

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年6月5日 (05.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/065733 A1

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 国際特許分類:
C08G 18/10 (2006.01) F16C 13/00 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)</p> <p>(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000886</p> <p>(22) 国際出願日: 2007年8月20日 (20.08.2007)</p> <p>(25) 国際出願の言語: 日本語</p> <p>(26) 国際公開の言語: 日本語</p> <p>(30) 優先権データ:
特願 2006-319666
2006年11月28日 (28.11.2006) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ポリウレタン工業株式会社 (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目1番23号 Tokyo (JP).</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 國分徹也 (KOKUBUN, Tetsuya) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内 Kanagawa (JP). 中嶋佑平 (NAKASHIMA, Yuuhei) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内 Kanagawa (JP).</p> | <p>(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.</p> <p>(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>規則4.17に規定する申立て:
— 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
— 発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))</p> <p>添付公開書類:
— 国際調査報告書</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(54) Title: COMPOSITION CAPABLE OF FORMING URETHANE ELASTOMER

(54) 発明の名称: ウレタンエラストマー形成性組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a novel composition capable of forming a thermocurable urethane elastomer which has high hardness that is required in engineering applications such as a structural component or member constituting an industrial machine, has good heat resistance properties (E'_{100}/E'_{200}) and is highly safe. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An MDI prepolymer having a low viscosity and mild reactivity can be synthesized by using diphenylmethane diisocyanate containing 2,4-MDI at a ratio of 95% or more and polyol as the main ingredients. When an aromatic diamine containing no chlorine is used as a curing agent, it becomes possible to produce a cast elastomer which is environmentally friendly and has excellent mechanical properties and heat resistance.

(57) 要約: 【課題】産業機械を構成する部品・部材など工学的用途において要求される高い硬度を有すると共に、良好な耐熱特性 (E'_{100}/E'_{200}) を有し、かつ、安全性の高い熱硬化性ウレタンエラストマーを形成することができる新規な組成物を提供することにある。【解決手段】 95%以上の2,4'-MDIを含有するジフェニルメタンジイソシアネートとポリオールで主剤を構成することにより、低粘度で反応性の緩やかなMDIプレポリマーを合成可能とした。また、硬化剤として塩素を含有しない芳香族ジアミンを使用することによって、環境面にも優しく、機械物性・耐熱性に優れた注型エラストマーを得ることが可能となった。

WO 2008/065733 A1

明 細 書

ウレタンエラストマー形成性組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物、及び当該形成性組成物を用いたポリウレタンエラストマーの製造方法に関する。更に詳しくは、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下2, 4'-MDIと記載する）異性体の含有量の高いジフェニルメタンジイソシアネートを使用したイソシアネート基末端プレポリマーと、硬化剤として芳香族ジアミンから成る注型用ポリウレタンエラストマーであり、得られるポリウレタンエラストマーが優れた機械強度及び耐熱性を有することを特徴とするものである。

背景技術

- [0002] 注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物として、トルエンジイソシアネートや脂環族ポリイソシアネートとポリオールからなるイソシアネート基末端プレポリマーと、4, 4'-メチレンビス（3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン）等の塩素含有芳香族ジアミンを使用した熱硬化性ポリウレタンエラストマーについての先行文献として、特許文献1が存在する。

しかし、TDIモノマーは蒸気圧が高く、揮発性の高い物質として特定化学物質に指定されている。そのため、TDIを使用した物質については、製造や使用に関して厳しく規制されており、プレポリマー中の残留モノマーの除去等を徹底する必要がある。したがって、余分な工程や費用が掛かってしまう。

また、トルエンジイソシアネート系プレポリマーや脂環族ポリイソシアネート系プレポリマーを使用した場合は、得られる熱硬化性樹脂の強度には限界があり、高温時において弾性率が低下するなどの問題点も存在する。

- [0003] また強度面を向上させるために、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を使用したイソシアネート基末端プレポリマーを使用する方法が考え

られるが、トルエンジイソシアネートと比較すると、本発明で使用する芳香族ジアミンとの反応が格段に早くなってしまい、またイソシアネート基末端プレポリマーの粘度も増大するなどの弊害があり、成形が困難なものになってしまうなどの問題が生じてしまう。

[0004] また、湿分硬化シーラント用途として、2, 4'-MDI異性体を95質量%使用したイソシアネート基末端プレポリマーを使用することが報告されている（特許文献2）。

しかしこの方法は、湿分硬化の一液システムであるため、低粘度化に重点を置き、芳香族ジアミン系硬化剤とイソシアネート基末端プレポリマーの反応性については考慮されていない。そのため、イソシアネート基末端プレポリマーと硬化剤として芳香族ジアミンを反応させることにより注型用ポリウレタンエラストマーを得る2液タイプである本発明とは異なるものである。また、特許文献2における発明では、ロール部材で要求されている特性を満足できないものになってしまう。

