

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125540 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/65 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057325
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011)
- (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 2010-083472 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 添田 泰之 (SOEDA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 樋口 長二郎 (HIGUCHI, Chojiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中敏弘 (TANAKA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 李 イー (LI, Yi) [CN/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 助川 誠 (SUKEGAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 3 6 号 セントラル新大阪ビル 3 階 いくみ特許事務所内 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, 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: THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリウレタン樹脂および成形品

(57) Abstract: Disclosed is a thermoplastic polyurethane resin which is obtained by at least having a polyisocyanate, a high molecular weight polyol and a chain extender react with each other. The chain extender contains an amide group-containing diol that is represented by general formula (1), and the content of a hard segment that is formed by the reaction between the polyisocyanate and the amide group-containing diol is 30-60% by mass relative to the total mass of the thermoplastic polyurethane resin. HO-R²-CO-NH-R¹-NH-CO-R³-OH (1) (In the formula, R¹ represents a divalent aliphatic hydrocarbon group having 2-8 carbon atoms, a divalent alicycle-containing hydrocarbon group having 3-8 carbon atoms or a divalent aromatic aliphatic hydrocarbon group having 7 or 8 carbon atoms; and R² and R³ may be the same or different and each represents a divalent aliphatic hydrocarbon group having 1-5 carbon atoms or a divalent alicycle-containing hydrocarbon group having 3-5 carbon atoms.)

(57) 要約: 熱可塑性ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと、高分子量ポリオールと、鎖伸長剤とを、少なくとも反応させることにより得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂である。鎖伸長剤が、下記一般式 (1) で示されるアミド基含有ジオールを含有し、ポリイソシアネートと、アミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメントの含有量が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、30~60質量%である。HO-R²-CO-NH-R¹-NH-CO-R³-OH (1) (式中、R¹は、炭素数2~8の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数3~8の2価の脂環含有炭化水素基、または、炭素数7~8の2価の芳香脂肪族炭化水素基を示し、R²およびR³は、互いに同一または相異なっており、炭素数1~5の2価の脂肪族炭化水素基、または、炭素数3~5の2価の脂環含有炭化水素基を示す。)



WO 2011/125540 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性ポリウレタン樹脂および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂および成形品に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂は、例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂（注型ポリウレタン樹脂）、熱可塑性ポリウレタン樹脂、混練型ポリウレタン樹脂（ミラブルポリウレタン樹脂）などとして製造されており、例えば、エラストマー、弾性成形品（スパンデックス）、RIM成形品、発泡成形品などとして、広範に使用されている。

[0003] 熱可塑性ポリウレタン樹脂（TPU）は、ポリイソシアネート、高分子量ポリオールおよび鎖伸長剤（低分子量ポリオール）の反応により得られるゴム弾性体であって、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤の反応により形成されるハードセグメントと、ポリイソシアネートおよび高分子量ポリオールの反応により形成されるソフトセグメントとを備えている。

[0004] このような熱可塑性ポリウレタン樹脂では、ポリイソシアネート、高分子量ポリオールおよび鎖伸長剤の種類や配合割合を変更することにより、弾性率などの各種物性を調整することができ、また、耐摩耗性、機械強度（引張強度など）などの優れた特性を確保することができる。

[0005] そのため、熱可塑性ポリウレタン樹脂は、例えば、押出成形、射出成形など、熱可塑性樹脂の成形加工方法における成形材料として用いられており、例えば、靴のソールおよびインソール、スキー靴、自動車外装部品および内装部品、電装部品、キャスター類、ロール、ホース、チューブ、シート、繊維などの各種産業分野において、よく使用されている。

[0006] 一方、混練型ポリウレタン樹脂は、実質的にハードセグメントを含有しないポリウレタン樹脂であって、例えば、ゴム練り装置などを用いて、容易に混練成形することができ、加硫により硬化させることができるため、例えば

、搬送ベルト、駆動ベルト、搬送ロール、駆動ロールなどにおいて、よく使用されている。

[0007] このような混練型ポリウレタン樹脂として、耐熱性、機械強度などを向上させるべく、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、p-フェニレンジアミンなどのアミン化合物からなる重合開始剤と、 ϵ -カプロラクトンとを反応させ、 ϵ -カプロラクトンの平均連鎖の数が約6であるアミド基含有ポリ- ϵ -カプロラクトンジオールを製造し、その後、得られたアミド基含有ポリ- ϵ -カプロラクトンジオールと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させ、ミラブルウレタンタイプのポリアミドエステルウレタンを製造する方法が、提案されている（例えば、下記特許文献1（実施例1～12）参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-302864号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 一方、熱可塑性ポリウレタン樹脂においても、耐熱性、熱安定性および機械強度の向上が、要求されている。

[0010] しかし、熱可塑性ポリウレタン樹脂は、合成後に再度溶融して成形する必要があるため、熱可塑性を維持しながら、耐熱性、熱安定性および機械強度を向上させる必要がある。

[0011] 本発明の目的は、機械強度に優れるとともに、優れた耐熱性および熱安定性を備える熱可塑性ポリウレタン樹脂、および、その熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形して得られる成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと、高分子量

ポリオールと、鎖伸長剤とを、少なくとも反応させることにより得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂であって、前記鎖伸長剤が、下記一般式（１）で示されるアミド基含有ジオールを含有し、前記ポリイソシアネートと、前記アミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメントの含有量が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、３０～６０質量％であることを特徴としている。



（式中、 R^1 は、炭素数２～８の２価の脂肪族炭化水素基、炭素数３～８の２価の脂環含有炭化水素基、または、炭素数７～８の２価の芳香脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 および R^3 は、互いに同一または相異なって、炭素数１～５の２価の脂肪族炭化水素基、または、炭素数３～５の２価の脂環含有炭化水素基を示す。）

また、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂では、前記アミド基含有ジオールが、下記一般式（２）で示されることが好適である。



（式中、 R^1 は、上記式（１）の R^1 と同意義を示す。）

また、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂では、前記アミド基含有ジオールが、脂肪族ジアミンと、ヒドロキシカルボン酸またはその誘導体との反応により得られることが好適である。

[0015] また、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂では、前記高分子量ポリオールが、オキシエチレン基を含有し、前記オキシエチレン基の含有量が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、２０質量％以上、６０質量％以下であることが好適である。

[0016] また、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂では、厚み２０μmのフィルムにしたときの透湿度が１００００g/m²・２４h以上であることが好適である。

[0017] また、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂では、軟化温度が１６０℃以上であることが好適である。

- [0018] また、本発明の成形品は、上記の熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形することにより得られることを特徴としている。
- [0019] また、本発明の成形品は、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂をフィルムに成形することにより得られることが好適である。
- [0020] また、本発明の成形品は、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂を押出成形することにより得られることが好適である。
- [0021] また、本発明の成形品は、上記の熱可塑性ポリウレタン樹脂を、非プロトン性極性溶媒に溶解させ、熱可塑性ポリウレタン樹脂の溶液を調製し、その後、前記溶液から、前記非プロトン性極性有機溶媒を除去することにより、フィルムとして形成されることが好適である。

発明の効果

- [0022] 本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂では、原料である鎖伸長剤が、上記一般式（１）で示されるアミド基含有ジオールを含有するとともに、その鎖伸長剤とポリイソシアネートとの反応により得られるハードセグメントの含有量が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、３０～６０質量％に調整されるため、優れた機械強度を確保するとともに、優れた耐熱性および熱安定性を備えることができる。
- [0023] なお、耐熱性とは、昇温に伴う樹脂の熱変形に対する耐性（耐熱変形性）であって、加熱後の物性低下に対する耐性や、加熱による樹脂の一次構造の分解に対する耐性（耐熱分解性）とは区別される。また、熱安定性とは、上記の耐熱分解性に相当する。
- [0024] また、本発明の成形品は、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形することにより得られるため、効率良く製造することができる。

発明を実施するための形態

- [0025] 本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、合成後に再度加熱溶融できるポリウレタン樹脂であって、合成後に加熱溶融不能である熱硬化性ポリウレタン樹脂（注型ポリウレタン樹脂）とは区別される。
- [0026] 従って、熱可塑性ポリウレタン樹脂は、一旦、ペレットなどの成形材料と

して成形し、その後、例えば、押出成形、射出成形などにより、任意の形状に成形することができる。

[0027] このような熱可塑性ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと、高分子量ポリオールと、鎖伸長剤とを、少なくとも反応させることにより得られる。

[0028] このような熱可塑性ポリウレタン樹脂は、詳しくは後述するが、ポリイソシアネートおよび高分子量ポリオールが少なくとも反応することにより形成されるソフトセグメントと、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤が少なくとも反応することにより形成されるハードセグメントとを備えている。

[0029] ポリイソシアネートは、イソシアネート基を2つ以上有する有機化合物であって、例えば、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートなどのジイソシアネートなどが挙げられる。

[0030] 芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、*m*-または*p*-フェレンジイソシアネートもしくはその混合物、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TDI)、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もしくはその混合物(MDI)、4,4'-トリレンジイソシアネート(TODI)、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)などが挙げられる。

[0031] 芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(XDI)、1,3-または1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TM XD I)、 ω , ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼンなどが挙げられる。

[0032] 脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,3-または1,4-シクロヘキサレンジイソシアネートもしくはその混合物(CHDI)、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリ

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；I PDI）、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もしくはその混合物（水添MDI、H₁₂MDI）、メチルー2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルー2, 6-シクロヘキサ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）シクロヘキサンもしくはその混合物（水添XDI、H₆XDI）、ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン（NBDI）などが挙げられる。

[0033] 脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリ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、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 2-、2, 3-または1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0034] また、ポリイソシアネートとしては、例えば、上記したジイソシアネート（芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートなど）の誘導体も挙げられる。

