(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
2020年3月19日(19.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/054348 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01)　*C08L 83/10* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)　*D01F 6/94* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/032885

(22) 国際出願日：　2019年8月22日(22.08.2019)

(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 2018-169005　2018年9月10日(10.09.2018)　JP

(71) 出願人: 三洋化成工業株式会社 **(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)** [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ Kyoto (JP).

(72) 発明者: 横井 知身 **(YOKOI, Tomomi)**; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 社領 耕平 **(SHARYO, Kohei)**; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 **(YASUTOMI & ASSOCIATES)**; 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： ポリウレタン樹脂組成物

(57) **Abstract:** Provided is a polyurethane resin composition that: has exceptional blocking resistance, elastic recovery, and residual strain as well as exceptional unwinding properties and smoothness when applied to elastic fibers; has suppressed elevation of the polyurethane spinning dope viscosity over time; and is less likely to generate shed sediment (scum) on the yarn path. This polyurethane resin composition (W) is characterized by: containing a block polymer (X) and a polyurethane resin (U); (X) having any one of a block (a1) composed of a polyester resin free of urethane bonds, a block (a2) composed of a polyester resin having urethane bonds, or a block (a3) composed of a polyurethane resin free of ester bonds, and also having a block (b1) composed of a C16-44 monovalent hydrocarbon group and/or a block (b2) composed of a monovalent polyorganosiloxane group; the polyurethane resin (U) having neither block (b1) nor block (b2); and a polyol that serves as a constituent monomer of the polyurethane resin (U) having no aromatic ring.

(57) 要約：耐ブロッキング性、弾性回復率及び残留歪率に優れる共に、弾性繊維に適用した場合、解舒性及び平滑性に優れ、ポリウレタン紡糸原液の経時的な粘度上昇が抑えられ、更には糸道上に脱落堆積物（スカム）が発生しにくいポリウレタン樹脂組成物を提供する。本発明のポリウレタン樹脂組成物（W）は、ブロックポリマー（X）とポリウレタン樹脂（U）とを含有し、（X）がウレタン結合を有しないポリエステル樹脂からなるブロック（ａ１）、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂からなるブロック（ａ２）又はエステル結合を有しないポリウレタン樹脂からなるブロック（ａ３）と、炭素数１６～４４の１価の炭化水素基からなるブロック（ｂ１）及び／又は１価のポリオルガノシロキサン基からなるブロック（ｂ２）とを有し、前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）が前記ブロック（ｂ１）及び前記ブロック（ｂ２）のいずれをも有さず、前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）の構成単量体としてのポリオールが芳香環を有しないことを特徴とする。

WO 2020/054348 A1

［続葉有］

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ポリウレタン樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂組成物、特に弾性繊維に好適に使用できるポリウレタン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリウレタン樹脂は引張強伸度、弾性回復率及び残留歪率等に優れることから、成形材料、塗料、接着剤、合成皮革、人工皮革及び弾性繊維等、広範囲の用途に利用されている。しかし、ポリウレタン樹脂をフィルム、シート又は弾性繊維として使用する場合、ブロッキング現象が発生しやすいという問題がある。この問題を解決する方法として、アミド系化合物や金属石けんのような滑剤又は無機質微粉末を配合する方法が開示されている（例えば、特許文献１参照）。

[0003] しかし、弾性繊維に従来の高級脂肪酸の金属塩を使用しても弾性繊維の紡糸工程において、解舒性及び平滑性が十分でない場合が多々ある。

また、この問題を改善すべく、脂肪酸金属塩の濃度を高くした場合、脂肪酸金属塩が凝集し、貯槽タンクでポリウレタン紡糸原液を貯蔵中に経時的に粘度が上昇し、このため配管内を通して、脂肪酸金属塩組成物の紡糸工程への輸送が困難になるという問題がある。

更に、固体粒子を使用するため、糸への均一付着が困難であり、また糸道上に脱落堆積物（スカム）が多く発生し、製造工程上問題となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平６－３２９１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、耐ブロッキング性、弾性回復率及び残留歪率に優れると

共に、弾性繊維に適用した場合、解舒性及び平滑性に優れ、ポリウレタン紡糸原液の経時的な粘度上昇が抑えられ、更には糸道上に脱落堆積物（スカム）が発生しにくいポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち本発明は、ブロックポリマー（Ｘ）とポリウレタン樹脂（Ｕ）とを含有するポリウレタン樹脂組成物であって、前記ブロックポリマー（Ｘ）がウレタン結合を有しないポリエステル樹脂からなるブロック（ａ１）、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂からなるブロック（ａ２）又はエステル結合を有しないポリウレタン樹脂からなるブロック（ａ３）と、炭素数１６～４４の１価の炭化水素基からなるブロック（ｂ１）及び／又は１価のポリオルガノシロキサン基からなるブロック（ｂ２）とを有し、前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）が前記ブロック（ｂ１）及び前記ブロック（ｂ２）のいずれをも有さず、前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）の構成単量体としてのポリオールが芳香環を有しないポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）である。

発明の効果

[0007] 本発明のポリウレタン樹脂組成物は、耐ブロッキング性、弾性回復率及び残留歪率に優れると共に、弾性繊維に適用した場合、解舒性及び平滑性に優れ、ポリウレタン紡糸原液の経時的な粘度上昇が抑えられ、更には糸道上に脱落堆積物（スカム）が発生しにくいため製造効率を大きく改善することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）は、ブロックポリマー（Ｘ）とポリウレタン樹脂（Ｕ）とを含有する。ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）がブロックポリマー（Ｘ）を含有することにより、耐ブロッキング性に優れ、弾性繊維として使用した場合には解舒性、平滑性、紡糸原液の粘度上昇抑制効果及びスカム発生抑制効果に優れたポリウレタン樹脂組成物が得られる。

[0009] 本発明におけるブロックポリマー（Ｘ）は、ウレタン結合を有しないポリ

エステル樹脂からなるブロック（ａ１）、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂からなるブロック（ａ２）又はエステル結合を有しないポリウレタン樹脂からなるブロック（ａ３）と、炭素数１６～４４の１価の炭化水素基からなるブロック（ｂ１）及び／又は１価のポリオルガノシロキサン基からなるブロック（ｂ２）とを有する。

[0010] ［ウレタン結合を有しないポリエステル樹脂からなるブロック（ａ１）］

ウレタン結合を有しないポリエステル樹脂からなるブロック（ａ１）を構成するポリエステル樹脂としては、縮合型ポリエステル樹脂、ポリラクトンポリオール及びポリカーボネートポリオール等が挙げられ、縮合型ポリエステル樹脂は末端に水酸基及び／又はカルボキシル基を有する。

[0011] 縮合型ポリエステル樹脂としては、数平均分子量（以下、Ｍｎと略記）又は化学式量が５００未満のポリオール（ｃ１）と炭素数２～２０のポリカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体［酸無水物、低級（炭素数１～４）アルキルエステル及び酸ハライド等］との縮合により得られるもの等が挙げられる。

[0012] 尚、本発明におけるＭｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、以下の条件で測定した値を意味する。

装置：「Ｗａｔｅｒｓ　Ａｌｌｉａｎｃｅ　２６９５」［Ｗａｔｅｒｓ社製］

カラム：「Ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　Ｓｕｐｅｒ　Ｈ－Ｌ」（１本）、「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ２０００、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ３０００、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ４０００（いずれも東ソー株式会社製）を各１本連結したもの」

試料溶液：０．２５重量％のテトラヒドロフラン溶液

溶液注入量：１０μｌ

流量：０．６ｍｌ／分

測定温度：４０℃

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリエチレングリコール

[0013] Ｍｎ又は化学式量が５００未満のポリオール（ｃ１）としては、炭素数２～２０の多価アルコール；炭素数２～２０の多価アルコールの炭素数２～１２のアルキレンオキサイド（以下、ＡＯと略記）付加物であってＭｎ又は化学式量が５００未満のもの；ビスフェノール（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ及びビスフェノールＦ等）の炭素数２～１２のＡＯ付加物であってＭｎ又は化学式量が５００未満のもの；ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート及びその炭素数２～１２のＡＯ付加物であってＭｎ又は化学式量が５００未満のもの；カルボン酸（塩）基、スルホン酸（塩）基、スルファミン酸（塩）基及びリン酸（塩）基からなる群から選ばれる少なくとも１種のイオン性基を有するジオール等が挙げられる。