特許文献1：特表平7-509274

特許文献2：特開2006-37099

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものである。

本発明の第1の目的は、高い硬度と、高い機械強度とを兼ね備えるとともに、産業機械を構成する部品・部材（特にロール）として長期にわたり使用することのできる耐久性（機械物性・耐熱性など）に優れた注型用ポリウレタンエラストマー成型物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、産業機械を構成する部品・部材など工学的用途において要求される高い硬度を有すると共に、成形時に良好な反応性を有し、環境面でも安全な注型用ポリウレタンエラストマーを形成することができる新規な組成物を提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記のような優れたウレタンエラストマー成型物を製造することのできる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の目的を達成するために、本発明者は鋭意検討した結果、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの代わりに、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート異性体を95%以上含有するジフェニルメタンジイソシアネートをイソシアネート基末端プレポリマーに使用することによって、上記課題を解決するに至った。

[0007] すなわち本発明は、次のI~VIである。

I. イソシアネート基末端プレポリマー(A)と、硬化剤(B)とからなる注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物であって、

(A)が、少なくとも95質量%以上の2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート異性体を含有するジフェニルメタンジイソシアネート(a1)と、数平均分子量が300~5,000の水酸基含有化合物(a2)からなるイソシアネート基末端プレポリマーであり、

(B)が、芳香族ジアミンであること、

を特徴とする注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。

II. イソシアネート基末端プレポリマー(A)が、NCO含有量が2.0~10.0質量%であって、かつ、粘度が75°Cで100~3,000 mm²/sで、かつ、ジフェニルメタンジイソシアネート残留モノマー含有量が2.5質量%以下である、上記Iに記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。

III. 硬化剤(B)が、塩素元素を含有しない芳香族ジアミンである上記I又はIIに記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。

IV. 硬化剤(B)が、3, 5-ビス(メチルチオ)ートルエンジアミンである、上記I又はIIに記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。

V. 硬化剤(B)が、4-クロロ-3, 5ジアミノ安息香酸イソブチルで

ある、上記 I 又は I I に記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。

V I . ポリオール (a 2) が、数平均分子量が 5 0 0 ~ 5 , 0 0 0 のポリ (テトラメチレンエーテル) グリコールである、上記 I から V のいずれかに記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。

V I I . 上記 I から V I のいずれかに記載の、注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物を用いて、 (A) 成分と (B) 成分のイソシアネート基 / 活性水素基のモル比を 0 . 8 ~ 1 . 2 で混合攪拌して金型に注入し、成型することを特徴とする注型用ポリウレタンエラストマーの製造方法。

V I I I . 上記 I から V I のいずれかに記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物から得られるロール部材。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、低粘度で、かつ、反応性に優れたイソシアネート基末端プレポリマーを得ることができる。さらには、硬化剤として 4 , 4 ' - メチレンビス (2 - クロロアニリン) (以下 M O C A と略す) 等に代表される塩素含有芳香族ジアミンを使用しない場合は、環境面や作業面等で優れた効果を奏する。

本発明により得られるポリウレタンエラストマーは、産業機械を構成する部品・部材など、工学的用途において要求される高い硬度 (J I S - A による硬度で 8 0 以上、特に 9 0 以上) と、優れた機械物性、耐熱性を兼ね備えており、また、物性 (引張強度・伸び・引裂強度) のバランスにも優れている。従って、製紙ロール、製鉄ロール、給紙ロール等、種々の産業機械を構成する部品・部材として、本発明の成型物を好適に使用することができる。そして、優れた耐熱性を有する本発明の成型物は、高温で使用してもへたりが生じにくく、高温になりがちな産業機械を構成する部品・部材としての耐久性に優れている。

さらに、本発明の製造方法によれば、高い硬度と、優れた機械物性、耐熱性とを兼ね備えた注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物を確実に製

造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）は、少なくとも95質量%の2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート異性体を含むジフェニルメタンジイソシアネート（a1）と水酸基含有化合物（a2）からなるイソシアネート基末端プレポリマーである。

[0010] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）に使用する（a1）の含有量は、少なくとも95質量%以上で、より好ましくは97質量%以上、最適には98質量%以上である。

[0011] 本発明における水酸基含有化合物（a2）としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。これらの水酸基含有化合物（a2）は、数平均分子量300～5,000であり、中でも、数平均分子量400～3,000が好ましく、さらに好ましいのは、数平均分子量500～2,000の水酸基含有化合物である。この中でも好ましいのはポリエーテルポリオールである。