[0035] ジイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したジイソシアネートの多量体（例えば、2量体、3量体（例えば、イソシアヌレート変性体、イミノオキサジアジンジオン変性体）、5量体、7量体など）、アロファネート変性体（例えば、上記したジイソシアネートと、アルコール類との反応より生成するアロファネート変性体など）、ポリオール変性体（例えば、ジイソシアネートと低分子量ポリオール（後述）との反応より生成するポリオール変性体（ポリオール付加体、ウレタン変性体）など）、ビウレット変性体（例えば、上記したジイソシアネートと、水やアミン類との反応により生成するビウレット変性体など）、ウレア変性体（例えば、上記したジイソシアネートとジアミンとの反応により生成するウレア変性体など）、オキサジアジントリオン変性体（例えば、上記したジイソシアネートと炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオンなど）、カルボジイミド変性体（

上記したジイソシアネートの脱炭酸縮合反応により生成するカルボジイミド変性体など）、ウレトジオン変性体、ウレトニイミン変性体などが挙げられる。

[0036] これらポリイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0037] ポリイソシアネートとして、好ましくは、*m*-または*p*-フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物（TDI）、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もしくはその混合物（MDI）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物（XDI）、1, 3-または1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物（TMXDI）、1, 4-または1, 3-シクロヘキサンジイソシアネートもしくはその混合物（CHDI）、3-イソシアナトメチルー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もしくはその混合物（水添MDI、 H_{12} MDI）、1, 3-または1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物（水添XDI、 H_6 XDI）、ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン（NBDI）、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、および、それらの誘導体が挙げられる。より好ましくは、*m*-または*p*-フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、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もしくはその混合物（MDI）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、3-イソシアナトメチルー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もしくはその混合物（水添MDI、 H_{12}

MDI)、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添MDI、 H_6 MDI)、ビス(イソシアナトメチル)ノルボルナン(NBDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、および、それらの誘導体が挙げられ、さらに好ましくは、m-またはp-フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、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もしくはその混合物(MDI)、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もしくはその混合物(水添MDI、 H_{12} MDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、および、それらのイソシアヌレート変性体、ポリオール変性体(ポリオール付加体、ウレタン変性体)、カルボジイミド変性体、ウレトニイミン変性体が挙げられる。

[0038] 高分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量400以上の有機化合物であって、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、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、天然油ポリオール、シリコーンポリオール、フッ素ポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリウレタンポリオールなどのマクロポリオールが挙げられる。

[0039] ポリエーテルポリオールは、例えば、低分子量ポリオール(後述)および/または低分子量ポリアミン(後述)を開始剤として、これにアルキレンオキサイド(例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、オキセタン化合物などの炭素数2-5のアルキレンオキサイド)の開環付加重合(単独重合または共重合(アルキレンオキサイドとして、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドが併用される場合には、ブロック共重合および/またはランダム共重合))させることにより得ることができる。

[0040] 低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量400未満の有機化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタン

ジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 6-ジメチル-1-オクテン-3, 8-ジオール、アルカン（炭素数7～22）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、水素化ビスフェノールA、1, 4-ジヒドロキシー-2-ブテン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、キシレングリコール、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリオキシエチレングリコール、テトラオキシエチレングリコール、ペンタオキシエチレングリコール、ヘキサオキシエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリオキシプロピレングリコール、テトラオキシプロピレングリコール、ペンタオキシプロピレングリコール、ヘキサオキシプロピレングリコールなどの2価アルコール、例えば、グリセリン、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジヒドロキシー-3-ヒドロキシメチルペンタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）-3-ブタノールおよびその他の脂肪族トリオール（炭素数8～24）などの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン（ペンタエリスリトール）、ジグリセリンなどの4価アルコール、例えば、キシリトールなどの5価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの7価アルコール、例えば、ショ糖などの8価アルコールなどが挙げられる。また、多価アルコールとしては、上記の1～8価アルコールに、さらに、例えば、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加した付加重合体（ポリオキシアルキレンポリオール）も含まれる。

[0041] 低分子量ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 3-または1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサメ

チレンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン（イソホロンジアミン）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、2, 5（2, 6）-ビス（アミノメチル）ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ヒドラジン、o、mまたはp-トリレンジアミン（TDA、OTD）などの低分子量ジアミン、例えば、ジエチレントリアミンなどの低分子量トリアミン、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのアミノ基を4個以上有する低分子量ポリアミンなどが挙げられる。

[0042] これら開始剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0043] 開始剤として、好ましくは、低分子量ポリオールが挙げられる。

[0044] ポリエーテルポリオールとして、より具体的には、上記した低分子量グリコールを開始剤として、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加反応させることによって得られる、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよび／またはポリエチレンポリプロピレングリコール（ランダムまたはブロック共重合体）などのポリオキシC2-3アルキレン（エチレンおよび／またはプロピレン）グリコールが挙げられる。

[0045] また、例えば、テトラヒドロフランの開環重合などによって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール（ポリオキシブチレングリコール）、テトラヒドロフランの重合単位に上記の2価アルコールを共重合させることにより得られる非晶性（常温液状）のポリテトラメチレンエーテルグリコール、テトラヒドロフランとエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとを共重合させることにより得られる、ポリオキシC2-4アルキレングリコールなどが挙げられる。

[0046] ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子量ポリオールの1種または2種以上から選択される多価アルコールと、多塩基酸、そのアルキルエステル、その酸無水物、および、その酸ハライドとの縮合反応またはエステ

ル交換反応により得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

[0047] 低分子量ポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールなどが挙げられる。

[0048] 多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2, 2-ジメチルマロン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、1, 1-ジメチル-1, 3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、メチルヘキサン二酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、その他の脂肪族ジカルボン酸（炭素数11～20）、水添ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ダイマー酸、ヘット酸などが挙げられる。

[0049] 多塩基酸のアルキルエステルとしては、上記した多塩基酸のメチルエステル、エチルエステルなどが挙げられる。

[0050] 酸無水物としては、上記した多塩基酸から誘導される酸無水物が挙げられ、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-アルキル（炭素数12～18）コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸などが挙げられる。

[0051] 酸ハライドとしては、上記した多塩基酸から誘導される酸ハライドが挙げられ、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバチン酸ジクロライドなどが挙げられる。

[0052] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、ヒドロキシ基含有植物油脂肪酸（例えば、リシノレイン酸を含有するひまし油脂肪酸、12-ヒドロキシステアリン酸を含有する水添ひまし油脂肪酸など）などのヒドロキシカルボン酸を、公知の条件下、縮合反応させて得られる植物油系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0053] また、ポリエステルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン

などのラクトン類を開環重合により得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオールなどのラクトン系ポリオールなどが挙げられ、さらには、それらポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオールなどに上記の2価アルコールを共重合させることにより得られるラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0054] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどのカーボネート類を付加重合して得られる、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。ポリカーボネートポリオールとしては、1, 5-ペンタンジオールと1, 6-ヘキサンジオールとの共重合体からなる非晶性ポリカーボネートジオール、1, 4-ブタンジオールと1, 6-ヘキサンジオールとの共重合体からなる非晶性ポリカーボネートジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールからなる非晶性ポリカーボネートジオールが挙げられる。

[0055] アクリルポリオールとしては、例えば、1つ以上の水酸基を有する重合性単量体と、それに共重合可能な別の単量体とを共重合させることによって得られる共重合体が挙げられる。

[0056] 水酸基を有する重合性単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2, 2-ジヒドロキシメチルブチル（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレエート、ポリヒドロキシアルキルフマレートなどが挙げられる。

[0057] また、それらと共重合可能な別の単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数1～12）、マレイン酸、マレイン酸アルキル、フマル酸、フマル酸アルキル、イタコン酸、イタコン酸アルキル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、3-（2-イソシアネート-2-プロピル）- α -メチルスチレン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリト

ールテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0058] そして、アクリルポリオールは、それら単量体を適当な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることによって得ることができる。

[0059] エポキシポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとを反応させることによって得られるエポキシポリオールが挙げられる。

[0060] 天然油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などの水酸基含有天然油などが挙げられる。

[0061] シリコーンポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合可能な別の単量体として、ビニル基含有のシリコーン化合物、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが用いられる共重合体、および、末端アルコール変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

[0062] フッ素ポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合可能な別の単量体としてビニル基含有のフッ素化合物、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどが用いられる共重合体などが挙げられる。

[0063] ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、部分ケン化エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

[0064] ポリウレタンポリオールは、上記のマクロポリオール（例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなど）を、イソシアネート基に対する水酸基の当量比（OH/NCO）が1を超過する割合で、上記ポリイソシアネートと反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。

[0065] これら高分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することが

できる。

[0066] 高分子量ポリオールとして、透湿性の観点から、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリウレタンポリオールが挙げられ、より好ましくは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、テトラヒドロフランとアルキレンオキサイドとの共重合体、ポリエステルポリオールが挙げられる。

[0067] また、高分子量ポリオールとして、透湿性の観点から、とりわけ好ましくは、オキシエチレン基を有するポリエーテルポリオールが挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール（ランダムまたはブロック共重合体）、テトラヒドロフランとエチレンオキサイドとの共重合体が挙げられる。

[0068] 高分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、400～5000、好ましくは、1000～4000、より好ましくは、1500～3000である。

[0069] また、高分子量ポリオールの水酸基価は、例えば、22～280mg KOH/g、好ましくは、28～112mg KOH/g、より好ましくは、37～75mg KOH/gである。

[0070] なお、水酸基価は、JIS K 1557-1のA法またはB法に準拠するアセチル化法やフタル化法などから求めることができる。

[0071] 鎖伸長剤は、アミド基含有ジオールを含有している。

[0072] アミド基含有ジオールは、水酸基を2つ有する、アミド基含有有機化合物であって、下記一般式（1）で示される。

[0073]
$$\text{HO}-\text{R}^2-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^1-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^3-\text{OH} \quad (1)$$

（式中、 R^1 は、炭素数2～8の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の2価の脂環含有炭化水素基、または、炭素数7～8の2価の芳香脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 および R^3 は、互いに同一または相異なって、炭素数1～5