Ｍｎ又は化学式量が５００未満のポリオール（ｃ１）は１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0014] 本発明における炭素数２～１２のＡＯとしては、エチレンオキサイド、１，２－又は１，３－プロピレンオキサイド、１，２－，１，３－又は２，３－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、スチレンオキサイド、α－オレフィンオキサイド及びエピクロルヒドリン等が挙げられる。

[0015] 炭素数２～２０の多価アルコールとしては、炭素数２～１２の直鎖又は分岐の脂肪族２価アルコールや、炭素数６～２０の脂環式２価アルコールや、炭素数８～２０の芳香脂肪族２価アルコールや、炭素数３～２０の３価アルコールや、炭素数５～２０の４～８価アルコール等が挙げられる。

[0016] 炭素数２～１２の直鎖又は分岐の脂肪族２価アルコールとしては、エチレングリコール、１，３－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、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－ドデカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，１３－トリデカンジオール、１，１４－テトラデカンジオー

ル、１，１８－オクタデカンジオール、１，２０－エイコサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコール等の直鎖アルコールや、１，２－、１，３－又は２，３－ブタンジオール、２－メチル－１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－１，７－ヘプタンジオール、３－メチル－１，７－ヘプタンジオール、４－メチル－１，７－ヘプタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、３－メチル－１，８－オクタンジオール及び４－メチルオクタンジオール等の分岐アルコール等が挙げられる。

[0017] 炭素数６～２０の脂環式２価アルコールとしては、１，４－シクロヘキサンジオール、１，３－又は１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，３－シクロペンタンジオール、１，４－シクロヘプタンジオール、２，５－ビス（ヒドロキシメチル）－１，４－ジオキサン、２，７－ノルボルナンジオール、テトラヒドロフランジメタノール、１，４－ビス（ヒドロキシエトキシ）シクロヘキサン、１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン及び２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン等が挙げられる。

[0018] 炭素数８～２０の芳香脂肪族２価アルコールとしては、ｍ－又はｐ－キシリレンジオール、ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン及びビス（ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等が挙げられる。

[0019] 炭素数３～２０の３価アルコールとしては、脂肪族トリオール（グリセリン及びトリメチロールプロパン等）等が挙げられる。

[0020] 炭素数５～２０の４～８価アルコールとしては、脂肪族ポリオール（ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリン及びジペンタエリスリトール等）や、糖類（ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド及びその誘導体）等が挙げられる。

[0021] カルボン酸（塩）基を有するジオールとしては、酒石酸（塩）、２，２－

ビス（ヒドロキシメチル）プロパン酸（塩）、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸（塩）及び３－［ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］プロパン酸（塩）等が挙げられる。

[0022] スルホン酸（塩）基を有するジオールとしては、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）エタンスルホン酸（塩）、２－［ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］エタンスルホン酸（塩）及び５－スルホ－イソフタル酸－１，３－ビス（２－ヒドロキシエチル）エステル（塩）等が挙げられる。

[0023] スルファミン酸（塩）基を有するジオールとしては、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）スルファミン酸（塩）、Ｎ，Ｎ－ビス（３－ヒドロキシプロピル）スルファミン酸（塩）、Ｎ，Ｎ－ビス（４－ヒドロキシブチル）スルファミン酸（塩）及びＮ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシプロピル）スルファミン酸（塩）等が挙げられる。

[0024] リン酸（塩）基を有するジオールとしては、ビス（２－ヒドロキシエチル）ホスフェート（塩）等が挙げられる。

[0025] カルボン酸（塩）基、スルホン酸（塩）基、スルファミン酸（塩）基及びリン酸（塩）基を構成する塩としては、アンモニウム塩、アミン塩（メチルアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、プロピルアミン塩、ジプロピルアミン塩、トリプロピルアミン塩、ブチルアミン塩、ジブチルアミン塩、トリブチルアミン塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、Ｎ－メチルエタノールアミン塩、Ｎ－エチルエタノールアミン塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン塩、ヒドロキシルアミン塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミン塩及びモルホリン塩等）、４級アンモニウム塩［テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩及びトリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム塩等］、アルカリ金属塩（ナトリウム塩及びカリウム塩等）が挙げられる。

[0026] イオン性基を有するジオールの内、ウレタン樹脂との相溶性の観点から好

ましいのは、カルボン酸（塩）基を有するジオール及びスルホン酸（塩）基を有するジオールである。

[0027] Ｍｎ又は化学式量が５００未満のポリオール（ｃ１）の内、ポリウレタン樹脂（Ｕ）との親和性及び得られるポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）の柔軟性の観点から好ましいのは脂肪族ジオールであり、更に好ましいのは炭素数２～２０の多価アルコール、特に好ましいのはエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール及び１，６－ヘキサンジオールである。

[0028] 炭素数２～２０のポリカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸、フマル酸及びマレイン酸等）、脂環式ジカルボン酸（ダイマー酸等）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ｔ－ブチルイソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸及び４，４’－ビフェニルジカルボン酸等）、３価又はそれ以上のポリカルボン酸（トリメリット酸及びピロメリット酸等）、これらの無水物（無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸及び無水トリメリット酸等）、これらの酸ハロゲン化物（アジピン酸ジクロライド等）、これらの低分子量アルキルエステル（コハク酸ジメチル及びフタル酸ジメチル等）並びこれらの併用が挙げられる。

[0029] 炭素数２～２０のポリカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の内でポリウレタン樹脂（Ｕ）との親和性及び得られるポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）の柔軟性の観点から好ましいのは、炭素数２～２０の脂肪族ジカルボン酸、そのエステル形成性誘導体及びこれらと芳香族ジカルボンとの併用であり、更に好ましいのは直鎖型の脂肪族ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体である。脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を併用する場合、芳香族ジカルボン酸の使用量はカルボン酸の総モル数に基づいて２０モル％以下が好ましい。炭素数２～２０のポリカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体は１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0030] ポリラクトンポリオールとしては、上記炭素数２～２０の多価アルコールを開始剤として炭素数３～１２のラクトンモノマー（β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン、η－カプリロラクトン、１１－ウンデカノラクトン及び１２－トリデカノイド等）を開環重合させたもの等が挙げられる。ラクトンモノマーは１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0031] ポリカーボネートポリオールとしては、上記炭素数２～２０の多価アルコール（好ましくは炭素数３～９、更に好ましくは炭素数４～６の脂肪族２価アルコール）の１種又は２種以上（好ましくは２～４種）と、低分子カーボネート化合物（例えば、アルキル基の炭素数１～６のジアルキルカーボネート、炭素数２～６のアルキレン基を有するアルキレンカーボネート及び炭素数６～９のアリール基を有するジアリールカーボネート）から、脱アルコール反応させながら縮合させることによって製造されるポリカーボネートポリオールが挙げられる。

[0032] ブロック（ａ１）を構成するポリエステル樹脂としてポリウレタン樹脂（Ｕ）との親和性及び得られるポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）の柔軟性の観点から好ましいのは縮合型ポリエステル樹脂であり、更に好ましいのは炭素数２～２０の多価アルコールと炭素数２～２０のジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とを構成単量体とするものである。

[0033] ［ウレタン結合を有するポリエステル樹脂からなるブロック（ａ２）］

ウレタン結合を有するポリエステル樹脂からなるブロック（ａ２）を構成するポリエステル樹脂としては、ポリエステルポリオールと有機ポリイソシアネート（ｄ）とを構成単量体とし、鎖伸長剤（ｅ）及び反応停止剤（ｆ）を任意の構成単量体とし、末端に水酸基、イソシアネート基又はアミノ基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

当該ポリエステルポリオールとしては、上記ブロック（ａ１）で例示した、縮合型ポリエステル樹脂で末端に水酸基を有するもの（縮合型ポリエステルポリオール）、ポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール等

が挙げられる。

[0034] ウレタン結合を有するポリエステル樹脂には、上記縮合型ポリエステルポリオール等と有機ポリイソシアネート（ｄ）とを繰り返し単位としてそれぞれ複数有するものや、上記縮合型ポリエステルポリオール等の一つを有機ポリイソシアネート（ｄ）でブロック（ｂ１）及び／又はブロック（ｂ２）とジョイントしたものが含まれる。