[0012] ポリエーテルグリコールとしては、ポリ（エチレンエーテル）グリコール、ポリ（プロピレンエーテル）グリコール及びポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（以下「PTMG」と略記）等を挙げることができる。これらは、エチレングリコール（以下「EG」と略記）、1, 3-ブタンジオール（以下「1, 3-BD」と略記）、1, 4-ブタンジオール（以下「1, 4-BD」と略記）、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール（以下「1, 2-PG」と略記）、1, 3-プロピレングリコール（以下「1, 3-PG」と略記）等の短鎖ジオールを開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド及びテトラヒドロフラン等の環式エーテルを開環重合して製造されるポリエーテル等の1種又は2種以上とからのポリエーテルポリオールである。こ

の中でも好ましいのは、PTMGである。

- [0013] ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-BD、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、デカメチレングリコール等の1種又は2種以上と、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、シュウ酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の1種又は2種以上とからのポリエステルポリオールである。またラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。
- [0014] ポリカーボネートジオールとしては、上述した短鎖ジオールと、ジフェニルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート等の低分子カーボネートからの縮重合によって得られるものが挙げられる。また、これらのポリカーボネートの混合物も使用できる。
- [0015] 本発明におけるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)は、2,4'-MDI(a1)と、数平均分子量300~5,000の水酸基含有化合物(a2)とを、イソシアネート基/水酸基(モル比)が1.6~2.0となる割合で仕込み、この系を、温度50~100℃で1~5時間反応させて得ることができる。
- [0016] 必要に応じて、NCO/OH反応を促進するための触媒を、イソシアネート基末端プレポリマーの製造時に添加することができる。適当な触媒は、既知のアミン化合物又は有機金属化合物又は4級アンモニウム塩等が挙げられる。

例として、以下の化合物を触媒として使用することができる：トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチ

ルジアミノジエチルエーテル、ビス(ジメチルアミノプロピル)ウレア、N-メチル-およびN-エチルモルホリン、N, N' -ジモルホリノジエチルエーテル (DMDEE)、N-シクロヘキシルモルホリン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルブタンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ジメチルピペラジン、N-ジメチル-アミノエチル-ピペリジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、N-ヒドロキシプロピルイミダゾール、1-アザシクロ[2. 2. 0]オクタン、1, 4-ジアザシクロ[2. 2. 2]オクタン (Dabco) およびアルカノールアミン化合物 (例えば、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチル-およびN-エチルジエタノールアミン)、ジメチルアミノエタノール、2-(N, N-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、N, N', N-トリス(ジアルキルアミノアルキルジアルキルアミノアルキル)ヘキサヒドロトリアジン (例えば、N, N', N-トリス(ジメチルアミノプロピル)-s-ヘキサヒドロトリアジン)、塩化鉄(II)、塩化亜鉛、鉛オクトエートおよび、好適には、スズ塩 (例えば、スズジオクトエート、スズジエチルヘキサエート、ジブチルスズジラウレートおよび/またはジブチルジラウリルスズメルカプチド)、2, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド (例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)、アルカリ金属水酸化物 (例えば、水酸化ナトリウム)、アルカリ金属アルコキシド (例えば、ナトリウムメトキシドおよびカリウムイソプロポキシド)、および/または10~20個の炭素原子および、必要に応じて、ペンダントOH基を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩、又はベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類、Ti化合物、特にアルキル基 (例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、好適にはエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル) を有するTi (I

V) -O-アルキル化合物等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

[0017] さらに必要に応じて、イソシアネート基末端プレポリマーの製造時に、既存の酸化防止剤、脱泡剤、紫外線吸収剤、反応調整剤などを添加することができる。

[0018] イソシアネート基末端プレポリマーのNCO含有量としては、2.0~10.0質量%であることが好ましく、更に好ましくは3.0~8.0質量%、最も好ましいのは3.5~6.0質量%とされる。

NCO含有量が2.0質量%未満であるイソシアネート基末端プレポリマーは、粘度が高くて流動性に劣るものであり、これを主剤とする組成物の注型操作が困難となる。一方、NCO含有量が10.0質量%を超えるイソシアネート基末端プレポリマーは、活性水素化合物（硬化剤）との反応性が過大であり、これを主剤とする組成物（硬化剤との混合物）は、流動性が急激に低下して注型操作が困難となる。

[0019] 本発明により得られるイソシアネート基末端プレポリマーは、75℃において、好ましくは50~3,000mm²/s、より好ましくは、200~1,500mm²/sの動的粘度を有する。粘度が50mm²/s以下になる場合は、注型の際に金型の隙間に樹脂が入り込み、硬化後の離型が困難になる。