の2価の脂肪族炭化水素基または炭素数3～5の2価の脂環含有炭化水素基を示す。)

上記式(1)中、R¹は、炭素数2～8の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の2価の脂環含有炭化水素基、または、炭素数7～8の2価の芳香脂肪族炭化水素基を示す。

[0074] R¹において、炭素数2～8の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数2～8の2価の、直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基などが挙げられる。

[0075] 直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基(テトラメチレン基)、ペンチレン基(ペンタメチレン基)、ヘキシレン基(ヘキサメチレン基)、ヘプチレン基(ヘプタメチレン基)、オクチレン基(オクタメチレン基)などの炭素数2～8の直鎖状アルキレン基、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ブタジエニレン基、オクテニレン基などの炭素数2～8の直鎖状アルケニレン基、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、オクテニレン基などの炭素数2～8の直鎖状アルキニレン基などが挙げられる。

[0076] 分岐状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチルエチレン基、メチルプロピレン基、エチルプロピレン基、ジメチルプロピレン基、2-エチルヘキシレン基などの炭素数3～8の分岐状アルキレン基、例えば、メチルエチニレン基、メチルプロペニレン基、メチルブテニレン基などの炭素数3～8の分岐状アルケニレン基、例えば、メチルプロピニレン基、メチルブチニレン基などの炭素数4～8の分岐状アルキニレン基などが挙げられる。

[0077] R¹において、炭素数3～8の2価の脂環含有炭化水素基は、その炭化水素基中に1つ以上の脂環式炭化水素を含有していればよく、例えば、その脂環式炭化水素に、脂肪族炭化水素基などが結合していてもよい。このような場合には、R¹に結合される窒素原子(—NH—)は、脂環式炭化水素に直接結合していてもよく、脂環式炭化水素に結合される脂肪族炭化水素基に結合していてもよく、その両方であってもよい。

- [0078] このような脂環含有炭化水素基として、より具体的には、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基などの炭素数3～8のシクロアルキレン基などが挙げられる。
- [0079] また、脂肪族炭化水素基を含有する脂環含有炭化水素基としては、例えば、メチルシクロヘキシレン基、水添キシリレン基、シクロヘキシルメチレン基、ノルボルニレン基などが挙げられる。
- [0080] R^1 において、炭素数7～8の2価の芳香脂肪族炭化水素基は、その炭化水素基中に芳香族炭化水素を含有していればよく、例えば、その芳香族炭化水素に、脂肪族炭化水素基などが結合していてもよい。このような場合には、 R^1 に結合される窒素原子（ $-NH-$ ）は、芳香族炭化水素に直接結合していてもよく、芳香族炭化水素に結合される脂肪族炭化水素基に結合していてもよく、その両方であってもよい。
- [0081] このような芳香環含有炭化水素基として、より具体的には、例えば、フェニレンモノメチレン基（ $-C_6H_4-CH_2-$ ）、キシリレン基（フェニレンビス（メチレン）基（ $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ ））などの炭素数7～8のアラルキレン基などが挙げられる。
- [0082] また、上記の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、脂環含有炭化水素基および芳香脂肪族炭化水素基）は、例えば、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合などの安定な結合を含むことができる。
- [0083] このような炭化水素基として、より具体的には、例えば、ジメチレンエーテル基、ジエチレンエーテル基、トリエチレンエーテル基、ジプロピレンエーテル基、トリプロピレンエーテル基などのアルキレンエーテル基（エーテル結合を含む炭素数2～8の2価の脂肪族炭化水素基）などが挙げられる。
- [0084] R^1 として、耐熱性の観点から、好ましくは、炭素数2～8の2価の脂肪族炭化水素基、より好ましくは、炭素数2～8の2価の直鎖状の脂肪族炭化水素基が挙げられ、さらに好ましくは、エチレン基、ブチレン基（テトラメチレン基）、ヘキシレン基（ヘキサメチレン基）、とりわけ好ましくは、エチ

レン基が挙げられる。

[0085] 上記式(1)において、 R^2 および R^3 は、互いに同一または相異なって、炭素数1～5の2価の脂肪族炭化水素基、または、炭素数3～5の2価の脂環含有炭化水素基を示す。

[0086] 炭素数1～5の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数1～5の2価の直鎖状の脂肪族炭化水素基、例えば、炭素数2～5の2価の分岐状の脂肪族炭化水素基などが挙げられる。

[0087] 炭素数1～5の2価の直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基（テトラメチレン基）、ペンチレン基（ペンタメチレン基）などの炭素数1～5の直鎖状アルキレン基、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ブタジエニレン基などの炭素数2～5の直鎖状アルケニレン基、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基などの炭素数2～5の直鎖状アルキニレン基などが挙げられる。

[0088] 炭素数2～5の2価の分岐状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチルメチレン基、メチルエチレン基、メチルプロピレン基、エチルプロピレン基、ジメチルプロピレン基などの炭素数2～5の分岐状アルキレン基、例えば、メチルエチニレン基、メチルプロペニレン基、メチルブテニレン基などの炭素数3～5の分岐状アルケニレン基、例えば、メチルプロピニレン基、メチルブチニレン基などの炭素数4～5の分岐状アルキニレン基などが挙げられる。

[0089] 炭素数3～5の2価の脂環含有炭化水素基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基などの炭素数3～5のシクロアルキレン基、例えば、メチルシクロプロピレン基、エチルシクロプロピレン基、メチルシクロブチレン基など、脂肪族炭化水素基を含有する炭素数3～5の脂環含有炭化水素基などが挙げられる。

[0090] R^2 および R^3 として、好ましくは、炭素数1～5の2価の脂肪族炭化水素基、より好ましくは、炭素数1～5の2価の直鎖状の脂肪族炭化水素基、よ

り好ましくは、炭素数 1～5 の直鎖状アルキレン基、とりわけ好ましくは、炭素数 5 の直鎖状のアルキレン基が挙げられる。

[0091] また、 R^2 および R^3 として、熱安定性の観点から、好ましくは、アミド基含有ジオールに含まれる水酸基の酸素原子（O）と、アミド基の窒素原子（N）とを最短で結合する原子（アミド基の炭素原子（C）を含む。）の個数が 2 の炭化水素基（ $-CH_2CO-$ ）、または、5 以上の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、脂環含有炭化水素基）が挙げられ、より好ましくは、O と N とを最短で結合する原子の個数が 6 以上の炭化水素基が挙げられる。

[0092] このような R^2 、 R^3 としては、例えば、ブチレン基（テトラメチレン基）、ペンチレン基（ペンタメチレン基）などが挙げられ、好ましくは、ペンチレン基（ペンタメチレン基）が挙げられる。

[0093] 上記一般式（1）において R^2 および R^3 が、ペンチレン基（ペンタメチレン基）である場合には、アミド基含有ジオールは、下記一般式（2）で示される。

[0094] $HO-(CH_2)_5-CO-NH-R^1-NH-CO-(CH_2)_5-OH$ (2)
(式中、 R^1 は、上記式（1）の R^1 と同意義を示す。)

上記一般式（2）において、アミド基含有ジオールに含まれる水酸基の酸素原子（O）と、アミド基の窒素原子（N）とは、 $-(CH_2)_5-CO-$ ）または $-(CO-(CH_2)_5-)$ により単独の経路で結合され、それらを最短で結合する原子（すなわち、炭素原子）の個数が、6 とされる。

[0095] このようなアミド基含有ジオールによれば、耐熱性、熱安定性の向上を図ることができる。

[0096] そして、上記一般式（1）で示されるアミド基含有ジオールは、例えば、ジアミノ化合物と、ヒドロキシカルボン酸またはその誘導体との反応により、得ることができる。

[0097] ジアミノ化合物は、アミノ基を 2 つ有する有機化合物であって、例えば、脂肪族ジアミン、脂環含有ジアミン、芳香脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

- [0098] 脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン（プロピレンジアミン）、1, 4-ブタンジアミン（テトラメチレンジアミン）、1, 5-ペンタンジアミン（ペンタメチレンジアミン）、1, 6-ヘキサレンジアミン（ヘキサメチレンジアミン）、1, 7-ヘプタンジアミン（ヘプタメチレンジアミン）、1, 8-オクタンジアミン（オクタメチレンジアミン）などの直鎖状脂肪族ジアミン、例えば、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-ブタンジアミン、2, 4-ペンタンジアミン、1, 6-オクタンジアミンなどの分岐状脂肪族ジアミンなどが挙げられる。
- [0099] 脂環含有ジアミンとしては、例えば、シクロプロパンジアミン、シクロブタンジアミン、シクロペンタンジアミン、シクロペンタンジアミン、シクロヘキサレンジアミンなどの、アミノ基が脂環に直接結合するジアミン、例えば、水添キシリレンジアミン、シクロヘキシルメタンジアミンなどの、アミノ基が脂環に脂肪族炭化水素基を介して結合するジアミンなどが挙げられる。
- [0100] 芳香脂肪族ジアミンとしては、例えば、フェニルメタンジアミン、キシリレンジアミンなどの、アミノ基が芳香環に脂肪族炭化水素基を介して結合するジアミンなどが挙げられる。
- [0101] これらジアミノ化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0102] ジアミノ化合物として、好ましくは、脂肪族ジアミンが挙げられ、より好ましくは、直鎖状脂肪族ジアミンが挙げられる。
- [0103] ヒドロキシカルボン酸は、1つ以上の水酸基、および、1つ以上のカルボキシル基を有する有機化合物、好ましくは、1つの水酸基および1つのカルボキシル基を有する有機化合物であって、例えば、グリコール酸、2-ヒドロキシプロパン酸（乳酸）、3-ヒドロキシプロパン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸などが挙げられる。
- [0104] また、ヒドロキシカルボン酸の誘導体としては、例えば、上記ヒドロキシカルボン酸のアルキルエステル、ラクトン類などが挙げられる。
- [0105] ヒドロキシカルボン酸のアルキルエステルとしては、例えば、上記したヒ