使用する構成単量体の種類と使用量を調整することにより、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂が有する末端の官能基を所望のものにすることができる。

[0035] 有機ポリイソシアネート（ｄ）としては、２個以上のイソシアネート基を有する炭素数８～２６の芳香族ポリイソシアネート（ｄ１）、炭素数４～２２の脂肪族ポリイソシアネート（ｄ２）、炭素数８～１８の脂環式ポリイソシアネート（ｄ３）、炭素数１０～１８の芳香脂肪族ポリイソシアネート（ｄ４）及びこれらの有機ポリイソシアネートの変性物（ｄ５）等が挙げられる。

[0036] 炭素数８～２６の芳香族ポリイソシアネート（ｄ１）としては、例えば１，３－又は１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－又は２，６－トリレンジイソシアネート（以下、トリレンジイソシアネートをＴＤＩと略記）、粗製ＴＤＩ、４，４’－又は２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、ジフェニルメタンジイソシアネートをＭＤＩと略記）、粗製ＭＤＩ、ポリアリールポリイソシアネート、４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアナトジフェニルメタン、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネート及びｍ－又はｐ－イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートが挙げられる。

[0037] 炭素数４～２２の脂肪族ポリイソシアネート（ｄ２）としては、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレ

ンジイソシアネート（以下、ＨＤＩと略記）、ドデカメチレンジイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、２，２，４－トリメチル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、２，６－ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（２－イソシアナトエチル）フマレート、ビス（２－イソシアナトエチル）カーボネート及び２－イソシアナトエチル－２，６－ジイソシアナトヘキサノエートが挙げられる。

[0038] 炭素数８～１８の脂環式ポリイソシアネート（ｄ３）としては、例えばイソホロンジイソシアネート（以下、ＩＰＤＩと略記）、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス（２－イソシアナトエチル）－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボキシレート及び２，５－又は２，６－ノルボルナンジイソシアネートが挙げられる。

[0039] 炭素数１０～１８の芳香脂肪族ポリイソシアネート（ｄ４）としては、例えばｍ－又はｐ－キシリレンジイソシアネート及びα，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0040] 炭素数８～２６の芳香族ポリイソシアネート（ｄ１）～炭素数１０～１８の芳香脂肪族ポリイソシアネート（ｄ４）の有機ポリイソシアネートの変性物（ｄ５）としては、前記ポリイソシアネートのウレタン基、カルボジイミド基、アロハネート基、ウレア基、ビウレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基又はオキサゾリドン基含有変性物［例えば、ウレタン変性ＭＤＩ、カルボジイミド変性ＭＤＩ及びトリヒドロカルビルホスフェート変性ＭＤＩ等の変性ＭＤＩ、ウレタン変性ＴＤＩ、ビウレット変性ＨＤＩ、イソシアヌレート変性ＨＤＩ及びイソシアヌレート変性ＩＰＤＩ］が挙げられる。

[0041] これらの中で弾性回復率及び残留歪みの観点から好ましいのは、炭素数８～２６の芳香族ポリイソシアネート（ｄ１）であり、更に好ましいのは、ＴＤＩ、ＭＤＩであり、特に好ましいのは、ＭＤＩ、最も好ましいのは４，４’－ＭＤＩである。である。有機ポリイソシアネート（ｄ）は、１種を単独

で用いても２種以上を併用してもよい。

[0042] 鎖伸長剤（ｅ）としては、水、上記Ｍｎ又は化学式量が５００未満のポリオール（ｃ１）及びＭｎ又は化学式量が５００未満のポリアミン化合物等が挙げられる。

[0043] Ｍｎ又は化学式量が５００未満のポリアミン化合物としては、炭素数２～３６の脂肪族ポリアミン、炭素数６～２０の脂環式ポリアミン、炭素数６～２０の芳香族ポリアミン、炭素数８～２０の芳香脂肪族ポリアミン、炭素数３～２０の複素環式ポリアミン、ヒドラジン又はその誘導体、炭素数２～２０のアミノアルコール類等が挙げられる。

[0044] 炭素数２～３６の脂肪族ポリアミンとしては、エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジヘキシレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチエレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン等のポリ（ｎ＝２～６）アルキレン（炭素数２～６）ポリ（ｎ＝３～７）アミン等が挙げられる。

[0045] 炭素数６～２０の脂環式ポリアミンとしては、１，３－又は１，４－ジアミノシクロヘキサン、４，４’－又は２，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン及びイソホロンジアミン等が挙げられる。

[0046] 炭素数６～２０の芳香族ポリアミンとしては、１，３－又は１，４－フェニレンジアミン、２，４－又は２，６－トリレンジアミン、４，４’－又は２，４’－メチレンビスアニリン等が挙げられる。

[0047] 炭素数８～２０の芳香脂肪族ポリアミンとしては、１，３－又は１，４－キシリレンジアミン、ビス（アミノエチル）ベンゼン、ビス（アミノプロピル）ベンゼン及びビス（アミノブチル）ベンゼン等が挙げられる。

[0048] 炭素数３～２０の複素環式ポリアミンとしては、２，４－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、ピペラジン及びＮ－（２－アミノエチル）ピペラジン等が挙げられる。

[0049] ヒドラジン又はその誘導体としては、二塩基酸ジヒドラジド例えばアジピ

ン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0050] 炭素数２～２０のアミノアルコール類としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、２－アミノ－２－メチルプロパノール及びトリエタノールアミン等が挙げられる。

[0051] 反応停止剤（ｆ）としては、炭素数１～１５のモノアルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、ドデシルアルコール及びミリスチルアルコール等）、炭素数１～１５のモノアミン（モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン及びモノオクチルアミン等のモノ又はジアルキルアミンや、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミン等のモノ又はジアルカノールアミン等）が挙げられる。

尚、反応停止剤（ｆ）を使用する場合、ブロック（ａ２）とブロック（ｂ１）及び／又はブロック（ｂ２）とを結合させるために、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂の少なくとも１つの末端を反応停止剤（ｆ）で封止しないことが必要である。

[0052] ［エステル結合を有しないポリウレタン樹脂からなるブロック（ａ３）］

エステル結合を有しないポリウレタン樹脂からなるブロック（ａ３）を構成するポリウレタン樹脂としては、活性水素成分と上記有機ポリイソシアネート（ｄ）とを構成単量体とする末端に水酸基、イソシアネート基又はアミノ基を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

使用する構成単量体の種類と使用量を調整することにより、ポリウレタン樹脂が有する末端の官能基を所望のものにすることができる。

[0053] ブロック（ａ３）に用いられる活性水素成分としては、Ｍｎが５００以上の高分子ポリオール（ｃ２）であってエステル結合を有しないもの、上記鎖伸長剤（ｅ）及び上記反応停止剤（ｆ）等が挙げられる。ブロック（ａ３）を構成するポリウレタン樹脂においては、これらの活性水素成分にエステル結合を有する化合物は含まれない。尚、高分子ポリオール（ｃ２）にポリエステルポリオールを用いたものは、上記ブロック（ａ２）を構成するウレタ

ン結合を有するポリエステル樹脂に含まれる。

[0054] Ｍｎが５００以上の高分子ポリオール（ｃ２）の内、エステル結合を有しないものとしては、上記Ｍｎ又は化学式量が５００未満のポリオール（ｃ１）に上記炭素数２～１２のＡＯを付加させたポリエーテルポリオール等が挙げられる。ＡＯは１種を単独で用いても２種以上を併用してもよく、後者の場合はブロック付加（チップ型、バランス型、活性セカンダリー型等）でもランダム付加でもこれらの併用系でもよい。

[0055] Ｍｎ又は化学式量が５００未満のポリオール（ｃ１）へのＡＯの付加は、例えば無触媒で又は触媒（アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒等）の存在下に常圧又は加圧下に１段階又は多段階で行なわれる。

[0056] ポリエーテルポリオールの具体例としては、ポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレング）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリ（オキシ－３－メチルテトラメチレン）グリコール、テトラヒドロフラン／エチレンオキサイド共重合ジオール及びテトラヒドロフラン／３－メチルテトラヒドロフラン共重合ジオール等が挙げられる。

