしと判断したものは、図 3 とほぼ同じパターンを有するものである。

(広角X線 (WAXD) 測定)

実施例 1 の試料No. 1 2 および比較例 1 で得た各ポリウレタンを広角X線測定した。測定は (株) リガク製の「RNT - 2000」を用いて測定範囲 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ 、測定レート 0.2° の条件で行った。測定結果を図 4 に示す。図 4 から、試料No. 1 2 では結晶化度が高くなっていることがわかる。

(動的粘弾性 (DMS) 測定)

実施例 1 の試料No. 1 2 および比較例 1 で得た各ポリウレタンの動的粘弾性を測定した。測定条件は以下の通りである。

測定装置：S I I 社製の「DMS 6 1 0 0」

15 温度条件： $-100^\circ\text{C} \sim +250^\circ\text{C}$

昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{分}$

測定周波数：1 H z

サンプルサイズ：幅5mm×長さ20mm

実施例 1 の試料No. 1 2 および比較例 1 についての測定結果をそれぞれ図 5 および図 6 に示す。図 5 および図 6 から明らかなように、試料No. 1 2 は比較例 1 に比べて $\text{Log } E'$ の落ち込み温度の上昇および $\tan \delta$ のピーク温度の低下が観測された。これは、ポリウレタン樹脂の耐熱性および耐寒性が向上していることを示している。

このように実施例 1 のNo. 1 2 では、 $\tan \delta$ のピーク温度 (すなわち T_g) の低下、および $\text{Log } E'$ の落ち込み温度の上昇をひき起こしていた。相分離構造の発生した実施例 1 の他の試料についても、同様に $\tan \delta$ のピーク温度の低下、および $\text{Log } E'$

の落ち込み温度の上昇が認められた。従って、それらの差、すなわち ($\text{Log } E'$ の落ち込み温度) - ($\tan \delta$ のピーク温度) の値が相分離構造の発生を示す指標となることがわかる。

そこで、実施例 1 の試料 No. 12 について、上記の動的粘弾性測定から求められた $\tan \delta$ のピーク温度 (A)、 $\text{Log } E'$ の落ち込み温度 (B)、およびそれらの差 (B - A)、さらに上記 A および B の比較例 1 からの低下または上昇値を表 2 に示した。

表 2

サンプル	A(°C)	比較例1 からの低下	B(°C)	比較例1 からの上昇	B-A(°C)
比較例1	4.3	0	166.2	0	161.9
No.12	-10.9	15.3	197.1	30.8	208.0

表 2 から明らかなように、相分離構造の発生が認められた実施例 1 の No. 12 は、比較例 1 に比べて $\text{Log } E'$ の落ち込み温度 (B) の上昇、 $\tan \delta$ のピーク温度 (A) の低下が認められ、それらの差 (B - A) が拡大していることがわかる。

実施例 2

熱可塑性ポリウレタンとして、日本ポリウレタン社製の「ミラクトラン E 195」(流動開始温度 T_m : 約 190°C、ガラス転移点: 約 5°C) を使用した。このポリウレタンは、ハードセグメントに MDI を、ソフトセグメントにアジペート系ポリオールを使用し、鎖延長剤に 1,4-ブタンジオールを使用したものである。

この熱可塑性ポリウレタンを金型内で 240°C に加熱して熔融成形し、ついで室温付近に冷却し固化させた。しかるのち、実施例 1 と同様にして、184°C (温度 T_1) に加熱し該温度で 30 秒間保持した後、160°C (温度 T_2) にて 1 分間保持し、光学顕微鏡 (×50 倍) にて相分離構造の発生を確認した。

図 7 は実施例 2 の温度処理後の光学顕微鏡写真を示している。図 7 から、実施

例 2 ではハードセグメントとソフトセグメントとが相分離した構造が出現していることがわかる。

比較例 2

実施例 2 で用いたのと同じ「E 1 9 5」を金型内で 2 4 0℃で溶融成形後、室温付近に冷却した。このものの光学顕微鏡写真を図 8 に示す。図 8 から、比較例 2 では、ハードセグメントとソフトセグメントとが規則化することなく部分混合していることがわかる。