粘度が3,000mm²/sを超えるイソシアネート基末端プレポリマーは、初期粘度が高く、活性水素化合物（硬化剤）との反応により流動性が急激に低下して注型操作が困難となる。

[0020] 本発明により得られるイソシアネート基末端プレポリマー（A）は、MDI残留モノマー含有量が2.5%以下である。残留モノマー含有量が2.5%より多いと、硬化反応の際に残留モノマーと硬化剤との反応が早く、混合初期粘度が増大し、注型が困難となる。本発明においては、残留モノマー含有量を2.5%以下にするために薄膜蒸留等を行ってもよい。

[0021] 硬化剤（B）としては、例えば、3,5-ビス（メチルチオ）-2,4-トルエンジアミン、3,5-ビス（メチルチオ）-2,6-トルエンジア

ミン、4, 4-メチレンビス- (2, 6-ジメチルアニリン)、4, 4-メチレンビス- (2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4, 4-メチレンビス- (2, 6-イソプロピルアニリン)、2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、クロロアニリン変性ジクロロジアミノジフェニルメタン、4, 4'-メチレンビス- (3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス- (2-クロロアニリン)、4-クロロ-3, 5-ジアミノ安息香酸イソブチル等の1種又は2種以上とからの芳香族ジアミンが挙げられる。

この中でも好ましいのは、分子中に塩素元素を1つ含有する芳香族ジアミンであり、さらに好ましいのは塩素元素を含有しない芳香族ジアミンである。塩素元素を含有する芳香族ジアミンとして好ましいのは4-クロロ-3, 5-ジアミノ安息香酸イソブチルであり、塩素元素を含有しない芳香族ジアミンとして最も好ましいのは3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 4-トルエンジアミンと3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 6-トルエンジアミン又は当該2成分の混合物である。

塩素元素を含有しない芳香族ジアミンを使用する場合は、成形時の作業環境もよく、環境負荷の低減にも多大な効果がある。

[0022] 本発明の形成性組成物において、イソシアネート基末端プレポリマー(A)と硬化剤(B)の混合割合としては、主剤(A)を構成するイソシアネート成分の有するイソシアネート基と硬化剤(B)を構成するポリオール成分の有する活性水素基とのモル比(イソシアネート基/活性水素基、R値)が0.8~1.2となるような割合であることが好ましく、特に好ましくは0.9~1.1となるような割合である。

[0023] イソシアネート基末端プレポリマー(A)と硬化剤(B)の混合時に、前述の触媒や既存の酸化防止剤、脱泡剤、紫外線吸収剤、反応調整剤等を予め添加することができ、触媒は硬化剤(B)に添加することが好ましい。

[0024] 本発明の注型用イソシアネート基末端プレポリマーと硬化剤を混合反応させて硬化させるプレポリマー法以外に、プレポリマーに使用した水酸基含有

化合物の一部を硬化剤に使用するセミワンショット法等が挙げられる。

[0025] 本発明の注型用ウレタンエラストマー成型物の具体的な製造手順としては、上記各原料と成形型を用い、例えば以下のようにして製造される。

1. イソシアネート基末端プレポリマー（A）、硬化剤（B）を均一に混合し、脱泡する。
2. プレヒートした成形金型に液を流し込み（注型）、加熱して硬化反応させる。このときの温度は60～200℃程度である。
3. しばらく加熱状態でおき、流し込んだ液が硬化したら、硬化物を型から取り出す（脱型）。
4. 所望であれば、脱型後の成型物を後加熱してもよい。

実施例

[0026] 本発明について、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定して解釈されるものではない。なお、実施例及び比較例において、「%」は全て「質量%」を意味する。

[0027] <合成例1>

温度計、攪拌機、窒素シール管、冷却管を備えた2Lサイズの4つ口フラスコの内部を窒素置換した。これに、2,4'-MDIを301部と、液温度が50℃に達したところで、数平均分子量： $M_n=1,000$ のPTMG「PTG-1000SN」（保土谷化学工業（株）製）を699部添加し、窒素雰囲気下、75℃で3時間にわたり攪拌混合することによって反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。以下、これをプレポリマー「P-1」と言う。

[0028] <合成例2>

温度計、攪拌機、窒素シール管、冷却管を備えた2Lサイズの4つ口フラスコの内部を窒素置換した。これに、2,4'-MDIを301部と、液温度が50℃に達したところで、数平均分子量： $M_n=1,000$ のポリブチレンアジペート「BA-1000」を699部添加し、窒素雰囲気下、75℃で3時間にわたり攪拌混合することによって反応させて、イソシアネート基