これらの内、弾性回復率及び残留歪率の観点から好ましいのはポリ（オキシテトラメチレン）グリコールである。

[0057] ポリウレタン樹脂に反応停止剤（ｆ）を使用する場合、ブロック（ａ３）とブロック（ｂ１）及び／又はブロック（ｂ２）とを結合させるために、ポリウレタン樹脂の少なくとも１つの末端を反応停止剤（ｆ）で封止しないことが必要である。

[0058] ［炭素数１６～４４の１価の炭化水素基からなるブロック（ｂ１）］

炭素数１６～４４の１価の炭化水素基からなるブロック（ｂ１）を形成するために用いる原料としては、炭素数１６～４４のモノオール及び炭素数１６～４４（カルボキシル基の炭素を除く）のモノカルボン酸等が挙げられる。

[0059] 炭素数１６～４４のモノオールとして、耐ブロッキング性及び解舒性の観点から好ましいのは炭素数１８～４４のアルキルモノアルコール、更に好ま

しいのは炭素数１８～４２のアルキルモノアルコール、特に好ましいのはセチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、ベヘニルアルコール及びテトラコサノールである。

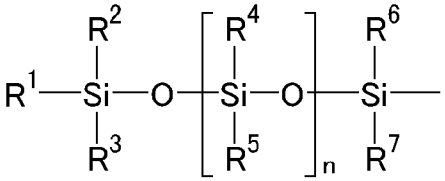
[0060] 炭素数１６～４４のモノカルボン酸として、耐ブロッキング性及び解舒性の観点から好ましいのはアルキルモノカルボン酸、更に好ましいのは炭素数１７～４２のアルキルモノカルボン酸、特に好ましいのはステアリン酸、ヘンエイコサン酸、ベヘン酸及びトリコサン酸である。

尚、本発明におけるモノカルボン酸の炭素数は、カルボキシル基の炭素を除いた炭素数である。

[0061] ［１価のポリオルガノシロキサン基からなるブロック（ｂ２）］

ブロック（ｂ２）における１価のポリオルガノシロキサン基は、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン基であることが好ましい。

[0062] [化1]



[0063] 一般式（１）におけるR^1は炭素数１～６のアルキル基を表し、R^2～R^7はそれぞれ独立に炭素数１～６の炭化水素基を表し、ｎは１～１００の整数である。

耐ブロッキング性及び耐摩耗性の観点から一般式（１）で表される基のケイ素含量は高い方が望ましいことから、R^1は炭素数１～３のアルキル基が好ましく、R^2～R^7は炭素数１～３のアルキル基が好ましい。

[0064] ブロック（ｂ２）を形成するための原料としては、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン基に水酸基を有する炭素数１～１２の炭化水素基が結合したモノオール及び一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン基にエポキシ基を有する炭素数１～１２の炭化水素基が結合したモノエポキサイド等が挙げられる。

[0065] 一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン基に水酸基を有する炭素

数１～１２の炭化水素基が結合したモノオールは、有機アルカリ金属化合物を開始剤として１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状ポリシロキサンをアニオン重合し、片末端がアルカリ金属シラノレートであるポリシロキサン（いわゆるリビングポリマー）を得て、これと水酸基を有するアルキルクロロシラン化合物とを反応させて片末端に水酸基を導入する方法や、有機アルカリ金属化合物を開始剤として環状ポリシロキサンをアニオン重合し、片末端がアルカリ金属シラノレートであるポリシロキサン（いわゆるリビングポリマー）を得て、これとジアルキルクロロシラン化合物とを反応させて片末端ＳｉＨ基含有ポリシロキサンを製造し、アリルアルコール等の分子末端に二重結合を１つ有するアルコールを白金系触媒によって反応させる方法等により得ることができる。

また、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン基にエポキシ基を有する炭素数１～１２の炭化水素基が結合したモノエポキサイドは、有機アルカリ金属化合物を開始剤として１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状ポリシロキサンをアニオン重合し、片末端がアルカリ金属シラノレートであるポリシロキサン（いわゆるリビングポリマー）を得て、これとエポキシ基を有するアルキルクロロシラン化合物とを反応させて片末端にエポキシ基を導入する方法等により得ることができる。

[0066] ［ブロックポリマー（Ｘ）］

ブロックポリマー（Ｘ）は、同一分子内にブロック（ａ１）、ブロック（ａ２）又はブロック（ａ３）とブロック（ｂ１）及び／又はブロック（ｂ２）とが、エステル結合、ウレタン結合及びアミド結合の内の少なくとも１種の結合を介して化学結合されている。

化学結合は、弾性回復率及び残留歪率の観点からエステル結合及び／又はウレタン結合であることが好ましい。

[0067] 上述の通り、ブロック（ａ１）の原料は末端官能基として水酸基及び／又はカルボキシル基を有し、ブロック（ａ２）及びブロック（ａ３）の原料は水酸基、イソシアネート基又はアミノ基を有する。一方、ブロック（ｂ１）

の原料の内、モノオールは水酸基をモノカルボン酸はカルボキシル基を有し、ブロック（ｂ２）の原料の内、モノオールは水酸基をモノエポキサイドはエポキシ基を有する。従って、ブロック（ａ１）、ブロック（ａ２）又はブロック（ａ３）とブロック（ｂ１）及び／又はブロック（ｂ２）のブロック間の結合はそれぞれのブロックに使用する原料を選択することにより、エステル結合、ウレタン結合及びアミド結合の内の任意の結合とすることができ、例えば、一方の末端官能基がカルボキシル基で他方が水酸基又はエポキシ基であればエステル結合が、一方が水酸基で他方がイソシアネート基であればウレタン結合が、一方がアミノ基で他方がカルボキシル基であればアミド結合が形成される。

[0068] ブロック（ａ１）、ブロック（ａ２）及びブロック（ａ３）に用いる原料は末端官能基（反応性基）を２個以上有し、ブロック（ｂ１）及びブロック（ｂ２）に用いる原料は末端官能基（反応性基）を１個有することから、ブロック（ａ１）、ブロック（ａ２）及び（ａ３）に用いる原料１モルに対してブロック（ｂ１）及び（ｂ２）に用いる原料１モルを反応させることにより、ブロックポリマー（Ｘ）はジブロック構造となる。

また、ブロック（ａ１）、ブロック（ａ２）及びブロック（ａ３）に用いる原料１モルに対してブロック（ｂ１）及びブロック（ｂ２）に用いる原料を２モル以上反応させることにより、ブロックポリマー（Ｘ）はマルチブロック構造となる。マルチブロック構造の際のブロック（ｂ１）及びブロック（ｂ２）に用いる原料は１種単独でも２種以上を併用してもよい。

[0069] ブロックポリマー（Ｘ）の重量平均分子量（以下、Ｍｗと略記）は、耐ブロッキング性、解舒性及び紡糸原液の粘度上昇抑制の観点から、１，０００～５０，０００が好ましく、更に好ましくは１，２００～４０，０００、特に好ましくは１，５００～３０，０００である。

尚、本明細書における、ブロックポリマー（Ｘ）のＭｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、以下の条件で測定した値のことを意味する。

装置：東ソー（株）製　ＨＬＣ－８１２０

カラム：ＴＳＫ　ＧＥＬ　ＧＭＨ６　２本　〔東ソー（株）製〕

測定温度：４０℃

試料溶液：０．２５重量％のテトラヒドロフラン溶液

溶液注入量：１００μＬ

検出装置：屈折率検出器

基準物質：東ソー（株）製　標準ポリスチレン（ＴＳＫｓｔａｎｄａｒｄ　ＰＯＬＹＳＴＹＲＥＮＥ）１２点（分子量　５００　１０５０　２８００　５９７０　９１００　１８１００　３７９００　９６４００　１９００００　３５５０００　１０９００００　２８９００００）

[0070] ブロックポリマー（Ｘ）は、上述のブロック（ａ１）、ブロック（ａ２）及びブロック（ａ３）の原料の内の少なくとも１種とブロック（ｂ１）及び／又はブロック（ｂ２）の原料とを常法によりエステル化反応、ウレタン化反応又はアミド化反応させて得られる。

また、各ブロックの原料を反応させる以外に、一方の原料を製造する際に他方の原料を共存させて一括して反応させて製造することもできる。例えば、ポリオールとポリカルボン酸を脱水縮合させてブロック（ａ１）を構成する縮合型ポリエステル樹脂を製造する際に、ブロック（ｂ１）の原料である炭素数１６～４４のモノオール又はモノカルボン酸を共存させて脱水縮合することによりブロック（ａ１）とブロック（ｂ１）を有するブロックポリマーを製造することができる。