(動的粘弾性 (DMS) 測定)

実施例 2 および比較例 2 で得た各ポリウレタンの動的粘弾性を前記と同様の条件にて測定した。実施例 2 および比較例 2 についての測定結果をそれぞれ図 9 および図 1 0 に示す。図 9 および図 1 0 から明らかなように、実施例 2 は比較例 2 に比べて $\text{Log } E'$ の落ち込み温度の上昇および $\tan \delta$ のピーク温度の低下が観測された。

上記の動的粘弾性測定から求められた $\tan \delta$ のピーク温度 (A)、 $\text{Log } E'$ の落ち込み温度 (B)、およびそれらの差 (B-A)、さらに上記 A および B の比較例 1 からの低下または上昇値を表 3 に示す。

表 3

サンプル	A(℃)	比較例1 からの低下	B(℃)	比較例1 からの上昇	B-A(℃)
比較例2	14.0	0	163.4	0	149.4
実施例2	-11.8	-25.8	207.8	44.4	220.0

これによって、ポリウレタン樹脂の耐熱性および耐寒性が向上していることが確認される。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性ポリウレタンを熔融成形し、冷却固化後、流動開始温度 T_m 以下でガラス転移点 T_g 以上の温度 T_1 に加熱し、ついで温度 T_2 （但し、 $T_m > T_1 > T_2 > T_g$ ）に素早く温度降下させた熱可塑性ポリウレタン成形品であって、
5 動的粘弾性測定において、 $\log E'$ が4.5MPaになる温度と、 $\tan \delta$ のピーク温度との差が190～225℃であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン成形品。
2. 4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから形成されたハードセグメントと、ポリオールから形成されたソフトセグメントとからなる請求項1記載の熱可塑性ポリウレタン成形品。
10
3. 前記 $\log E'$ が4.5MPaになる温度が190～210℃であり、前記 $\tan \delta$ のピーク温度が-20～10℃である請求項1または2記載の熱可塑性ポリウレタン成形品。
- 15 4. 熱可塑性ポリウレタンを熔融成形した後、冷却固化し、さらに180～190℃の温度 T_1 に加熱し、ついで160～165℃の温度 T_2 に素早く温度降下させ該温度 T_2 で少なくとも熱可塑性ポリウレタンの相分離が生じる時間が経過するまで保持することを特徴とする熱可塑性ポリウレタン成形品の製造方法。