末端プレポリマーを得た。以下、これをプレポリマー「P-2」と言う。

[0029] <合成例3>

2, 4'-MDIを使用する代わりに、ルプラネートMIを301部使用した以外は、合成例1と同様にイソシアネート基末端プレポリマー「P-3」を合成した。

[0030] <合成例4>

2, 4'-MDIを使用する代わりに、4, 4'-MDIを301部使用した以外は、合成例1と同様にイソシアネート基末端プレポリマー「P-4」を合成した。

[0031] <合成例5>

2, 4'-MDIを使用する代わりにT-100を223部、PTG-1000SNを777部使用した以外は、合成例1と同様にイソシアネート基末端プレポリマー：P-5を合成した。

[0032] P-1~P-5のNCO含有量、75°Cでの粘度、残留モノマー含有量の測定結果を表1へ示す。

[0033] [表1]

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
イソシアネート	2,4'-MDI ルプラネートMI 4,4'-MDI T-100	301	301	301	301	223
ポリオール	PTG-1000 BA-1000	699	699	699	699	777
プレポリマー名称		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
NCO含有量 (%)		4.26	4.22	4.26	4.23	4.17
粘度 (mm ² /s, at75°C)		1310	2460	2880	3230	1000
残留モノマー含有量 (wt%)		2.2	2.4	4.3	4.4	0.7

[0034] <本発明で使用する原料の略称の説明>

2, 4'-MDI : 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート異性体を98%以上含有するジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業株式会社製）

4, 4'-MDI : 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート異性体を

99%以上含有するジフェニルメタンジイソシアネート（ミリオネートMT、日本ポリウレタン工業株式会社製）

ルプラネートMI：2，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート異性体を約50%含有するジフェニルメタンジイソシアネート（武田薬品工業株式会社製）

T-100：2，4-トリレンジイソシアネート（ミリオネートT-100、日本ポリウレタン工業株式会社製）

PTG-1000SN：ポリテトラメチレンエーテルグリコール、数平均分子量 M_n ：1000（保土谷化学工業株式会社製）

BA-1000：数平均分子量 M_n ：1,000であるポリブチレンアジペート

MOCA：4，4'-ジアミノ-3，3'-ジクロロジフェニルメタン（イハラキュアミンMT、イハラケミカル工業株式会社製）

エタキュア-300：3，5-ビス（メチルチオ）-2，6-トルエンジアミン及び3，5-ビス（メチルチオ）-2，4-トルエンジアミンの混合物（エチル・コーポレーション社製）

CDAB：4-クロロ-3，5-ジアミノ安息香酸イソブチル（ワイエスケー株式会社製）

[0035] <実施例1～4、比較例1～5>

表2に記載する配合に従って、上記P-1～P-5を使用して、芳香族ジアミンとの反応性を確認するため、混合粘度とポットライフを測定した。結果を表2に示す。

測定の結果、4，4'-MDI系プレポリマーは反応が早く、2，4'-MDI系プレポリマーは、混合粘度も低くポットライフも長いものであった。

[0036]

[表2]

使用MDI	ブレポリマー	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
2,4'-MDI ↑ ルプラノートMI 4,4'-MDI 2,4-TDI	P-1 P-2 P-3 P-4 P-5	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	エタキュア-300 GDAB MOCA	10.3	11.6	11.7	12.8	10.3	10.3	10.1	12.9	12.6
配合比(R値)		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
混合粘度 (mPa・S、2分後)		3700	4100	1900	2300	22500	測定不可	2100	7300	2300
ポットライフ		4分0秒	6分40秒	8分10秒	6分20秒	3分20秒	注型不可	7分40秒	5分20秒	16分20秒

[0037] <実施例5～8、比較例6～10>

表3に記載する配合に従って、前記製造方法により、注型用ポリウレタンエラストマーを得た。得られた樹脂の硬度、引張強度（モジュラス [M10

0、M300]、TB)、伸び(EB)、引き裂き強度(TR)、反発弾性(Re)を測定した。

また、注型用ポリウレタンエラストマーの耐熱性を確認するため、貯蔵弾性率の測定を行なった。

結果を表3、表4に示す。なお、比較例7では、ポットライフが短すぎるため成形ができずサンプルを採取できなかつたため物性測定はできなかつた。

耐熱性確認のための貯蔵弾性率の試験は、比較例6は195℃、比較例8は189℃で樹脂が軟化しすぎたため、その温度で測定は中断した。したがって、耐熱性の数値(E'_{100}/E'_{200})を算出する際に、当該温度においての E' を E'_{200} の数値として使用した。