[0071] ［ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）］

本発明のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）は、上記ブロックポリマー（Ｘ）とポリウレタン樹脂（Ｕ）とを含有する。

[0072] ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）に用いられるポリウレタン樹脂（Ｕ）は、活性水素成分と有機ポリイソシアネートとを構成単量体とするポリウレタン樹脂であって、上記ブロック（ｂ１）及びブロック（ｂ２）のいずれをも有さず、構成単量体としてのポリオールが芳香環を有しないポリウレタン樹脂

である。ポリウレタン樹脂（Ｕ）の構成単量体としてのポリオールが芳香環を有しないことによって、弾性回復率、残留歪率及び柔軟性に優れるポリウレタン樹脂組成物が得られる。

[0073] ポリウレタン樹脂（Ｕ）に用いられる活性水素成分としては、Ｍｎが５００以上の高分子ポリオール（ｃ２）であって芳香環を有しないもの、上記鎖伸長剤（ｅ）及び上記反応停止剤（ｆ）等が挙げられ、これらの活性水素成分はエステル結合を有していてもよい。

従って、ポリウレタン樹脂（Ｕ）に用いられる高分子ポリオール（ｃ２）であって芳香環を有しないポリオールとしては、上述の縮合型ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオール等の内の芳香環を有しないポリオールが使用できる。活性水素成分のそれぞれの成分は１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0074] ポリウレタン樹脂（Ｕ）に用いられるＭｎが５００以上の高分子ポリオール（ｃ２）は、弾性回復率、残留歪率及び柔軟性の観点から、芳香環を有しないポリオールである必要があり、ポリエーテルポリオールであることが好ましく、更に好ましいのはポリ（オキシテトラメチレン）グリコールである。

[0075] Ｍｎが５００以上の高分子ポリオール（ｃ２）のＭｎは、ポリウレタン樹脂の柔軟性及び原料の取扱い性の観点から、好ましくは５００～１０，０００、更に好ましくは１，０００～４，０００、特に好ましくは１，５００～２，５００である。

[0076] ポリウレタン樹脂（Ｕ）に用いられる有機ポリイソシアネートとしては、上記有機ポリイソシアネート（ｄ）と同様のものが挙げられるが、ポリウレタン樹脂の弾性回復率及び残留歪率の観点から、２個以上のイソシアネート基を有する炭素数８～２６の芳香族ポリイソシアネート（ｄ１）が好ましく、更に好ましいのはＴＤＩ、粗製ＴＤＩ、ＭＤＩ、粗製ＭＤＩ及びこれらのイソシアネートの変性物、特に好ましいのはＭＤＩ、最も好ましいのは４，

４’－ＭＤＩである。

[0077] ポリウレタン樹脂（Ｕ）のＭｗは、引張強度の観点から、好ましくは５０，０００～１，０００，０００、更に好ましくは１００，０００～５００，０００である。

尚、本明細書において、ポリウレタン樹脂（Ｕ）のＭｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、以下の条件で測定した値のことを意味する。

装置：「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」［東ソー（株）製］

カラム：「Ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ α」＋「ＴＳＫｇｅｌ α－Ｍ」［いずれも東ソー（株）製］

試料溶液：０．１２５重量％のジメチルホルムアミド溶液

溶液注入量：１００μｌ

流量：１ｍｌ／分

測定温度：４０℃

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリスチレン

[0078] ポリウレタン樹脂（Ｕ）のウレタン基含有量は、得られるポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）の弾性回復率、残留歪率及び柔軟性の観点から（Ｕ）の重量に基づいて、好ましくは１０～２０重量％、更に好ましくは１２～１８重量％である。

[0079] ポリウレタン樹脂（Ｕ）の製造方法は特に限定されず、公知の方法等で製造できる。例えば、活性水素成分、有機ポリイソシアネート（ｄ）並びに必要により有機溶剤及び添加剤を一括して仕込んで反応させてもよいし、高分子ポリオール（ｃ２）と有機ポリイソシアネート（ｄ）とを反応させてイソシアネート基末端のプレポリマーを得た後、鎖伸長剤（ｅ）により伸長反応を行い、必要により反応停止剤（ｆ）により停止反応を行うこともできる。更に、反応装置としてニーダー等を用いることにより、上記反応を無溶剤下で行うこともできるが、ブロックポリマー（Ｘ）をポリウレタン樹脂（Ｕ）

に混合する容易さから有機溶剤を用いた製造方法が好ましい。

[0080] 本発明における有機溶剤としては、炭素数３～１０のケトン溶剤（アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等）、炭素数２～１０のエステル溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチル及びγ－ブチロラクトン等）、炭素数４～１０のエーテル溶剤（ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ及びジエチレングリコールジメチルエーテル等）、炭素数３～１０のアミド溶剤（Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン及びＮ－メチルカプロラクタム等）、炭素数２～１０のスルホキシド溶剤（ジメチルスルホキシド等）、炭素数１～８のアルコール溶剤（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びオクタノール等）及び炭素数４～１０の炭化水素溶剤（シクロヘキサン、トルエン及びキシレン等）等が挙げられる。ポリウレタン樹脂（Ｕ）の溶解性の観点からアミド系溶剤が好ましく、最も好ましいのはＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（以下、ＤＭＡＣと略記）である。

[0081] ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）は、ブロックポリマー（Ｘ）及びポリウレタン樹脂（Ｕ）を成分として含有するが、必要により上記有機溶剤、安定剤、顔料及びその他の添加剤（融着防止剤及び難燃剤等）を含有することができる。

[0082] 安定剤としては特に限定されず公知の酸化防止剤及び紫外線吸収剤を使用することができる。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤［２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール及びブチル化ヒドロキシアニソール等］；ビスフェノール系酸化防止剤［２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）等］；リン系酸化防止剤［トリフェニルフォスファイト及びジフェニルイソデシルフォスファイト等］等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤［２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン及び２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン等

］；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤［２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等］；サリチル酸系紫外線吸収剤［フェニルサリシレート等］；ヒンダードアミン系紫外線吸収剤［ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート等］等が挙げられる。

[0083] 顔料としては特に限定されず、公知の有機顔料及び無機顔料を使用することができる。

有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料及びキナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としてはクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物、金属塩（硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等）、金属粉末及びカーボンブラック等が挙げられる。

[0084] ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）におけるブロックポリマー（Ｘ）の使用量は、弾性回復率、残留歪率、耐ブロッキング性、解舒性、平滑性、紡糸原液の粘度上昇抑制効果及びスカム発生抑制効果の観点からポリウレタン樹脂（Ｕ）の重量を基準として、好ましくは０．１～１０重量％、更に好ましくは０．５～５重量％である。

安定剤の使用量は、ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）の重量に基づいて好ましくは０～５重量％、更に好ましくは０．１～３重量％である。

顔料の使用量は、ポリウレタン樹脂（Ｕ）の重量に基づいて好ましくは０～５重量％、更に好ましくは０．１～３重量％である。

[0085] ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）の製造方法としては、ブロックポリマー（Ｘ）及びポリウレタン樹脂（Ｕ）は任意の順序で混合することで行うが、ブロックポリマー（Ｘ）を均一にポリウレタン樹脂（Ｕ）に溶解又は分散させるため、ポリウレタン樹脂（Ｕ）を予め有機溶剤溶液とし、そこにブロックポリマー（Ｘ）を混合した後、加熱、混合処理を行うことが好ましい。

顔料、安定剤及びその他の添加剤は、ブロックポリマー（Ｘ）又はポリウレタン樹脂（Ｕ）の製造時の任意の段階で添加することでき、製造後にブロ

ックポリマー（Ｘ）及びポリウレタン樹脂（Ｕ）の混合時や（Ｗ）を用いてウレタンフィルムや弾性繊維等の成形物を製造する際に任意の段階で添加してもよい。

[0086] 本発明のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）は、弾性回復率、残留歪率及び伸び等の伸縮物性や耐ブロッキング性に優れるため、天然皮革を代替する合成皮革として、ウレタンフィルムを生地に貼り付けて製造される靴、鞄及び車両シート等広範な用途に使用できる。また、本発明のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）で作製した弾性繊維は解舒性及び平滑性にも優れる。更にポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）を含む弾性繊維生産用の紡糸原液は経時的に粘度が上昇しにくく、糸道上に脱落堆積物（スカム）が発生しにくいため、生産性も改善できるものである。溶融紡糸法で使用される場合は溶融状態、無溶剤ペレット又は無溶剤ブロックの形状で使用されるが、ブロックポリマー（Ｘ）とポリウレタン樹脂（Ｕ）の混合性を確保する観点からは、ＤＭＡＣ等の溶剤で樹脂濃度３０～８０重量％に希釈して乾式紡糸法で使用されることが好ましい。