図 1

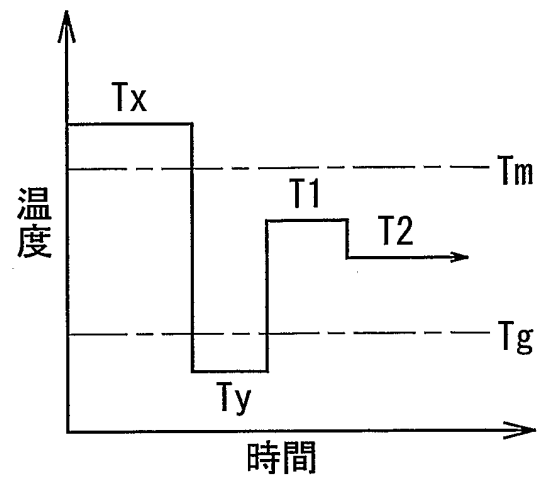


図 2

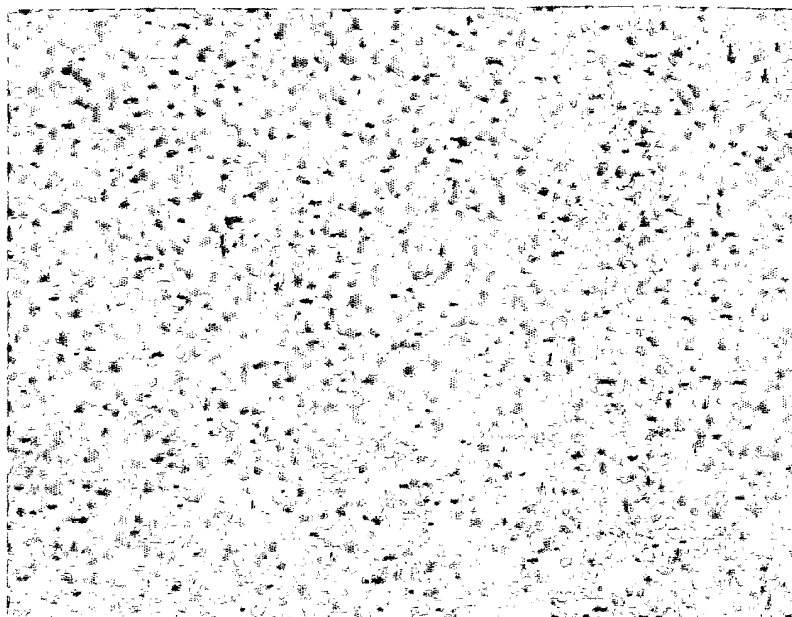


図 3

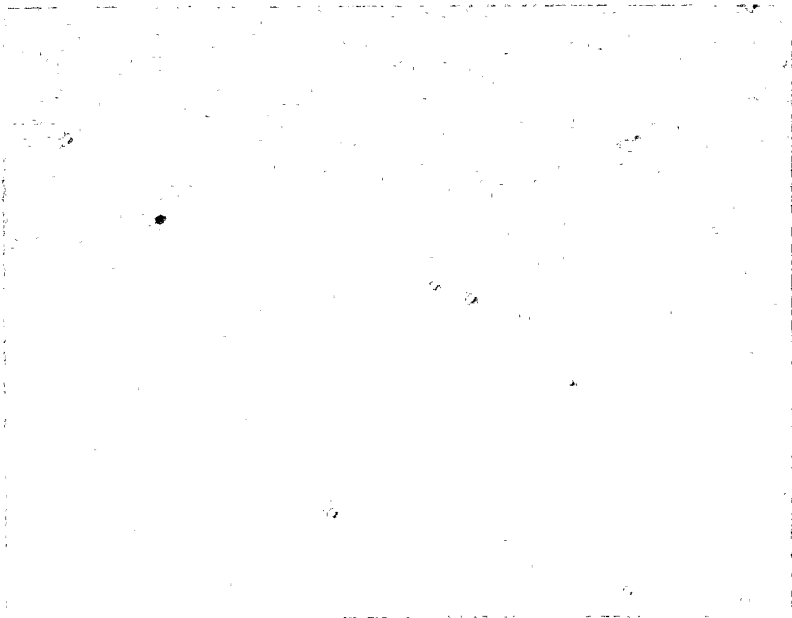


図 4

広角X線測定結果

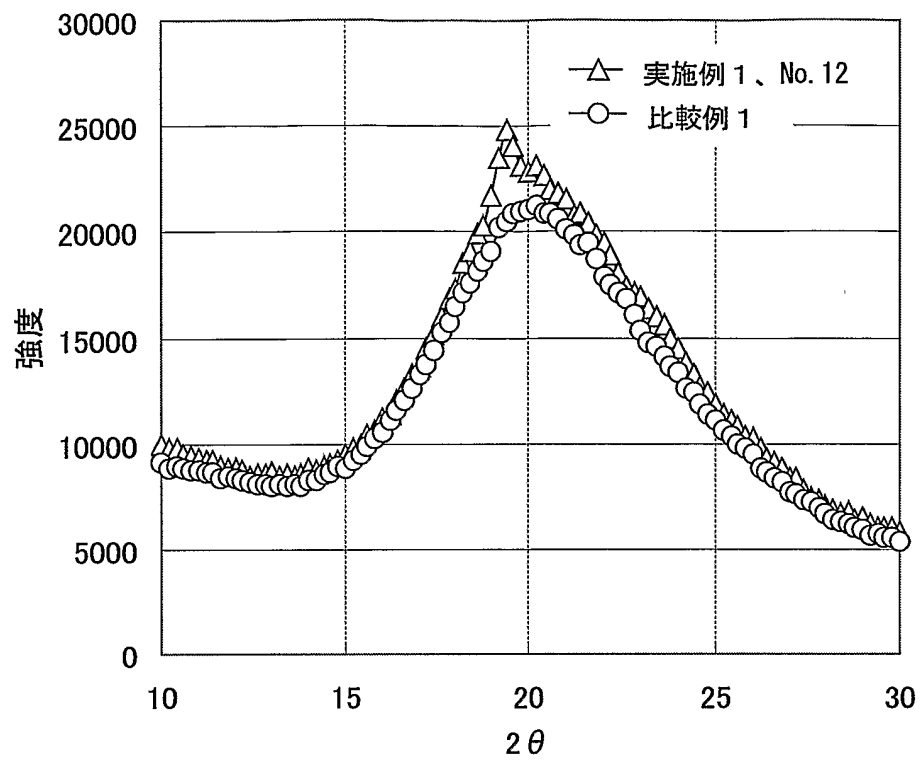


図 5

実施例 1、No. 12

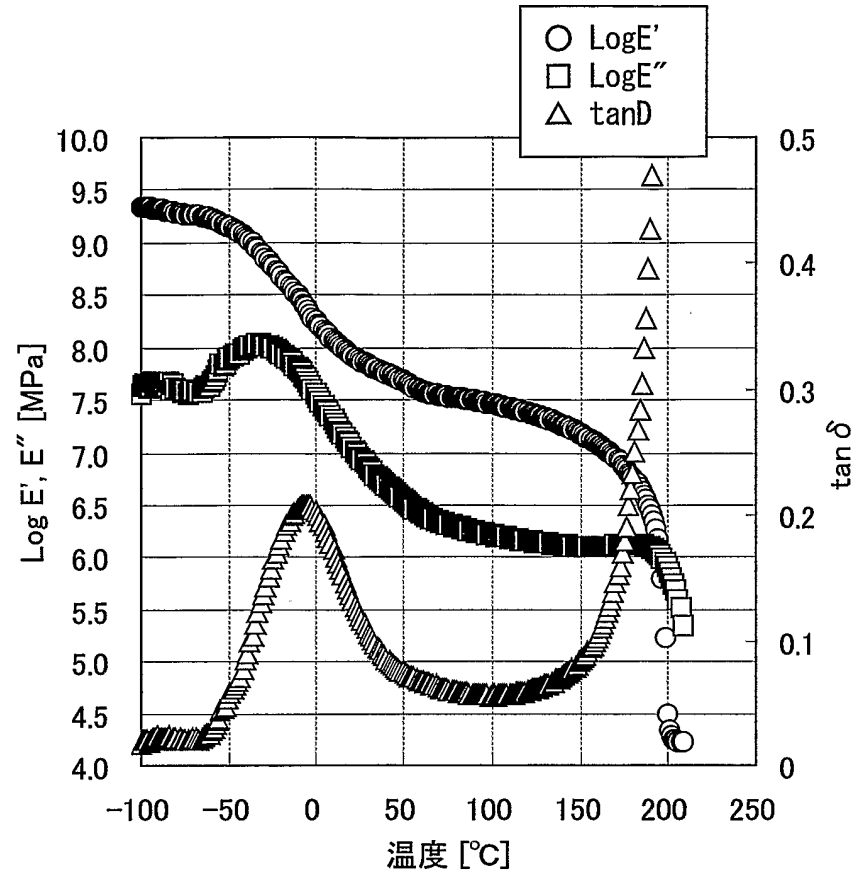


図 6

比較例 1

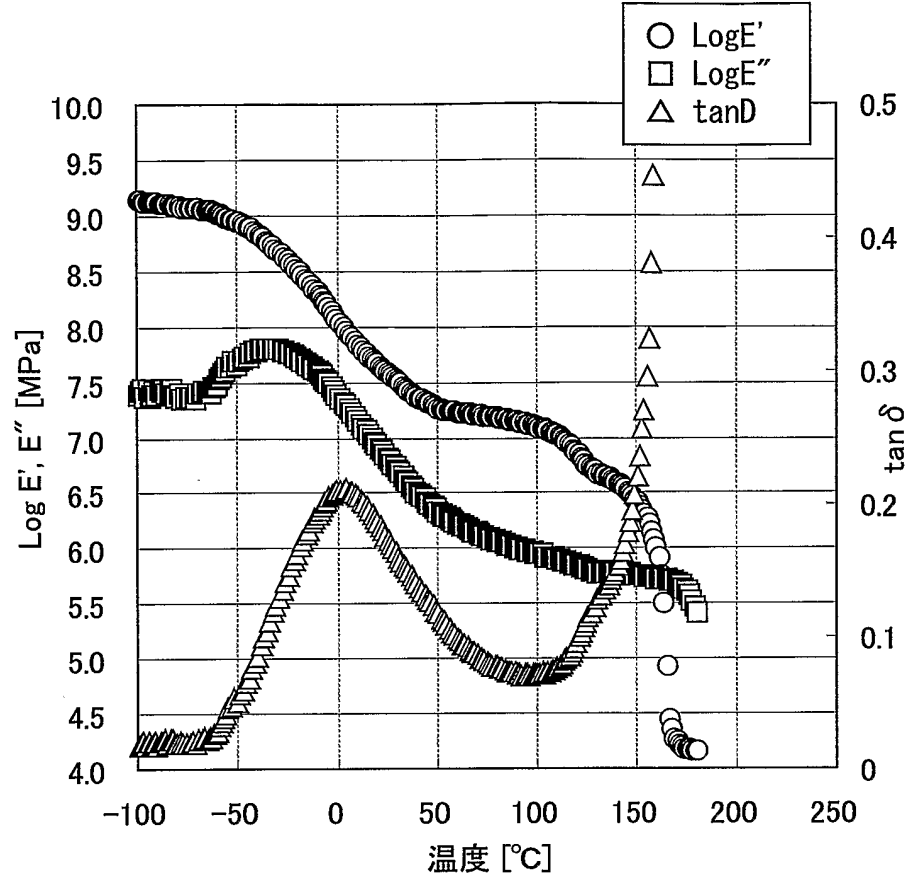


図 7

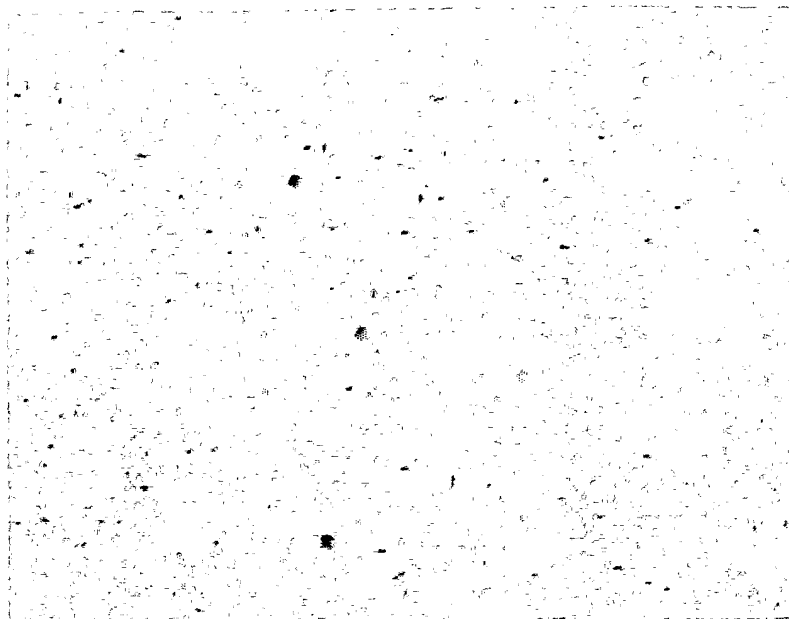


図 8

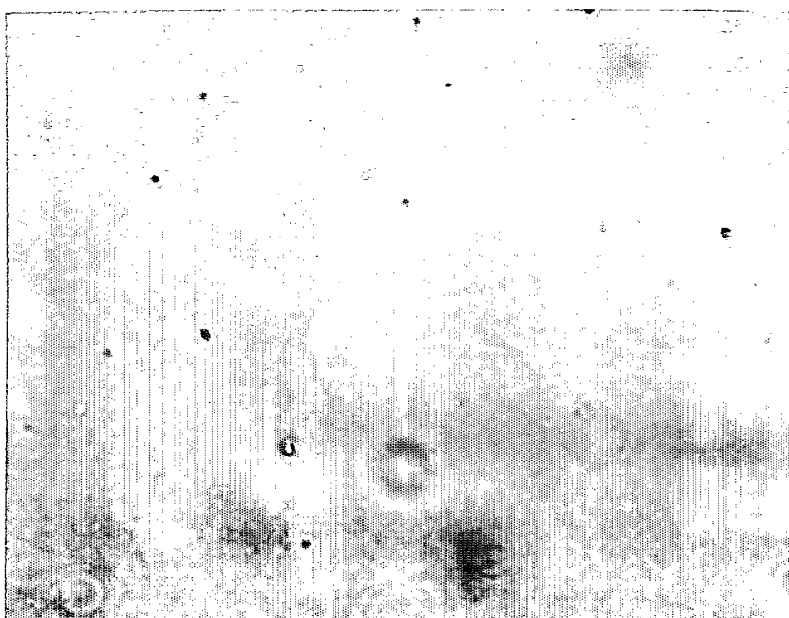


図 9