[0038] <実施例9>

下記表3の実施例5に示す処方(配合比)に従って、予め80℃に加熱準備しておいたプレポリマーP-1と硬化剤のエタキュア-300とを混合攪拌し、120℃に予熱されているロール芯金が配されている成形金型に注入し、120℃で5時間加熱硬化させた。その後、室温付近まで冷却して脱型することにより、ロール芯金の表面が硬化物(弾性部材)により被服されたロールを製造した。得られたロールの高度を測定した結果、JIS-A硬度で90、Shore-D硬度で40であった。

[0039] <実施例10>

下記表3の実施例6に示す処方(配合比)に従って、予め80℃に加熱準備しておいたプレポリマーP-2と硬化剤のCDABとを混合攪拌し、120℃に予熱されているロール芯金が配されている成形金型に注入し、120℃で5時間加熱硬化させた。その後、室温付近まで冷却して脱型することにより、ロール芯金の表面が硬化物(弾性部材)により被服されたロールを製造した。得られたロールの高度を測定した結果、JIS-A硬度で93、Shore-D硬度で41であった。

[0040] <実施例11>

下記表 3 の実施例 7 に示す処方（配合比）に従って、予め 80℃ に加熱準備しておいたプレポリマー P-1 と硬化剤の CDAB とを混合攪拌し、120℃ に予熱されているロール芯金が配されている成形金型に注入し、120℃ で 5 時間加熱硬化させた。その後、室温付近まで冷却して脱型することにより、ロール芯金の表面が硬化物（弾性部材）により被服されたロールを製造した。得られたロールの高度を測定した結果、JIS-A 硬度で 90、Shore-D 硬度で 38 であった。

[0041] <実施例 12>

下記表 3 の実施例 8 に示す処方（配合比）に従って、予め 80℃ に加熱準備しておいたプレポリマー P-1 と硬化剤の MOCA とを混合攪拌し、120℃ に予熱されているロール芯金が配されている成形金型に注入し、120℃ で 5 時間加熱硬化させた。その後、室温付近まで冷却して脱型することにより、ロール芯金の表面が硬化物（弾性部材）により被服されたロールを製造した。得られたロールの高度を測定した結果、JIS-A 硬度で 96、Shore-D 硬度で 50 であった。

[0042]

[表3]

使用MDI	プレポリマー	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
2,4'-MDI ↑ ルプラネートMI 4,4'-MDI 2,4-TDI	P-1 P-2 P-3 P-4 P-5	100	100	100	100
硬化剤	エタキュア-300 GDAB MOCA	10.3	11.6	11.7	12.8
配合比(R値)		1.05	1.05	1.05	1.05
硬度 (JIS-A)		91	93	89	96
硬度 (Shore-D)		40	42	37	51
M100 (MPa)		7.6	8	7.3	12.5
M300 (MPa)		13.5	15.3	12.6	20
TB (MPa)		60.6	72.5	48.3	66.3
EB (%)		530	570	590	480
TR (kN/m)		89.7	96.3	90.6	108.4
Re (%)		50	36	54	50
ガラス転移温度 (tan δピーク温度/°C)		-27	-8	-32	-25
ガラス転移温度 (E'ピーク温度/°C)		-45	-26	-49	-43
貯蔵弾性率	100°C 200°C	$4.05 \times E^{-2}$ $1.31 \times E^{-2}$	$3.96 \times E^{-2}$ $1.47 \times E^{-2}$	$4.86 \times E^{-2}$ $1.21 \times E^{-2}$	$9.2 \times E^{-2}$ $5.0 \times E^{-2}$
耐熱性 (E'_{100}/E'_{200})		3.1	2.7	4.0	1.8

[0043]

[表4]

使用MDI	プレポリマー	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
2,4'-MDI ↑ ルプラネートMI 4,4'-MDI 2,4-TDI	P-1 P-2 P-3 P-4 P-5	100	100	100	100	100
硬化剤	エタキュア-300 CDAB MOCA	10.3	10.3	10.1	12.9	12.6
配合比(R値)		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
硬度 (JIS-A)		87	測定不可	89	88	90
硬度 (Shore-D)		34	測定不可	34	35	41
M100 (MPa)		8.3	測定不可	6.6	6.0	6.7
M300 (MPa)		12.5	測定不可	13	13.8	14.1
TB (MPa)		59.1	測定不可	45.6	56.4	64.7
EB (%)		480	測定不可	460	450	460
TR (kN/m)		76.7	測定不可	74.4	77.7	79.6
Re (%)		46	測定不可	56	45	56
ガラス転移温度 (tan δ ピーク温度/°C)		-21	測定不可	-30	-14	-19
ガラス転移温度 (E' ピーク温度/°C)		-42	測定不可	-50	-36	-40
貯蔵弾性率	100°C 200°C	$1.88 \times E^{-2}$ $1.15 \times E^{-3}$	測定不可	$3.89 \times E^{-2}$ $2.19 \times E^{-3}$	$2.83 \times E^{-2}$ $5.96 \times E^{-3}$	$6.24 \times E^{-2}$ $1.18 \times E^{-2}$
耐熱性 (E'_{100}/E'_{200})		10.3	測定不可	17.8	4.7	5.3