実施例

[0087] 以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部を示す。

[0088] 製造例１ ［ブロックポリマー（Ｘ－１）の製造］

冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中に、アジピン酸６９５部、エチレングリコール４９８部、ベヘニルアルコール１６８部及び縮合触媒としてのテトラブトキシチタネート１．０部を入れ、１６０℃まで昇温し、常圧で１時間反応後、０．５～２．５ｋＰａの減圧下で生成する水及びエチレングリコールを留去しながら８時間反応させた。次いで２００℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及びエチレングリコールを留去しながら４時間反応させ、酸価が０．５以下になった時点で取り出して室温まで冷却後、粉砕して粒子化し、ブロックポリマー（Ｘ－１）を得た。回収されたエチレングリコールは１９０部で、ブロックポリマー（Ｘ－１）のＭ

ｗは７，５００であった。ブロックポリマー（Ｘ－１）はブロック（ａ１）とブロック（ｂ１）とを有する。

[0089] 製造例２　［ブロックポリマー（Ｘ－２）の製造］

冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中に、コハク酸５６０部、１，４－ブタンジオール５３３部、ベヘニルアルコール１６６部及び縮合触媒としてのテトラブトキシチタネート１．０部を入れ、１６０℃まで昇温し、常圧で１時間反応後、０．５～２．５ｋＰａの減圧下で生成する水及び１，４－ブタンジオールを留去しながら８時間反応させた。次いで２００℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及び１，４－ブタンジオールを留去しながら４時間反応させ、酸価が０．５以下になった時点で取り出して室温まで冷却後、粉砕して粒子化し、ブロックポリマー（Ｘ－２）を得た。回収された１，４－ブタンジオールは８８．８部で、ブロックポリマー（Ｘ－２）のＭｗは１，５００であった。ブロックポリマー（Ｘ－２）はブロック（ａ１）とブロック（ｂ１）とを有する。

[0090] 製造例３　［ブロックポリマー（Ｘ－３）の製造］

冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中に、アジピン酸７１４部、エチレングリコール３９７部、ベヘン酸１６６部及び縮合触媒としてのテトラブトキシチタネート１．０部を入れ、１６０℃まで昇温し、常圧で１時間反応後、０．５～２．５ｋＰａの減圧下で生成する水及びエチレングリコールを留去しながら８時間反応させた。次いで２００℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及びエチレングリコールを留去しながら４時間反応させて取り出し、室温まで冷却後、粉砕して粒子化し、ブロックポリマー（Ｘ－３）を得た。回収されたエチレングリコールは１００部で、ブロックポリマー（Ｘ－３）のＭｗは６，０００であった。ブロックポリマー（Ｘ－３）はブロック（ａ１）とブロック（ｂ１）とを有する。

[0091] 製造例４　［ブロックポリマー（Ｘ－４）の製造］

冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中に、アジピン酸６９８部、エチレングリコール４９８部及び縮合触媒としてのテトラブトキシチタネ

ート１．０部を入れ、１６０℃まで昇温し、常圧で１時間反応後、０．５～２．５ｋＰａの減圧下で生成する水及びエチレングリコールを留去しながら８時間反応させた。次いで２００℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及びエチレングリコールを留去しながら４時間反応させ（回収されたエチレングリコールは１９０部）、酸価が０．５以下になった時点で８０℃に冷却し、次いで、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート５０部を仕込んで９５℃に昇温した後１０時間反応させ、イソシアネート基を末端に有するポリエステル樹脂を得た後、ベヘニルアルコール７０部を仕込み、更に１０時間反応させた後、取り出して室温まで冷却後、粉砕して粒子化し、ブロックポリマー（Ｘ－４）を得た。ブロックポリマー（Ｘ－４）のＭｗは８，２００であった。ブロックポリマー（Ｘ－４）はブロック（ａ２）とブロック（ｂ１）とを有する。

[0092] 製造例５　［ブロックポリマー（Ｘ－５）の製造］

冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中にＭｎが２，０００のポリ（オキシテトラメチレン）グリコール［三菱ケミカル（株）製「ＰＴＭＧ２０００」：以下「ＰＴＭＧ２０００」と略記］２６６．５部、１，４－ブタンジオール２５．６部及びＤＭＡＣ５００部を加えた後、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート１４０．１部を添加し、７０℃で３時間反応させてイソシアネート基を末端に有するポリウレタン樹脂を得た。そこにステアリルアルコール６７．８部を仕込み、更に５時間反応させた後、イソシアネート基が消失したことを確認して、室温に冷却してブロックポリマー（Ｘ－５）の５０重量％ＤＭＡＣ溶液を得た。ブロックポリマー（Ｘ－３）のＭｗは１５，０００であった。ブロックポリマー（Ｘ－５）はブロック（ａ３）とブロック（ｂ１）とを有する。

[0093] 製造例６　［ブロックポリマー（Ｘ－６）の製造］

冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中に、ＰＴＭＧ２０００を２６４．０部、エチレングリコール３１．１部及びＤＭＡＣ５００部を加えた後、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート１６２．３部を添加し

、７０℃で３時間反応させてイソシアネート基を末端に有するポリウレタン樹脂を得た。そこにユニリン５５０［Ｍｎが５５０で平均炭素数約４０のアルキルモノアルコール：東洋アドレ（株）製］を４２．５部仕込み、更に５時間反応させた後、イソシアネート基が消失したことを確認して、室温に冷却してブロックポリマー（Ｘ－６）の５０重量％ＤＭＡＣ溶液を得た。ブロックポリマー（Ｘ－６）のＭｗは５０，０００であった。ブロックポリマー（Ｘ－６）はブロック（ａ３）とブロック（ｂ１）とを有する。

[0094] 製造例７　［ブロックポリマー（Ｘ－７）の製造］

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応容器に、ブチルリチウムを触媒として１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサンをアニオン重合して更にジメチルクロロシランを反応させて得られた片末端がブチル基で封鎖されもう一方の末端にＳｉＨ基を有する直鎖状ポリジメチルシロキサン（Ｍｎ＝４００）１００部と、アリルアルコール７２部中に酸化白金０．３部を懸濁させた懸濁液とを仕込み、１０５℃で１６時間撹拌下で反応させた。室温まで冷却した後、反応混合物をメンブレンフィルタ（ポリテトラフルオロエチレン［ＰＴＦＥ］、ポアサイズ０．４５μｍ）に通して不溶物を除去した。その後、ろ液に含まれる過剰なアリルアルコールを減圧下で除去して、Ｍｎが５００のα－ブチル－ω－ヒドロキシ変性ポリジメチルシロキサンを得た。

続いて、別の冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中に、アジピン酸６９５部、エチレングリコール５２０部、上記α－ブチル－ω－ヒドロキシ変性ポリジメチルシロキサン２８０部及び縮合触媒としてのテトラブトキシチタネート１．０部を入れ、１６０℃まで昇温し、常圧で１時間反応後、０．５～２．５ｋＰａの減圧下で生成する水及びエチレングリコールを留去しながら８時間反応させた。次いで２００℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及びエチレングリコールを留去しながら４時間反応させ、酸価が０．５以下になった時点で取り出して室温まで冷却後、粉砕して粒子化し、ブロックポリマー（Ｘ－７）を得た。回収されたエチレングリ

コールは２００部で、ブロックポリマー（Ｘ－７）のＭｗは６，３００であった。ブロックポリマー（Ｘ－７）は一般式（１）におけるR^1がブチル基で、R^2～R^7がいずれもメチル基であるブロックを有する。ブロックポリマー（Ｘ－７）はブロック（ａ１）とブロック（ｂ２）とを有する。