ドロキシカルボン酸の、例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルなどが挙げられる。

[0106] ラクトン類は、環中にエステル結合を含む環状有機化合物であって、例えば、 β プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン（ γ -メチルブチロラクトン）、 ε -カプロラクトンなどが挙げられる。

[0107] これらヒドロキシカルボン酸またはその誘導体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0108] ヒドロキシカルボン酸またはその誘導体として、好ましくは、ヒドロキシカルボン酸の誘導体、より好ましくは、ラクトン類が挙げられる。

[0109] そして、アミド基含有ジオールの製造では、例えば、ジアミノ化合物と、ヒドロキシカルボン酸またはその誘導体とを、ジアミノ化合物1モルに対して、ヒドロキシカルボン酸またはその誘導体が、例えば、1.8～8モル、好ましくは、2.0～6.0モルとなるように処方（混合）した後、例えば、10～120℃、好ましくは、20～80℃で、例えば、0.5～50時間、好ましくは、2～24時間反応させる。なお、反応温度は、一定温度、あるいは、段階的に昇温または冷却することもできる。

[0110] また、反応は、無溶媒でもよいが、必要により公知の反応溶媒を用いることもできる。

[0111] 反応溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール系溶媒、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポ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、トリプロピレングリコール、ポリ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、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエ

ーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトンメチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性溶媒などの有機溶媒などが挙げられる。

[0112] これら反応溶媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0113] さらに、このような反応では、必要に応じて、得られた反応混合物から、アミド基含有ジオールを、例えば、再結晶などの結晶化処理により分離することができる。

[0114] 結晶化処理において用いられる結晶化溶媒としては、上記反応溶媒と同様の有機溶媒などが挙げられる。

[0115] これら結晶化溶媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0116] このようにして得られるアミド基含有ジオールの融点は、例えば、40～220℃、好ましくは、80～160℃である。

[0117] また、鎖伸長剤は、上記アミド基含有ジオールを少なくとも含有していればよく、例えば、任意成分として、低分子量ポリオールを含有することもできる。

[0118] 低分子量ポリオールとしては、例えば、上記の低分子量ポリオールが挙げられ、好ましくは、2価アルコールが挙げられる。

[0119] 鎖伸長剤が低分子量ポリオールを含有する場合において、その含有割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0120] そして、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法では、少なくとも、上記ポリイソシアネートと、上記高分子量ポリオールと、上記鎖伸長剤とを反応させる。

[0121] すなわち、熱可塑性ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネート、高分子量ポリオールおよび鎖伸長剤の反応により、合成される。

- [0122] そして、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法では、例えば、プレポリマー法、ワンショット法などの公知の方法を採用することができる。
- [0123] プレポリマー法では、例えば、まず、ポリイソシアネートと高分子量ポリオールとを反応させて、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネート基末端プレポリマーを合成する。次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、鎖伸長剤とを反応させる。
- [0124] イソシアネート基末端プレポリマーを合成するには、ポリイソシアネートと高分子量ポリオールとを、高分子量ポリオール中の水酸基に対するポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、例えば、1.1～2.0、好ましくは、1.3～1.0、さらに好ましくは、1.3～7となるように処方（混合）し、反応容器中にて、例えば、40～150℃、好ましくは、50～120℃で、例えば、30秒間～8時間、好ましくは、1時間～6時間反応させる。なお、反応終了後には、必要に応じて、未反応のポリイソシアネートを、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により、除去することもできる。
- [0125] 次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、鎖伸長剤とを反応させるには、イソシアネート基末端プレポリマーと、鎖伸長剤とを、鎖伸長剤中の水酸基に対するイソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、例えば、0.8～1.2、好ましくは、0.9～1.1、より好ましくは、0.98～1.05となるように処方（混合）し、例えば、40～280℃、好ましくは、70～260℃、より好ましくは、80～240℃で、例えば、30秒～10時間、好ましくは、1分間～8時間反応させる。
- [0126] また、ワンショット法では、例えば、ポリイソシアネートと、高分子量ポリオールおよび鎖伸長剤とを、高分子量ポリオールおよび鎖伸長剤中の水酸基の総量に対する、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、例えば、0.8～1.2、好ましくは、0.9～1.1、より好ましくは、0.98～1.05となるように処方（混合）した後、例

例えば、40～280℃、好ましくは、70～260℃で、例えば、30秒～10時間、好ましくは、1分間～8時間反応させる。なお、反応温度は、一定温度、あるいは、段階的に昇温または冷却することもできる。

[0127] これらプレポリマー法およびワンショット法において、上記各成分（ポリイソシアネート、高分子量ポリオール、アミド基含有ジオール、イソシアネート基末端プレポリマー、低分子量ポリオールなど）の混合では、特に制限されないが、好ましくは、ディゾルバーなどの混合槽、例えば、循環式の低圧、高圧衝突混合装置、例えば、高速攪拌ミキサー、スタティックミキサー、ニーダー、例えば、単軸または二軸回転式の押出機などの混合装置が、用いられる。

[0128] また、プレポリマー法およびワンショット法において、水酸基を含有する化合物（高分子量ポリオール、アミド基含有ジオール、および、必要により配合される低分子量ポリオール）は、好ましくは、前処理として、加熱減圧処理され、含水量が低減される。

[0129] これら水酸基を含有する化合物（高分子量ポリオール、アミド基含有ジオール、および、必要により配合される低分子量ポリオール）それぞれの含水量は、それぞれの総量に対して、例えば、0.05質量%以下、好ましくは0.03質量%以下、より好ましくは0.02質量%以下、通常、0.005質量%以上である。

[0130] また、プレポリマー法またはワンショット法により、上記各成分（ポリイソシアネート、高分子量ポリオール、アミド基含有ジオール、イソシアネート基末端プレポリマー、低分子量ポリオールなど）を反応（重合）させる方法としては、特に制限されず、公知の重合方法、より具体的には、例えば、溶液重合、水中懸濁重合、非水分散重合、熔融重合（バルク重合）などが挙げられる。好ましくは、溶液重合、非水分散重合、熔融重合が挙げられる。

[0131] 溶液重合では、極性有機溶媒に上記各成分を加え、溶解させるとともに、上記各成分を重合させる。

[0132] 極性有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチ

ルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

[0133] これら極性有機溶媒は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0134] なお、極性有機溶媒の配合割合は、特に制限されず、目的および用途や、反応系の粘度などにより、適宜設定される。

[0135] 非水分散重合では、例えば、低極性有機溶媒に上記各成分を加えるとともに、分散剤を配合し、上記各成分を分散させるとともに、重合させる。

[0136] 低極性有機溶媒としては、例えば、n－ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。

[0137] これら低極性有機溶媒は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0138] なお、低極性有機溶媒の配合割合は、特に制限されず、目的および用途や、反応系の粘度などにより、適宜設定される。

[0139] 分散剤としては、特に制限されないが、例えば、特開２００４－１６９０１１号公報に記載される分散剤や、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、無機酸塩、有機酸塩などのイオン性の親水基を有する公知の水溶性高分子、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤などの公知の界面活性剤などが挙げられる。

[0140] 溶融重合（バルク重合）では、例えば、窒素気流下において、ポリイソシアネートを攪拌しつつ、これに、高分子量ポリオールおよびアミド基含有ジオール（および、必要により配合される低分子量ポリオール）を加え、上記反応温度に加熱し、上記各成分を溶融させるとともに、重合させる。

[0141] また、上記の重合方法においては、必要に応じて、例えば、アミン類や有

機金属化合物などの公知のウレタン化触媒を添加することができる。

- [0142] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビスー（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、N－メチルモルホリンなどの３級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの４級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、２－エチルー４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。
- [0143] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジクロリドなどの有機錫系化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。
- [0144] さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。
- [0145] これらウレタン化触媒は、単独使用または２種類以上併用することができる。
- [0146] ウレタン化触媒の配合割合は、特に制限されないが、例えば、高分子量ポリオール１００質量部に対して、例えば、０．０００１～０．０５質量部、好ましくは、０．００１～０．０３質量部である。
- [0147] さらに、このような熱可塑性ポリウレタン樹脂においては、必要に応じて、さらに、公知の添加剤、例えば、可塑剤、発泡剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、酸化防止剤、離型剤、触媒、さらには、カップリング剤、滑剤、防錆剤、乳白剤、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤などを、適宜の割合で配合することができる。これら添加剤は、各成分

の1種または2種以上に添加してもよく、また、各成分の製造時に添加してもよく、また、各成分の混合時に添加してもよく、さらには、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂に添加することもできる。

[0148] そして、このようにして得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂において、ポリイソシアネートとアミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメントの濃度は、30～60質量%、好ましくは、30～55質量%、より好ましくは、30～50質量%である。

[0149] ハードセグメント（ポリイソシアネートとアミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメント）濃度が上記下限未満である場合には、熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐熱性が低下するという不具合がある。

[0150] 一方、ハードセグメント（ポリイソシアネートとアミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメント）濃度が上記上限を超過する場合には、熱可塑性ポリウレタン樹脂の成形加工性が低下するという不具合がある。

[0151] なお、ハードセグメント（ポリイソシアネートとアミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメント）濃度は、例えば、各成分の配合割合（仕込）から次式により算出することができる。

$$\left[\frac{\text{アミド基含有ジオールの質量 (g)} + \text{アミド基含有ジオールの質量 (g)}}{\text{アミド基含有ジオールの分子量}} \times \text{ポリイソシアネートの分子量} \right] \div \left[\left(\text{ポリイソシアネートの質量 (g)} + \text{高分子量ポリオールの質量 (g)} + \text{アミド基含有ジオールの質量 (g)} + \text{その他の成分 (任意成分としての低分子量ポリオール、添加剤など) の質量 (g)} \right) \right] \times 100$$

また、熱可塑性ポリウレタン樹脂において、任意成分として、低分子量ポリオールが配合される場合には、ポリイソシアネートと低分子量ポリオールとの反応により形成されるハードセグメントの濃度は、例えば、1～30質量%、好ましくは、1～25質量%、より好ましくは、1～20質量%である。