実施例 2

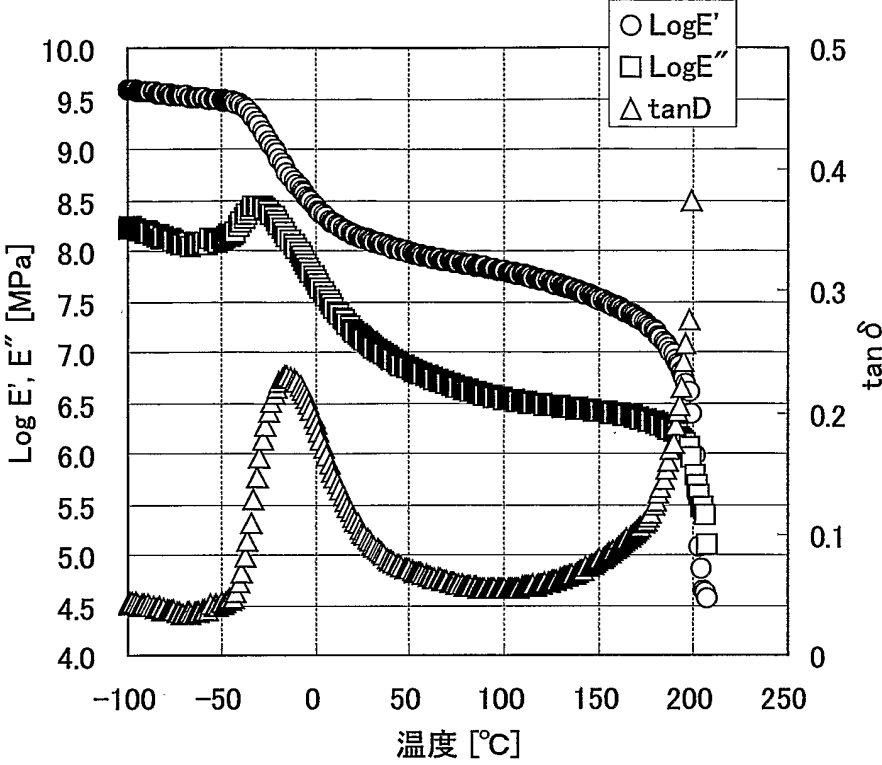
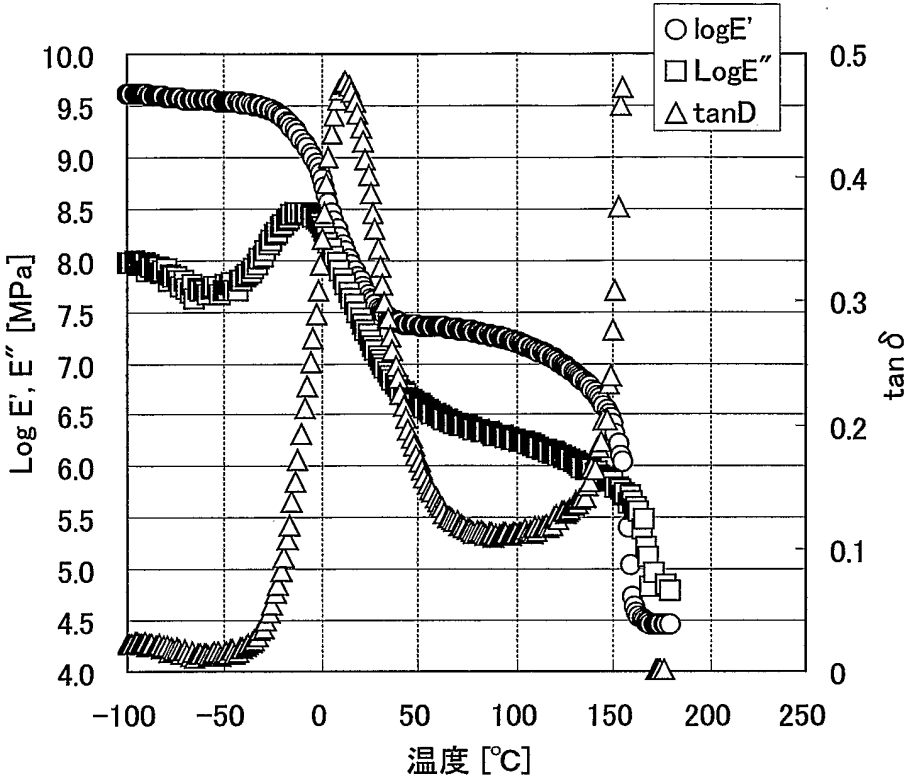


図 10

比較例 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G18/00, C08J7/00

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)
Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08L75/04-75/16, C08J7/00

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	JP 6-322064 A (Bayer AG.), 22 November, 1994 (22.11.94), & EP 615989 A & DE 4308791 A	1-4
A	JP 7-179557 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95), (Family: none)	1-4
A	JP 7-90175 A (Tosoh Corp.), 04 April, 1995 (04.04.95), (Family: none)	1-4
A	JP 2-107431 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 April, 1990 (19.04.90), (Family: none)	1-4

☐ 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
16 July, 2004 (16.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C08G18/00, C08J7/00

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))

Int.Cl.⁷ C08G18/00~18/87, C08L75/04~75/16, C08J7/00

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

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 請求の範囲の番号
A	JP, 6-322064, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1994. 11. 22 & EP, 615989, A, & DE, 4308791, A	1~4
A	JP, 7-179557, A (株式会社クラレ) 1995. 07. 18 (ファミリーなし)	1~4
A	JP, 7-90175, A (東ソー株式会社) 1995. 04. 04 (ファミリーなし)	1~4

☒ 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

16. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

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)

松浦 新司

4 J

8314

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

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, 2-107431, A (三菱重工業株式会社) 1990. 4. 19 (ファミリーなし)	1 ~ 4