[0095] 比較製造例１　［ブロック化していないポリエステル樹脂（Ｘ’－１）の製造］

冷却管、撹拌機及び窒素導入管を備えた反応槽中に、アジピン酸６９５部、エチレングリコール５２０部及び縮合触媒としてのテトラブトキシチタネート１．０部を入れ、１６０℃まで昇温し、常圧で１時間反応後、０．５～２．５ｋＰａの減圧下で生成する水及びエチレングリコールを留去しながら８時間反応させた。次いで２００℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及びエチレングリコールを留去しながら４時間反応させ、酸価が０．５以下になった時点で取り出て室温まで冷却後、粉砕して粒子化し、ブロック化していないポリエステル樹脂（Ｘ’－１）を得た。回収されたエチレングリコールは２００部で、ポリエステル樹脂（Ｘ’－１）のＭｗは７，５００であった。

[0096] 比較製造例２　［芳香環含有ポリオールの製造］

攪拌装置及び温度制御装置を備えたステンレス製オートクレーブに、ＰＴＭＧ２０００を５２２．６部（１モル）、無水フタル酸７７．４部（２モル）及びアルカリ触媒（Ｎ－エチルモルフォリン）０．９部（０．０３モル部）を仕込み、窒素雰囲気下、０．２０ＭＰａ、１２０±１０℃で１時間反応させハーフエステル化を行った。

ハーフエステル化後、エチレンオキシド３６．４部（３モル部）を１２０±１０℃、圧力０．５０ＭＰａ以下となるよう制御しながら、５時間かけて滴下した後、１２０±１０℃で１時間熟成した。熟成終了後、未反応のエチレンオキサイドを０．１ＭＰａにて１時間減圧除去した。９０℃まで冷却した後、触媒除去のため、水と合成珪酸塩（協和化学社製「キョーワード６００」）を加えて加熱処理後、ろ過、減圧脱水し、Ｍｎが２，４３０の比較用

の芳香環含有ポリオールを得た。

[0097] 製造例８　［ポリウレタン樹脂（Ｕ－１）の製造］

高分子ポリオール（ｃ２）としてのＰＴＭＧ２０００を２００部、鎖伸長剤（ｅ）としての１，４－ブタンジオール３０部、有機ポリイソシアネート（ｄ）としての４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート１０９部及び有機溶剤としてのＤＭＡＣ７９０部を反応容器に仕込み、乾燥窒素雰囲気下、７０℃で１２時間反応させた。その後、反応停止剤（ｆ）としてのｎ－ブチルアルコール５．７部を仕込んで１時間末端停止反応を行い、ポリウレタン樹脂（Ｕ－１）の３０重量％ＤＭＡＣ溶液を得た。

[0098] 製造例９～１１　［ポリウレタン樹脂（Ｕ－２）～（Ｕ－４）の製造］

高分子ポリオール（ｃ２）を表１に記載のものに代える以外は製造例８と同様にして、ポリウレタン樹脂（Ｕ－２）～（Ｕ－４）の３０重量％ＤＭＡＣ溶液を得た。

[0099] 比較製造例３　［ポリウレタン樹脂（Ｕ’－１）の製造］

使用原料とその使用量を表１に記載のものに代える以外は製造例８と同様にして、ポリウレタン樹脂（Ｕ’－１）を製造した。

[0100]

[表1]

			製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	比較製造例3
ポリウレタン樹脂(U)の記号			U-1	U-2	U-3	U-4	U'-1
ポリウレタン樹脂(U)の原料	高分子ポリオール(c2)(部)	PTMG2000 (Mn=2000)	200	—	—	—	—
		サンニックス PP-2000 (Mn=2000)	—	200	—	—	—
		テ゛ュラノール G4672 (Mn=2000)	—	—	200	—	—
		サンエスター 4620 (Mn=2000)	—	—	—	200	—
		芳香環含有ポリオール（比較用） (Mn=2430)	—	—	—	—	243
	有機ポリイソシアネート(d)（部）	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (化学式量=250)	109	109	109	109	109
	鎖伸長剤(e)（部）	1,4-ブタンジオール (化学式量=90)	30	30	30	30	30
	反応停止剤(f)（部）	n-ブチルアルコール (化学式量=74)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	有機溶剤（部）	DMAC	790	790	790	790	890

[0101] 尚、表１において商品名で表した原料の組成は以下の通りである。

・ＰＴＭＧ２０００：Ｍｎ＝２，０００のポリ（オキシテトラメチレン）グリコール［三菱ケミカル（株）製］

・サンニックスＰＰ－２０００：Ｍｎ＝２，０００のポリオキシプロピレンジオール［三洋化成工業（株）製］

・デュラノールＧ４６７２：Ｍｎ＝２，０００のポリ（テトラメチレン／ヘキサメチレン）カーボネートジオール［旭化成（株）製］

・サンエスター４６２０：Ｍｎ＝２，０００のポリブチレンアジペートジオール［三洋化成工業（株）製］

[0102] 実施例１　［ポリウレタン樹脂組成物（Ｗ－１）の製造］

加温できる反応容器に製造例８で得られたポリウレタン樹脂（Ｕ－１）の３０重量％ＤＭＡＣ溶液１，０００部を仕込み、更にブロックポリマー（Ｘ－１）９部を投入し、８０℃に加温して、１時間混合して均一化した後、冷却することでポリウレタン樹脂（Ｕ－１）のＤＭＡＣ溶液にブロックポリマー（Ｘ－１）が分散した固形分濃度３０．６重量％のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ－１）を得た。

[0103] 実施例２～１０及び比較例１～３

ブロックポリマー（Ｘ）及びポリウレタン樹脂（Ｕ）の３０重量％ＤＭＡＣ溶液を表２に記載のものに代える以外は実施例１と同様にしてポリウレタン樹脂組成物（Ｗ－２）～（Ｗ－１０）及び比較用のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ’－１）～（Ｗ’－３）を得た。

尚、実施例５及び６におけるブロックポリマー（Ｘ－５）及び（Ｘ－６）は５０重量％ＤＭＡＣ溶液のため、ポリウレタン樹脂（Ｕ）１，０００部に対してブロックポリマー（Ｘ－５）又は（Ｘ－６）のＤＭＡＣ溶液１８部（固形分として９部）を投入した。

また、比較例３においては、「ブロックポリマー（Ｘ－１）９部」に代えて比較用の「ステアリン酸マグネシウム９部」を投入した。

[0104] 実施例１～１０のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ－１）～（Ｗ－１０）及び比較例１～３のポリウレタン樹脂組成物（Ｗ’－１）～（Ｗ’－３）を用い

て、以下の試験方法により測定したフィルムの弾性回復率及び残留歪率並びに貯蔵安定性評価としてのポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）の経時的粘度変化、弾性繊維に用いた際の解舒性及びスカムの発生についての評価結果を表２に示す。

[0105] ［１］弾性回復率及び残留歪率の測定方法

各実施例及び各比較例に係るポリウレタン樹脂組成物を、離型処理したガラス板上に１．０ｍｍの厚みに塗布し、７０℃の循風乾燥機で３時間乾燥した後、ガラス板から剥がすことにより、厚さが約０．２ｍｍのフィルムを作製した。

作製したフィルムから、縦１００ｍｍ×横５ｍｍの短冊状の試験片を切り出して標線間距離が５０ｍｍとなるように標線をつけた。この試験片をインストロン型引張り試験機（島津製作所社製オートグラフ）のチャックにセットして、２５℃の雰囲気下、５００ｍｍ／分の一定速度で標線間の距離が３００％になるまで伸長後、直ちに同じ速度で伸長前のチャック間の距離まで戻す操作を行った。この操作時の伸長過程における１５０％伸長時の応力（M_1）と戻り過程における１５０％伸長時の応力（M_2）を測定し、次式から弾性回復率を求めた。

弾性回復率（％）＝M_2／M_1×１００

また、前記操作後の標線間の距離（L_1）を測定してこの値と試験前の標線間の距離（L_0＝５０ｍｍ）を用いて下式から残留歪率（％）を求めた。

残留歪率（％）＝｛（L_1－L_0）／L_0｝×１００

残留歪率が小さい程、衣料用の弾性繊維に使用したときのフィット性が良好である。

[0106] ［２］ポリウレタン樹脂組成物の経時的粘度変化の評価方法

各実施例及び各比較例に係るポリウレタン樹脂組成物１００ｇを、蓋付き１４５ｍｌガラス製ボトルに入れ、５０℃の恒温槽中に３０日間静置した後の粘度（V_1）を測定し、この粘度（V_1）と製造直後の粘度（V_0）との差の絶対値を用いて次式から粘度変化率を求めて以下の判定基準により評価した