[0152] なお、ハードセグメント（ポリイソシアネートと低分子量ポリオールとの

反応により形成されるハードセグメント)濃度は、例えば、各成分の配合割合(仕込)から次式により算出することができる。

$$\left[\frac{\text{低分子量ポリオール}の質量(g) + \text{低分子量ポリオール}の質量(g)}{\text{低分子量ポリオール}の分子量} \times \text{ポリイソシアネートの分子量} \right] \div \left[\left(\text{ポリイソシアネートの質量}(g) + \text{高分子量ポリオール}の質量(g) + \text{低分子量ポリオール}の質量(g) + \text{その他の成分(必須成分としてのアミド基含有ジオール、添加剤など)の質量}(g) \right) \right] \times 100$$

そして、ポリイソシアネートとアミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメントの濃度と、ポリイソシアネートと低分子量ポリオールとの反応により形成されるハードセグメントの濃度との総量は、例えば、30～60質量%、好ましくは、30～55質量%、より好ましくは、30～50質量%である。

[0153] また、このような熱可塑性ポリウレタン樹脂の重量平均分子量(標準ポリスチレンを検量線とするGPC測定による重量平均分子量)は、例えば、100000～350000、好ましくは、100000～300000、より好ましくは、120000～250000である。

[0154] 重量平均分子量が上記範囲であれば、優れた機械強度および耐熱性を確保することができ、また、熱成形における優れた成形安定性を向上させることができる。

[0155] また、このような熱可塑性ポリウレタン樹脂の軟化温度(JIS K-7196に準拠した熱機械分析(TMA)測定による軟化温度)は、例えば、160℃以上、好ましくは、170℃以上、より好ましくは、180℃以上、通常、230℃以下である。

[0156] 軟化温度が上記範囲であれば、熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐熱性および熱安定性を向上させることができ、熱成形における優れた成形安定性を確保することができる。

[0157] また、このような熱可塑性ポリウレタン樹脂の5%熱重量減少温度(測定法:熱重量分析(昇温速度10℃/分、窒素気流下))は、例えば、250

℃以上、好ましくは、265℃以上、より好ましくは、300℃以上であり、通常、340℃以下である。

[0158] また、このような熱可塑性ポリウレタン樹脂において、高分子量ポリオールがオキシエチレン基を含有する場合には、そのオキシエチレン基の含有量が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上であり、例えば、70質量%以下、好ましくは、60質量%以下である。

[0159] オキシエチレン基の含有量が上記下限以上であれば、その熱可塑性ポリウレタン樹脂を厚み20 μ mのフィルムにしたときに、その透湿度を向上させることができる。

[0160] このような透湿度（JIS L-1099に準拠）としては、例えば、4000 g/m²・24 h以上、好ましくは、10000 g/m²・24 h以上、より好ましくは、40000 g/m²・24 h以上であり、通常、80000 g/m²・24 h以下である。

[0161] そして、このような熱可塑性ポリウレタン樹脂は、特に制限されず、公知の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、キャスト成形などの熱可塑性樹脂の成形加工方法、好ましくは、押出成形、プレス成形、キャスト成形により、例えば、ペレット状、板状、繊維状、ストランド状、フィルム状、シート状、パイプ状、中空状、箱状などの各種形状の成形品に成形することができる。

[0162] 上記成形加工方法のうち、熱可塑性ポリウレタン樹脂の熱溶融成形（射出成形、押出成形、プレス成形など）における成形温度は、熱可塑性ポリウレタン樹脂の熱特性に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、例えば、160～260℃、好ましくは、175～245℃である。

[0163] また、このような方法では、例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂の熱溶融成形において、超臨界二酸化炭素などを導入し、熱可塑性ポリウレタン樹脂中に超臨界流体を拡散および溶解させれば、超臨界二酸化炭素が発泡剤となって、熱可塑性ポリウレタン樹脂を、微細かつ均一なセルからなるマイクロ

セルラーフォームとして形成することができる。

[0164] また、熱可塑性ポリウレタン樹脂に、可塑剤（例えば、脂肪族二塩基酸エステル類、リン酸エステル類、エポキシ系可塑剤など）を配合すれば、熱可塑性ポリウレタン樹脂のガラス転移点を低下させ、さらには、粘度を低下させることができる。

[0165] これにより、熱可塑性ポリウレタン樹脂の射出成形性、押出成形性を向上することができ、成形体の薄肉化、成形体の表面精度の向上、成形温度の低下などを図ることができる。

[0166] また、キャスト成形では、熱可塑性ポリウレタン樹脂が可溶な有機溶媒、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N－メチルピロリドンなどの非プロトン性極性有機溶媒などを用いて、熱可塑性ポリウレタン樹脂の溶液を調製し、その溶液を、基板に塗工し、例えば、上記非プロトン性極性有機溶媒の沸点以下の温度で、不活性ガス気流下において、非プロトン性極性有機溶媒を揮発除去させることによって、熱可塑性ポリウレタン樹脂をフィルム（キャストフィルム）として成形することができる。

[0167] また、このようにして得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂は、例えば、公知の紡糸方法（例えば、湿式紡糸、乾式紡糸、熔融紡糸など）により容易に紡糸することができ、弾性繊維とすることができる。

[0168] さらに、上記の方法などにより得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の成形品を製造後、その成形品を、さらに、アニール処理することもできる。

[0169] この方法では、例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂の成形品を、例えば、70～190℃、好ましくは、80～180℃において、例えば、10分間～24時間、好ましくは、1～20時間アニール処理する。

[0170] これにより、熱可塑性ポリウレタン樹脂に含まれるハードセグメントの凝集性を向上することができ、機械強度および耐熱性に優れた成形品を得ることができる。

[0171] そして、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂によれば、透湿度に優れたフ

ィルムを形成できるため、衣料用透湿フィルム、具体的には、例えば、レイ
ンコート、ウインドブレーカーなどの製造において、好適に用いられる。

[0172] さらに、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、上記の用途に限定されず
、例えば、自動車部品、エレクトロニクス部品、機械・産業部品、電線・ケ
ーブル、ロール、ホース・チューブ、ベルト、フィルム・シート、ラミネー
ト品、コーティング、接着剤、シール材、スポーツ・レジャー用品、靴関連
部品、雑貨、介護用品、住宅用品、医療、建材、土木関連、防水材・舗装材
、発泡体、スラッシュパウダーなどの各種産業分野において、用いることが
できる。

[0173] そして、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂では、原料である鎖伸長剤が
、上記一般式（１）で示されるアミド基含有ジオールを含有するとともに、
その鎖伸長剤とポリイソシアネートとの反応により得られるハードセグメン
トの含有量が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、３０～６０質量
％に調整されるため、優れた機械強度を確保するとともに、優れた耐熱性お
よび熱安定性を備えることができる。

[0174] また、本発明の成形品は、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形する
ことにより得られるため、効率良く製造することができる。

実施例

[0175] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を詳しく説明するが、本発
明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に言
及がない限り、「部」および「％」は質量基準である。また、実施例などに
用いられる測定方法を、以下に示す。

[0176] <重量平均分子量（M_w）>

N，N－ジメチルホルムアミド（和光純薬工業社製、液体クロマトグラフ
ィー用）に０．０１ｍｍｏ／Ｌの濃度で臭化リチウム（純正化学社製）を溶
解したものを溶離液として使用した。

[0177] 測定試料溶液は上記の溶離液と同じ組成の溶媒に、測定試料を０．２５質
量％の濃度で溶解して調製した。GPC測定装置（昭和電工社製 商品名：

Shodex GPC-101) に GPC カラム (昭和電工社製 商品名 : KD-G、KD-806M) を直列に装着し、カラム温度 45°C、溶離液の流速 0.7 mL/min の条件で、示差屈折計 (RI) 検出器を用いて測定し、予め作成した標準ポリスチレンの検量線から重量平均分子量 (M_w) を算出した。

<熱重量減少温度 (単位 : °C) >

熱分析装置 (島津製作所製 商品名 : TGA-50) を用い、約 5 mg の試料を白金セルに秤量し、窒素雰囲気下、10°C/min の昇温速度で室温から 700°C まで昇温して測定した。200°C を基準として、5% 重量減少温度を測定した。

<流動開始温度 (単位 : °C) >

試料 1 g を高架式フローテスター (島津製作所社製 型式 : CFT-500) に充填し、1 mm (径) × 10 mm (長さ) のノズルを用い、昇温速度 5°C/min、荷重 100 kgf の条件で、流動開始温度を測定した。

<軟化温度 (単位 : °C) >

熱機械分析 (TMA) 装置 (Mac Science 社製 商品名 : TMA4000S) を用いて、JIS K-7196 「熱可塑性プラスチックフィルム及びシートの熱機械分析による軟化温度試験方法」に従って、軟化温度を測定した。

[0178] なお、使用した圧子の直径は 1.0 mm であり、軟化温度は、窒素気流下、50 gf の荷重をかけた状態で、25°C で 30 分間保持した後、昇温速度 5°C/min の条件で測定した。

<透湿度 (単位 : g/m²・24 h) >

JIS L-1099 B-1 法 (酢酸カリウム法) 記載の方法に準拠し、フィルムと水が接する面に、ナイロンタフタを重ねた後に、測定した。その後、透湿度を、24 時間の値に換算した。

<引張強度 (単位 : MPa)、弾性率 (単位 : MPa)、破断伸び (単位 : %) >

23℃、50%相対湿度下における弾性率(MPa)、引張強度(MPa)および破断伸び(%)を、引張試験機(インストロン社製 引張試験機 INSTRON 1123)により、JIS K-7311に記載の方法に準拠して測定した。

<硬さ: Shore A、Shore D>

JIS K 7311に記載の方法に準拠して、Shore A硬さを測定し、その結果を数値として示した。

- [0179] また、Shore A硬さが95以上のものについては、JIS K 7311に記載の方法に準拠して、Shore Dデュロメータを用いて硬さを測定し、その結果を数値として示した。