[0044] 本発明で記載している水酸基含有化合物の数平均分子量は、製造メーカーの成績表の記載値、又は末端水酸基定量法により算出した。

[0045] (残留モノマー含有量)

得られたイソシアネート基末端プレポリマーを、ガスクロマトグラフィーで測定し、内部標準法により残留しているジフェニルメタンジイソシアネートの定量を行なった。(測定機器：ヒューレット・パッカード社製、HP 6890 Series GC System)

[0046] (ポットライフ測定)

ポットライフの測定は、下記に示すように測定した。

a. イソシアネート基末端プレポリマー (A) の液温を 80°C に加熱する

。

b. 各硬化剤（B）を下記温度に加熱する。

C D A B : 1 0 0 °C

M O C A : 1 2 0 °C

エタキュアー 3 0 0 は常温液体のため加熱の必要はない

c. （A）と（B）を所定の配合比でアジターで 3 0 秒間混合する。

d. 混合液を測定用の瓶に流し込み、1 2 0 °C のオイルバスに浸す。

d. B 型粘度計 H - 7 号ローターで、回転数 4 0 r p m にて粘度測定。

e. 混合粘度が 1 0 万 m P a ・ s に到達した時間をポットライフとする。

[0047] （硬度の測定方法）

J I S - K 6 2 5 3 に規定するデュロメータータイプ A 及びデュロメータータイプ D を使用し、J I S - K 7 3 1 2 に準じて測定を行った。

[0048] （機械物性の測定方法）

得られたウレタンエラストマーの各々について、J I S - K 7 3 1 2 に準拠して、引張強度、破断伸び、引裂強度、および反発弾性を測定した。

各測定は、温度 2 3 °C、相対湿度 5 0 % の恒温恒湿環境下で行った。

[0049] （貯蔵弾性率の測定方法）

[ガラス転移温度]

まず、エラストマー組成物を構成する硬化体を、5 0 mm × 5 mm × 2 mm に成形採寸して、試料を準備した。ついで、この試料を、引張治具のチャック間が 3 8 mm になるようにセットし、加振振幅 - 2 5 μ m ~ + 2 5 μ m、最小加重振幅 0 g f、プリロード荷重 5 0 . 0 g f、周波数 1 1 H z の正弦波歪を与え、- 1 0 0 °C ~ 2 0 0 °C の範囲における t a n δ（損失正接）と E'（貯蔵弾性率）と E''（損失弾性率）を、昇温速度 2 °C / m i n で 2 °C 毎に測定した。そして、この t a n δ と E'' がピークを示す温度をガラス転移温度とした。（使用機器：オリエンテック製 D D V - 2 5 F P）

[0050] （耐熱性）

上記測定方法で測定した E' 値は貯蔵弾性率であり、樹脂の弾性としての特

性を反映する。

100°CでのE' 値を200°CでのE' 値で除した値 (E'_{100}/E'_{200}) を、耐熱性を示す値とした。この値が小さいほど高温時でも弾性を保持できる耐熱性の良好な注型用エラストマー組成物となる。

産業上の利用可能性

- [0051] 本発明に係る成型物は、弾性（柔軟性）や機械強度が要求される種々の産業機器の構成部品として好適に使用することができ、本発明に係る注型用ポリウレタン形成性組成物を使用することにより、当該部品の耐久性を格段に向上させることができる。
- [0052] 本発明に係る注型用ポリウレタン形成性組成物は、従来公知の成型物では対応することのできなかつた、高温条件下で使用される構成部品として産業機器に搭載させることができ、高速化処理を行う産業機器（高温条件下で弾性部品を使用することが必要とされる産業機器）に対し新たな性能を付与することができる。