。

粘度変化率（％）＝（｜V_1－V_0｜／V_0）×１００

尚、粘度はＢＨ型粘度計を用いて温度２５℃で測定した。

＜判定基準＞

◎：粘度変化率が３０％以内

○：粘度変化率が３０％超、７０％以内

△：粘度変化率が７０％超、１５０％以内

×：粘度変化率が１５０％を超える

[0107] ［３］解舒性試験

各実施例及び各比較例に係るポリウレタン樹脂組成物を用いてポリウレタン繊維を乾式紡糸法で以下のようにポリウレタン弾性繊維を製造した。

まず、弾性繊維用油剤として流動パラフィン５０重量部及びポリジメチルシロキサン５０．０重量部を１１０～１２０℃で１時間混合した。

その後、ローラー給油で弾性繊維用油剤付着量がフィラメント重量に対し４重量％になるように付与させ、６００ｍ／分でボビンに巻き取り、４０Ｄの評価用ポリウレタン弾性繊維が巻き取られたチーズを得た。

その後、紡糸工程で巻き取ったチーズを５０℃で２週間エージングを行い、可変倍率（引き出し速度と巻き取り速度との比率の変更が可能）の引き出し巻き取り装置にかけた。

５０ｍ／分の速度で糸が引き出された時、糸が膠着により自身のチーズの中に巻き込まれずに解舒でき、異なるボビンに巻き取ることのできる最低の速度倍率（巻き取り速度／引き出し速度）を求め、次の基準で判定した。

一般的に、糸が膠着するため、巻き取り速度を引き出し速度よりも高速にして速度倍率を１．２倍以上として解舒を促すが、巻き取り時の糸の形状保持と巻き取る効率の観点から、速度倍率は１．２倍以上、２倍未満が好ましく、１．５倍以上、１．８倍未満が特に好ましいとされている。

＜判定基準＞

◎：速度倍数が１．５倍以上、１．８倍未満

○：速度倍数が１．２倍以上、１．５倍未満、又は１．８倍以上、２．０倍未満

×：速度倍数が２．０倍以上又は糸切れが発生

[0108] ［４］スカム発生の評価方法

スカム発生の有無の評価として、上記の紡糸工程を２４時間実施した後の糸道でのスカム発生を目視にて判定した。

＜判定基準＞

○：スカムの発生無し

△：スカムの発生が少し有り

×：スカムの発生が多い

[0109]

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
ポリウレタン樹脂組成物(W)の記号		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6	W-7	W-8	W-9	W-10	W-1	W-2	W-3
配合処方	ブロックポリマー(X) 種類	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-1	X-1	X-1	X-1	X'-1	ステアリン酸マグネシウム
	ブロックポリマー(X) 仕込量(部)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	ポリウレタン樹脂(U)の30%DMAC溶液 種類	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-2	U-3	U-4	U'-1	U-1	U-1
	ポリウレタン樹脂(U)の30%DMAC溶液 仕込量(部)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	(U)のウレタン基含有量(重量%)	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	13.5	15.2	15.2
評価結果	弾性回復率(%)	70	66	68	73	75	70	68	65	62	64	47	71	70
	残留歪率(%)	37	37	39	35	31	35	34	40	45	40	51	38	42
	ポリウレタン樹脂組成物(W)の経時安定性	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	×
	解舒性	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	○
	スカム発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

産業上の利用可能性

[0110] 本発明のポリウレタン樹脂組成物（W）は、耐ブロッキング性、弾性回復率及び残留歪率に優れることから、天然皮革を代替する合成皮革として、ウレタンフィルムを生地に貼り付けて製造される靴、鞄及び車両シート等広範な用途に使用できるほか、衣料や紙おむつ等の衛生材料に用いられる弾性繊維としても利用できる。特に弾性繊維では、紡糸原液の貯蔵安定性や解舒性を改善でき、紡糸時のスカム発生という不具合も解消できることから有用である。

請求の範囲

[請求項1] ブロックポリマー（Ｘ）とポリウレタン樹脂（Ｕ）とを含有するポリウレタン樹脂組成物であって、前記ブロックポリマー（Ｘ）が、

ウレタン結合を有しないポリエステル樹脂からなるブロック（ａ１）、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂からなるブロック（ａ２）又はエステル結合を有しないポリウレタン樹脂からなるブロック（ａ３）と、

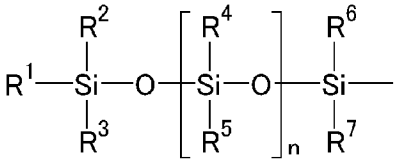
炭素数１６～４４の１価の炭化水素基からなるブロック（ｂ１）及び／又は１価のポリオルガノシロキサン基からなるブロック（ｂ２）とを有し、

前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）が前記ブロック（ｂ１）及び前記ブロック（ｂ２）のいずれをも有さず、

前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）の構成単量体としてのポリオールが芳香環を有しないポリウレタン樹脂組成物（Ｗ）。

[請求項2] 前記１価のポリオルガノシロキサン基が、一般式（１）で表される基である請求項１記載のポリウレタン樹脂組成物。

[化1]



［一般式（１）中、Ｒ^{1}は炭素数１～６のアルキル基を表し、Ｒ^{2}～Ｒ^{7}はそれぞれ独立に炭素数１～６の炭化水素基を表し、ｎは１～１００の整数である。］

[請求項3] 前記ブロックポリマー（Ｘ）の重量平均分子量が、１，０００～５０，０００である請求項１又は２記載のポリウレタン樹脂組成物。

[請求項4] 前記ブロック（ａ１）及び前記ブロック（ａ２）を構成するポリエステル樹脂が、エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール及び１，６－ヘキサンジオールからなる群から選

ばれる少なくとも１種を構成単量体とする請求項１～３のいずれか記載のポリウレタン樹脂組成物。

[請求項5] 前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）が、構成単量体としてポリ（オキシテトラメチレン）グリコールを含有する請求項１～４のいずれか記載のポリウレタン樹脂組成物。

[請求項6] 前記ポリウレタン樹脂（Ｕ）が、構成単量体として炭素数８～２６の芳香族ポリイソシアネート（ｄ１）を含有する請求項１～５のいずれか記載のポリウレタン樹脂組成物。

[請求項7] 弾性繊維用である請求項１～６のいずれか記載のポリウレタン樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/032885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, C08L83/10(2006.01)i, D01F6/94(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)
Int.Cl. C08L75/04, C08L67/02, C08L83/10, D01F6/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X A	JP 62-501778 A (THORATEC LABORATORIES CORPORATION) 16 July 1987, claims, examples & US 5506300 A claims, examples & WO 1986/003980 A1 & EP 211851 A1 & DE 3650342 C & AU 5302086 A & AT 124072 T	1-6 7
A	WO 2010/126098 A1 (KURARAY CO., LTD.) 04 November 2010 (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 October 2019 (29.10.2019)	05 November 2019 (05.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/032885

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 2-36248 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 06 February 1990 (Family: none)	1-7
A	JP 11-34179 A (TAKATA CORPORATION) 09 February 1999 & US 5945185 A & EP 891999 A1	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３２８８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L75/04(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, C08L83/10(2006.01)i, D01F6/94(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L75/04, C08L67/02, C08L83/10, D01F6/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 62-501778 A（ソラテツク　ラボラトリース　コーポレーシヨン） 1987.07.16, 請求の範囲, 実施例 & US 5506300 A　請求の範囲, 実施例 & WO 1986/003980 A1 & EP 211851 A1 & DE 3650342 C & AU 5302086 A & AT 124072 T	1-6 7
A	WO 2010/126098 A1（株式会社クラレ）2010.11.04, （ファミリーなし）	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．１０．２０１９	０５．１１．２０１９

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）　４Ｊ　４５１４
久保　道弘
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 2-36248 A（三洋化成工業株式会社）1990.02.06, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-34179 A（タカタ株式会社）1999.02.09, & US 5945185 A & EP 891999 A1	1-7