(アミド基含有ジオール)

製造例1 (アミド基含有ジオール1の製造)

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、30.1部のエチレンジアミンを仕込み、攪拌しながら十分に窒素置換した。その後、50℃に昇温し、同温度にて172.2部のε-カプロラク톤を徐々に添加した後、234部のアセトニトリルを添加し、20時間反応させた。

- [0180] 反応終了後、室温で静置して、結晶を析出させた後、得られた結晶をアセトニトリルで洗浄し、N,N'-ビス-(6-ヒドロキシカプロイル)エチレンジアミン(アミド基含有ジオール1)の白色粉末84.2部(収率58%、融点152℃)を得た。

- [0181] 製造例2 (アミド基含有ジオール2の製造)

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、44.9部の1,4-ブタンジアミンを仕込み、攪拌しながら十分に窒素置換した。その後、50℃に昇温し、同温度にて245.0部のε-カプロラク톤を徐々に添加した後、134部のテトラヒドロフランを添加し、6時間反応させた。

- [0182] 反応終了後、イソプロピルアルコールを用いて結晶化処理し、析出した生成物をイソプロピルアルコールで洗浄し、N,N'-ビス-(6-ヒドロキシカプロイル)ブタンジアミン(アミド基含有ジオール2)の白色粉末49

2部（収率31%、融点134℃）を得た。

[0183] 製造例3（アミド基含有ジオール3の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、18.1部のエチレンジアミンを仕込み、攪拌しながら十分に窒素置換した。その後、室温にて156.0部の γ -ブチロラク톤を徐々に添加し、20時間反応させた。

[0184] 反応終了後、イソプロピルアルコールを用いて結晶化処理し、析出した生成物をイソプロピルアルコールで洗浄し、N,N'-ビス-(4-ヒドロキシブチロイル)エチレンジアミン（アミド基含有ジオール3）の白色粉末28.6部（収率41%、融点142℃）を得た。

[0185] 製造例4（アミド基含有ジオール4の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、18.1部のエチレンジアミンを仕込み、攪拌しながら十分に窒素置換した。その後、80℃に昇温し、同温度にて120.2部の δ -バレロラク톤を徐々に添加した後、79部のイソプロピルアルコールを添加し、2時間反応させた。

[0186] 反応終了後、析出した生成物をイソプロピルアルコールで洗浄し、N,N'-ビス-(5-ヒドロキシバレロイル)エチレンジアミン（アミド基含有ジオール4）の白色粉末44.9部（収率57%、融点140℃）を得た。

[0187] 製造例5（アミド基含有ジオール5の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、135部のグリコール酸メチルを仕込みた後、氷水浴で冷やし、36部のエチレンジアミンを徐々に滴下した。次いで、30分間攪拌し、その後、100℃に昇温して、同温度にて5時間攪拌し、反応させた。

[0188] 反応終了後、250部のメタノールで結晶化処理し、得られた白色粉末を40℃にて7時間真空乾燥することによって、N,N'-ビス-(ヒドロキシアセチル)エチレンジアミン（アミド基顔油ジオール5）の白色粉末80部（収率76%、融点143℃）を得た。

（熱可塑性ポリウレタン樹脂および成形品）

実施例1（熱可塑性ポリウレタン樹脂1の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、53.46部のポリエチレングリコール（日油製 商品名：PEG#2000U 水酸基価54.8mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0189] 次いで、25.12部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（以下、プレポリマーと略す）を合成した。

[0190] 得られたプレポリマーに70部のジメチルアセトアミド（以下、DMAcと略す）を添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液（予め21.42部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0191] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿させ、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0192] その後、得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、92.1部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）1を得た。

[0193] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂1の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を、表1に示す。

<熱プレスシートの製造>

240℃に設定した真空プレス機（関西ロール社製）を用い、熱可塑性ポリウレタン樹脂1の熱プレスシートを成形した。

[0194] すなわち、0.3mm厚のシート（スペーサー形状；240×240×0.3mm厚の板に80×80×0.3mm、4個取り）において、1個の80×80×0.3mm当たり3.5部の熱可塑性ポリウレタン樹脂1を5分間予熱し、5MPaで2分間加圧した後、同プレス機に設置されている20℃に設定したプレス板を用いて、2.5MPaで加圧し、3分間冷却することによ

って、測定用シート試料を作製した。なお、熱板は5mm厚の真鍮板を用いた。

[0195] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表1に示す。

[0196] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表1に示す。

<溶媒キャストフィルムの製造>

25部の熱可塑性ポリウレタン樹脂1を75部のDMAcに溶解させ、熱可塑性ポリウレタン樹脂の溶液を調製した。その溶液をポリプロピレン板上に、アプリケーションャーを用いて厚み160μmとなるように塗工し、その後、100℃に設定した乾燥機で、窒素雰囲気下、1時間、DMAcを揮発除去した。これにより、厚み20μmの熱可塑性ポリウレタン樹脂1のキャストフィルムを成形した。

[0197] また、キャストフィルムの透湿度（単位：g/m²・24h）、引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）および破断伸び（単位：%）を測定した。その結果を、表1に示す。

[0198] 実施例2（熱可塑性ポリウレタン樹脂2の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、32.08部のポリエチレングリコール（日油製 商品名：PEG#2000U 水酸基価54.8mg KOH/g）、および、21.03部のポリ（エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン）共重合体（日油製 商品名：ポリセリンDC-1800E 水酸基価63.3mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0199] 次いで、25.47部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0200] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液（予め2

1. 42部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液)を5分かけて滴下した。

[0201] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿させ、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0202] その後、得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、94.2部の熱可塑性ポリウレタン樹脂(ポリウレタンエラストマー)2を得た。

[0203] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂2の重量平均分子量(Mw)、5%熱重量減少温度および流動開始温度を、表1に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂2の熱プレスシートを成形した。

[0204] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析(TMA)により測定した。その結果を、表1に示す。

[0205] また、測定用シート試料の引張強度(単位:MPa)、弾性率(単位:MPa)、破断伸び(単位:%)および硬さ(Shore A、Shore D)を測定した。その結果を、表1に示す。

<溶媒キャストフィルムの製造>

実施例1と同様の操作により、厚み20μmの熱可塑性ポリウレタン樹脂2のキャストフィルムを成形した。

[0206] また、キャストフィルムの透湿度(単位:g/m²・24h)、引張強度(単位:MPa)、弾性率(単位:MPa)および破断伸び(単位:%)を測定した。その結果を、表1に示す。

[0207] 実施例3(熱可塑性ポリウレタン樹脂3の製造)

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、58.71部のポリ(エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン)共重合体(日油製 商品名:ポリセリンDC-1800E 水酸基価63.3mg KOH/g)、を添加し、8

0℃で1時間加熱した。

[0208] 次いで、23.62部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0209] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液（予め17.67部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0210] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0211] その後、得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、93.0部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）3を得た。

[0212] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂3の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を、表1に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂3の熱プレスシートを成形した。

[0213] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表1に示す。

[0214] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表1に示す。

[0215] 実施例4（熱可塑性ポリウレタン樹脂4の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、29.85部のポリエチレングリコール（日油製 商品名：PEG#2000U 水酸基価54.8mg KOH/g）、および、29.36部のポリ（エチレンオキサイド-テトラ

ヒドロフラン) 共重合体 (日油製 商品名: ポリセリンDC-1800E 水酸基価 63.3 mg KOH/g) を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0216] 次いで、23.12部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0217] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液 (予め21.42部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液) を5分かけて滴下した。

[0218] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0219] その後、得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、88.2部の熱可塑性ポリウレタン樹脂 (ポリウレタンエラストマー) 4を得た。

[0220] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂4の重量平均分子量 (Mw)、5%熱重量減少温度および流動開始温度を、表1に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂4の熱プレスシートを成形した。

[0221] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析 (TMA) により測定した。その結果を、表1に示す。

[0222] また、測定用シート試料の引張強度 (単位: MPa)、弾性率 (単位: MPa)、破断伸び (単位: %) および硬さ (Shore A、Shore D) を測定した。その結果を、表1に示す。

[0223] 実施例5 (熱可塑性ポリウレタン樹脂5の製造)

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、59.44部のポリテトラエチレンエーテルグリコール (保土ヶ谷化学製 商品名: PTG-2000

S N 水酸基価 57.0 mg KOH/g) を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0224] 次いで、22.89部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0225] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液（予め17.67部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0226] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0227] 得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、93部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）5を得た。

[0228] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂5の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表2に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂5の熱プレスシートを成形した。

[0229] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表2に示す。

[0230] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表2に示す。

[0231] 実施例6（熱可塑性ポリウレタン樹脂6の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、56.5部のポリエステルポリオール（三井化学製 商品名：タケラックU-2024 水酸基価56

． 3 m g K O H ／ g ）

を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0232] 次いで、22.81部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0233] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液（予め17.67部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0234] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0235] 得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、92部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）6を得た。

[0236] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂6の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表2に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂6の熱プレスシートを成形した。

[0237] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表2に示す。

[0238] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表2に示す。

[0239] 実施例7（熱可塑性ポリウレタン樹脂7の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応器に、30.07部のアミド基含有ジオール1と、101.3部のポリカプロラクトンポリオール（ダイセル

化学製 商品名：PLACCEL 220）と、170部の脱水ジメチルアセトアミド（和光純薬製）とを投入し、100℃で加熱攪拌して、均一な溶液とした。

[0240] 次いで、これに、35部の脱水ジメチルアセトアミドに38.80部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（和光純薬製）を溶解させた溶液を、滴下し、滴下終了後、2時間加熱攪拌した。

[0241] その後、3000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、得られた固形物をろ過分別した後、500部のアセトニトリルで2回洗浄した。

[0242] 得られた白色固体を窒素気流下70℃で一晩加熱乾燥することによって、159.1部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）7を得た。

[0243] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂7の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表2に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂7の熱プレスシートを成形した。