請求の範囲

- [1] イソシアネート基末端プレポリマー（A）と、硬化剤（B）とからなる注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物であって、
（A）が、少なくとも95質量%以上の2，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート異性体を含むジフェニルメタンジイソシアネート（a1）と、数平均分子量が300～5,000の水酸基含有化合物（a2）からなるイソシアネート基末端プレポリマーであり、
（B）が、芳香族ジアミンであること、
を特徴とする注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。
- [2] イソシアネート基末端プレポリマー（A）が、NCO含有量が2.0～10.0質量%であって、かつ、粘度が75℃で100～3,000mm²/sで、かつ、ジフェニルメタンジイソシアネート残留モノマー含有量が2.5質量%以下である、請求項1に記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。
- [3] 硬化剤（B）が、塩素元素を含有しない芳香族ジアミンである請求項1又は2に記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。
- [4] 硬化剤（B）が、3，5-ビス（メチルチオ）ートルエンジアミンである、請求項1又は2に記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。
- [5] 硬化剤（B）が、4-クロロ-3，5ジアミノ安息香酸イソブチルである、請求項1又は2に記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。
- [6] 水酸基含有化合物（a2）が、数平均分子量が500～5,000のポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールである、請求項1から5のいずれかに記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物。
- [7] 請求項1から6のいずれかに記載の、注型用ポリウレタンエラストマー形成性組成物を用いて、（A）成分と（B）成分のイソシアネート基／活性水素基のモル比を0.8～1.2で混合攪拌して金型に注入し、成型することを特徴とする注型用ポリウレタンエラストマーの製造方法。
- [8] 請求項1から6のいずれかに記載の注型用ポリウレタンエラストマー形成性

組成物から得られるロール部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000886

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G18/10(2006.01) i, C08G18/65(2006.01) i, F16C13/00(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08G18/00-18/87, F16C13/00</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 10-237153 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0017], [0033], [0042], [0043]; tables 1 to 3 (Family: none)</td> <td>1-3,7 4-6 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Edited by Keiji IWATA, Polyurethane Jushi Handbook, 1987, pages 340 to 343</td> <td>4,6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 4-222812 A (Bayer AG.), 12 August, 1992 (12.08.92), Par. No. [0002] & EP 450179 A1 & DE 4008628 A & CA 2037183 A</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y A	JP 10-237153 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0017], [0033], [0042], [0043]; tables 1 to 3 (Family: none)	1-3,7 4-6 8	Y	Edited by Keiji IWATA, Polyurethane Jushi Handbook, 1987, pages 340 to 343	4,6	Y	JP 4-222812 A (Bayer AG.), 12 August, 1992 (12.08.92), Par. No. [0002] & EP 450179 A1 & DE 4008628 A & CA 2037183 A	5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y A	JP 10-237153 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0017], [0033], [0042], [0043]; tables 1 to 3 (Family: none)	1-3,7 4-6 8												
Y	Edited by Keiji IWATA, Polyurethane Jushi Handbook, 1987, pages 340 to 343	4,6												
Y	JP 4-222812 A (Bayer AG.), 12 August, 1992 (12.08.92), Par. No. [0002] & EP 450179 A1 & DE 4008628 A & CA 2037183 A	5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 29 October, 2007 (29.10.07)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 06 November, 2007 (06.11.07)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000886

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 10-45865 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims 1, 2; Par. Nos. [0043] to [0045] (Family: none)	1-8
A	JP 5-247165 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93), Claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 10-195160 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2005-505664 A (Henkel KGaA), 24 February, 2005 (24.02.05), Claim 1 & US 2005/32973 A1 & EP 1434811 A & DE 10150722 A & CA 2463586 A & CN 1568337 A	1-8
A	JP 2006-274264 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 12 October, 2006 (12.10.06), Claims 11 to 24 & US 2006/223967 A & EP 1707584 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G18/10(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i, F16C13/00(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. C08G18/00-18/87, F16C13/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2007年									
日本国実用新案登録公報	1996-2007年									
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号								
X Y A	JP 10-237153 A (旭硝子株式会社) 1998.09.08, 請求項 1, [0016]-[0017], [0033], [0042], [0043], [表 1]-[表 3] (ファミリーなし)	1-3, 7 4-6 8								
Y	岩田敬治編, ポリウレタン樹脂ハンドブック, 1987, 第 340-343 頁	4, 6								
Y	JP 4-222812 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1992.08.12, [0002] & EP 450179 A1 & DE 4008628 A & CA 2037183 A	5								
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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 29. 10. 2007	国際調査報告の発送日 06. 11. 2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 武貞 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3130								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-45865 A (旭硝子株式会社) 1998. 02. 17, 請求項 1, 2, [0043]-[0045] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 5-247165 A (三洋化成工業株式会社) 1993. 09. 24, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-195160 A (三洋化成工業株式会社) 1998. 07. 28, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-505664 A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・ア ウフ・アクチエン) 2005. 02. 24, 請求項 1 & US 2005/32973 A1 & EP 1434811 A & DE 10150722 A & CA 2463586 A & CN 1568337 A	1-8
A	JP 2006-274264 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ イン コーポレイテッド) 2006. 10. 12, 請求項 11-24 & US 2006/223967 A & EP 1707584 A1	1-8