[0244] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表2に示す。

[0245] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表2に示す。

[0246] 実施例8（熱可塑性ポリウレタン樹脂8の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応器に、35.31部のアミド基含有ジオール1と、118.90部のポリカーボネートポリオール（旭化成ケミカルズ製 商品名：Duranol T5652）と、200部の脱水ジメチルアセトアミド（和光純薬製）とを投入し、100℃で加熱攪拌して、均一な溶液とした。

[0247] 次いで、これに、45部の脱水ジメチルアセトアミドに46.52部の4

、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（和光純薬製）を溶解させた溶液を、滴下し、滴下終了後、2時間加熱撹拌を継続した。

[0248] その後、4000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、得られた固形物をろ過分別した後、1000部のアセトニトリルで2回洗浄した。

[0249] 得られた白色固体を窒素気流下70℃で一晩加熱乾燥することにより、182.0部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）8を得た。

[0250] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂8の重量平均分子量（M_w）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表2に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂8の熱プレスシートを成形した。

[0251] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表2に示す。

[0252] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表2に示す。

[0253] 実施例9（熱可塑性ポリウレタン樹脂9の製造）

窒素雰囲気下、撹拌機が装着された反応機に、32.08部のポリエチレングリコール（日油製 商品名：PEG#2000U 水酸基価54.8mg KOH/g）、および、21.03部のポリ（エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン）共重合体（日油製 商品名：ポリセリンDC-1800E 水酸基価63.3mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0254] 次に、これに、24.55部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0255] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に撹拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、

アミド基含有ジオール2のDMA c溶液（予め22.34部のアミド基含有ジオール2を30部のDMA cに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0256] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMA cを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0257] 得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって92部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）9を得た。

[0258] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂9の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表3に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂9の熱プレスシートを成形した。

[0259] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表3に示す。

[0260] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表3に示す。

[0261] 実施例10（熱可塑性ポリウレタン樹脂10の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、29.85部のポリエチレングリコール（日油製 商品名：PEG#2000U 水酸基価54.8mg KOH/g）、および、29.36部のポリ（エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン）共重合体（日油製 商品名：ポリセリンDC-1800E 水酸基価63.3mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0262] 次いで、24.91部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0263] 得られたプレポリマーに70部のDMA cを添加し、プレポリマーが均一

に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール3のDMAc溶液（予め15.89部のアミド基含有ジオール3を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0264] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0265] その後、得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、89.6部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）10を得た。

[0266] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂10の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を、表3に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂10の熱プレスシートを成形した。

[0267] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表3に示す。

[0268] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表3に示す。

[0269] 実施例11（熱可塑性ポリウレタン樹脂11の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、29.85部のポリエチレングリコール（日油製 商品名：PEG#2000U 水酸基価54.8mg KOH/g）、および、29.36部のポリ（エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン）共重合体（日油製、商品名：ポリセリンDC-1800E、水酸基価63.3mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0270] 次いで、23.97部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを

添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0271] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール4のDMAc溶液（予め16.83部のアミド基含有ジオール4を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0272] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0273] 得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、72.6部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）11を得た。

[0274] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂11の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表3に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂11の熱プレスシートを成形した。

[0275] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表3に示す。

[0276] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表3に示す。

[0277] 実施例12（熱可塑性ポリウレタン樹脂12の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、29.85部のポリエチレングリコール（日油製、商品名：PEG#2000U、水酸基価54.8mg KOH/g）、および、29.36部のポリ（エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン）共重合体（日油製、商品名：ポリセリンDC-1800E、水酸基価63.3mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

- [0278] 次いで、27.16部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。
- [0279] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール5のDMAc溶液（予め13.63部のアミド基含有ジオール5を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。
- [0280] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。
- [0281] 得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、86部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）12を得た。
- [0282] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂12の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表3に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂12の熱プレスシートを成形した。

- [0283] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表3に示す。
- [0284] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表1に示す。

- [0285] 比較例1（熱可塑性ポリウレタン樹脂13の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、53.46部のポリエチレングリコール（日油製 商品名：PEG#2000U 水酸基価54.8mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

- [0286] 次いで、35.95部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを

添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0287] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、1,4-ブタンジオールのDMAc溶液（予め10.59部の1,4-ブタンジオールを30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0288] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0289] 得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、96.7部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）13を得た。

[0290] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂13の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を表4に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂13の熱プレスシートを成形した。

[0291] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表4に示す。

[0292] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表4に示す。

<溶媒キャストフィルムの製造>

実施例1と同様の操作により、厚み20μmの熱可塑性ポリウレタン樹脂13のキャストフィルムを成形した。

[0293] また、キャストフィルムの透湿度（単位：g/m²・24h）、引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）および破断伸び（単位：%）を測定した。その結果を、表4に示す。

[0294] 比較例 2（熱可塑性ポリウレタン樹脂 14 の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、70.11 のポリ（エチレンオキサイドーテトラヒドロフラン）共重合体（日油製 商品名：ポリセリン DC-1800E 水酸基価 63.3 mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0295] 次いで、19.19 部の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0296] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液（予め10.71部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0297] 100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0298] 得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、91部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）14を得た。

[0299] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂14の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を、表4に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂14の熱プレスシートを成形した。

[0300] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表4に示す。

[0301] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表4に示す。

[0302] 比較例 3（熱可塑性ポリウレタン樹脂 15 の製造）

窒素雰囲気下、攪拌機が装着された反応機に、30.7部のポリ（エチレンオキサイドーテトラヒドロフラン）共重合体（日油製 商品名：ポリセリンDC-1800E 水酸基価63.3mg KOH/g）を添加し、80℃で1時間加熱した。

[0303] 次いで、34.5部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、80℃で2時間反応させ、プレポリマーを合成した。

[0304] 得られたプレポリマーに70部のDMAcを添加し、プレポリマーが均一に溶解するよう十分に攪拌した。次いで、プレポリマーのDMAc溶液を100℃に昇温し、そこに、アミド基含有ジオール1のDMAc溶液（予め34.8部のアミド基含有ジオール1を30部のDMAcに100℃で溶解させた溶液）を5分かけて滴下した。

[0305] 次いで、100℃にて30分間反応させた後、200部のDMAcを徐々に添加し、1時間反応させた。得られた反応溶液を2000部のアセトニトリルで再沈殿を行い、アセトニトリルにより繰り返し洗浄した後、吸引濾過した。

[0306] その後、得られた白色固体を80℃で減圧乾燥することによって、96部の熱可塑性ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー）15を得た。

[0307] 得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂15の重量平均分子量（Mw）、5%熱重量減少温度および流動開始温度を、表4に示す。

<熱プレスシートの製造>

実施例1と同様の操作により、熱可塑性ポリウレタン樹脂15の熱プレスシートを成形した。

[0308] 得られた測定用シート試料の軟化温度を、熱機械分析（TMA）により測定した。その結果を、表4に示す。

[0309] また、測定用シート試料の引張強度（単位：MPa）、弾性率（単位：MPa）、破断伸び（単位：%）および硬さ（Shore A、Shore D）を測定した。その結果を、表4に示す。

[0310]

[表1]

表1

実施例No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
原料成分	ポリイソシアネート		MDI	MDI	MDI	MDI
	高分子量ポリオール (質量比)		PEG#2000U	PEG#2000U /PC-DC1800E (60/40)	PC-DC1800E	PEG#2000U /PC-DC1800E (50/50)
	鎖伸長剤		アミド基含有ジオール1	アミド基含有ジオール1	アミド基含有ジオール1	アミド基含有ジオール1
熱可塑性ポリウレタン樹脂			1	2	3	4
物性	ハードセグメント含有量	(質量%)	40	40	33	33
	オキシエチレン基含有量	(質量%)	54	40	22	41
	重量平均分子量		186000	145000	165000	209000
	5%熱重量減少温度	(℃)	317	320	314	320
	流動開始温度	(℃)	195	196	184	196
熱プレスシート						
物性	軟化温度	(℃)	196	199	203	206
	引張強度	MPa	8.7	10.1	13.0	8.3
	弾性率	MPa	88.8	53.9	55.1	48.3
	破断伸び	%	140	100	430	180
	硬さ:ShoreA		95A	94A	93A	94A
	硬さ:ShoreD		44D	-	-	-
溶媒キャストフィルム						
物性	透湿度	g/m ² ・24h	171000	73000	-	-
	引張強度	MPa	23.4	26.8	-	-
	弾性率	MPa	44.0	47.6	-	-
	破断伸び	%	800	820	-	-

[0311] [表2]

表2

実施例No.			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
原料成分	ポリイソシアネート		MDI	MDI	MDI	MDI
	高分子量ポリオール (質量比)		PTG-2000SN	タケラックU-2024	PLACCEL220	Duranol T5652
	鎖伸長剤		アミド基含有ジオール1	アミド基含有ジオール1	アミド基含有ジオール1	アミド基含有ジオール1
熱可塑性ポリウレタン樹脂			5	6	7	8
物性	ハードセグメント含有量	(質量%)	33	33	33	33
	オキシエチレン基含有量	(質量%)	0	0	0	0
	重量平均分子量		148000	170000	308000	496000
	5%熱重量減少温度	(℃)	307	319	317	304
	流動開始温度	(℃)	198	196	212	212
熱プレスシート						
物性	軟化温度	(℃)	203	200	206	216
	引張強度	MPa	28.0	41.4	41.4	64.9
	弾性率	MPa	27.1	19.4	54.8	36.1
	破断伸び	%	550	710	600	490
	硬さ:ShoreA		93A	97A	94A	96A
	硬さ:ShoreD		-	48D	-	46D
溶媒キャストフィルム						
物性	透湿度	g/m ² ・24h	-	-	-	-
	引張強度	MPa	-	-	-	-
	弾性率	MPa	-	-	-	-
	破断伸び	%	-	-	-	-

[0312] [表3]

表3

実施例No.		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
原料成分	ポリイソシアネート	MDI	MDI	MDI	MDI
	高分子量ポリオール (質量比)	PEG#2000U /PC-DC1800E (60/40)	PEG#2000U /PC-DC1800E (50/50)	PEG#2000U /PC-DC1800E (50/50)	PEG#2000U /PC-DC1800E (50/50)
	鎖伸長剤	アミド基含有ジオール2	アミド基含有ジオール3	アミド基含有ジオール4	アミド基含有ジオール5
熱可塑性ポリウレタン樹脂		9	10	11	12
物性	ハードセグメント含有量 (質量%)	40	33	33	33
	オキシエチレン基含有量 (質量%)	41	22	22	41
	重量平均分子量	148000	198000	217000	135000
	5%熱重量減少温度 (°C)	327	260	278	299
	流動開始温度 (°C)	185	215	198	182
熱プレスシート					
物性	軟化温度 (°C)	182	191	224	202
	引張強度 MPa	12.7	3.3	5.2	3.6
	弾性率 MPa	47.3	22.6	60.6	41.1
	破断伸び %	410	30	30	30
	硬さ: ShoreA	81A	87A	98A	89A
	硬さ: ShoreD	-	-	43D	-
溶媒キャストフィルム					
物性	透湿度 $g/m^2 \cdot 24h$	-	-	-	-
	引張強度 MPa	-	-	-	-
	弾性率 MPa	-	-	-	-
	破断伸び %	-	-	-	-

[0313] [表4]

表4

比較例No.		比較例1	比較例2	比較例3
原料成分	ポリイソシアネート	MDI	MDI	MDI
	高分子量ポリオール (質量比)	PEG#2000U	PC-DC1800E	PC-DC1800E
	鎖伸長剤	1,4-BD	アミド基含有ジオール1	アミド基含有ジオール1
熱可塑性ポリウレタン樹脂		13	14	15
物性	ハードセグメント含有量 (質量%)	40	20	65
	オキシエチレン基含有量 (質量%)	54	27	12
	重量平均分子量	185000	213000	162000
	5%熱重量減少温度 (°C)	321	323	306
	流動開始温度 (°C)	150	148	214
熱プレスシート				
物性	軟化温度 (°C)	146	153	236
	引張強度 MPa	15.5	15.7	24.3
	弾性率 MPa	24.1	12.0	302.0
	破断伸び %	660	990	20
	硬さ: ShoreA	90A	87A	99A
	硬さ: ShoreD	-	-	67D
溶媒キャストフィルム				
物性	透湿度 $g/m^2 \cdot 24h$	250000	-	-
	引張強度 MPa	24.5	-	-
	弾性率 MPa	18.7	-	-
	破断伸び %	900	-	-

[0314] なお、表中の略号および商品名は、下記の通りである（以下同様）。

PEG#2000U：ポリエチレングリコール、数平均分子量2000、水酸基価54.8mg KOH/g、日油製

PC-DC-1800E：ポリエーテルポリオール（ポリセリンDC-1800E）、ポリ（エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン）共重合体、数平均分子量1800、水酸基価63.3mg KOH/g、日油製

PTG-2000SN：ポリテトラエチレンエーテルグリコール、数平均分子量2000、水酸基価57.0mg KOH/g、保土ヶ谷化学製

タケラックU-2024：ポリエステルポリオール、数平均分子量2000、水酸基価56mg KOH/g、三井化学製

PLACCEL220：ポリカプロラクトンポリオール、数平均分子量2000、水酸基価56mg KOH/g、ダイセル化学製

Duranol T5652：ポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000、水酸基価56mg KOH/g、旭化成ケミカルズ製

MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

1,4-BG：1,4-ブタンジオール

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

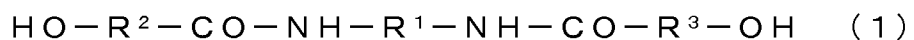
[0315] 本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、各種産業分野において用いることができ、とりわけ、透湿性が要求される産業分野において有効に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] ポリイソシアネートと、高分子量ポリオールと、鎖伸長剤とを、少なくとも反応させることにより得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂であって、

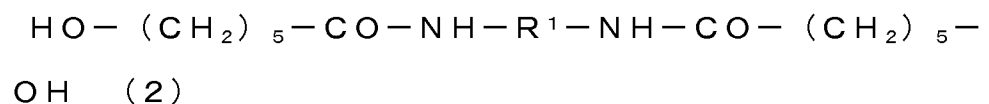
前記鎖伸長剤が、下記一般式（１）で示されるアミド基含有ジオールを含有し、

前記ポリイソシアネートと、前記アミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメントの含有量が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、３０～６０質量％であることを特徴とする、熱可塑性ポリウレタン樹脂。



（式中、 R^1 は、炭素数２～８の２価の脂肪族炭化水素基、炭素数３～８の２価の脂環含有炭化水素基、または、炭素数７～８の２価の芳香脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 および R^3 は、互いに同一または相異なって、炭素数１～５の２価の脂肪族炭化水素基、または、炭素数３～５の２価の脂環含有炭化水素基を示す。）

[請求項2] 前記アミド基含有ジオールが、下記一般式（２）で示されることを特徴とする、請求項１に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂。



（式中、 R^1 は、上記式（１）の R^1 と同意義を示す。）

[請求項3] 前記アミド基含有ジオールが、脂肪族ジアミンと、ヒドロキシカルボン酸またはその誘導体との反応により得られることを特徴とする、請求項１に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂。

[請求項4] 前記高分子量ポリオールが、オキシエチレン基を含有し、
前記オキシエチレン基の含有量が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、２０質量％以上、６０質量％以下であることを特徴とする、請求項１に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂。

- [請求項5] 厚み $20\ \mu\text{m}$ のフィルムにしたときの透湿度が $10000\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\ \text{h}$ 以上であることを特徴とする、請求項4に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂。
- [請求項6] 軟化温度が 160°C 以上であることを特徴とする、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂。
- [請求項7] ポリイソシアネートと、高分子量ポリオールと、鎖伸長剤とを、少なくとも反応させることにより得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂であって、
前記鎖伸長剤が、下記一般式(1)で示されるアミド基含有ジオールを含有し、
前記ポリイソシアネートと、前記アミド基含有ジオールとの反応により形成されるハードセグメントの含有量が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂の総量に対して、 $30\sim 60$ 質量%である熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形することにより得られることを特徴とする、成形品。
$$\text{HO}-\text{R}^2-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^1-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^3-\text{OH} \quad (1)$$

(式中、 R^1 は、炭素数 $2\sim 8$ の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数 $3\sim 8$ の2価の脂環含有炭化水素基、または、炭素数 $7\sim 8$ の2価の芳香脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 および R^3 は、互いに同一または相異なって、炭素数 $1\sim 5$ の2価の脂肪族炭化水素基、または、炭素数 $3\sim 5$ の2価の脂環含有炭化水素基を示す。)
- [請求項8] 前記熱可塑性ポリウレタン樹脂をフィルムに成形することにより得られることを特徴とする、請求項7に記載の成形品。
- [請求項9] 前記熱可塑性ポリウレタン樹脂を押出成形することにより得られることを特徴とする、請求項7に記載の成形品。
- [請求項10] 前記熱可塑性ポリウレタン樹脂を、非プロトン性極性溶媒に溶解させ、熱可塑性ポリウレタン樹脂の溶液を調製し、その後、前記溶液から、前記非プロトン性極性有機溶媒を除去することにより、フィルムとして形成されることを特徴とする、請求項8に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/65 (2006.01) i

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

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	BAEZ, J.E. et al, Degradable poly(ester-urethane)s based on poly(ϵ -caprolactone) with crystalline hard segments. Synthesis and characterization, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2010.08, Vol.51, No.2, pp.266-267	1-3, 7, 8
A	JP 59-82352 A (GAF Corp.), 12 May 1984 (12.05.1984), claims 5 to 10; examples 1-B, 3 & US 4448905 A & EP 105601 A1 & AU 1766583 A & ES 526072 A & ES 542182 A & BR 8305384 A & DK 419283 A & IL 69443 D & DK 419283 A0	1-10

☒ 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
30 May, 2011 (30.05.11)Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIN, I.S. et al, Lactone-based diol chain extenders for polyurethanes, Journal of Elastomers & Plastics, 1985, Vol.17, No.2, pp.140-149	1-10
A	LIN, I.S. et al, Lactone-based diol chain extenders for polyurethanes, Proceedings of the SPI Annual Technical/Marketing Conference, 1984, Vol.28th, No.Polyurethane Mark. Technol., pp.138-141	1-10
A	JP 11-29619 A (Nippon Miractran Co., Ltd.), 02 February 1999 (02.02.1999), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 7-267911 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 October 1995 (17.10.1995), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/65 (2006.01)i

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

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

CA/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
P, X	BAEZ, J. E. et al, Degradable poly(ester-urethane)s based on poly(ϵ -caprolactone) with crystalline hard segments. Synthesis and characterization, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2010.08, Vol.51, No.2, pp.266-267	1-3, 7, 8

☒ 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

3 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

武貞 亜弓

4 J

3 1 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 59-82352 A (ジーエーエフ・コーポレーション) 1984. 05. 12, 特許請求の範囲 5-10, 実施例 1 の B、実施例 3 & US 4448905 A & EP 105601 A1 & AU 1766583 A & ES 526072 A & ES 542182 A & BR 8305384 A & DK 419283 A & IL 69443 D & DK 419283 A0	1-10
A	LIN, I. S. et al, Lactone-based diol chain extenders for polyurethanes, Journal of Elastomers & Plastics, 1985, Vol. 17, No. 2, pp. 140-149	1-10
A	LIN, I. S. et al, Lactone-based diol chain extenders for polyurethanes, Proceedings of the SPI Annual Technical/Marketing Conference, 1984, Vol. 28th, No. Polyurethane Mark. Technol., pp. 138-141	1-10
A	JP 11-29619 A (日本ミラクトラン株式会社) 1999. 02. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 7-267911 A (積水化学工業株式会社) 1995. 10. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-10