

(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
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/146266 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 63/00 (2006.01) *C08G 18/20* (2006.01)
A61M 1/18 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056996
- (22) 国際出願日: 2013年3月13日(13.03.2013)
- (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 2012-075471 2012年3月29日(29.03.2012) 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1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 住友 ゆう子(SUMITOMO Yuko); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 島田 哲也(SHIMADA Tetsuya); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: POLYURETHANE RESIN FORMING COMPOSITIONS FOR USE IN SEALING MEMBRANE MODULE

(54) 発明の名称: 膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide polyurethane resin forming compositions which are for use in sealing a membrane module and exhibit excellent curability and castability and low turbidity and which can ensure excellent flatness of a cut section when used as a sealing material for a membrane module and which can form a polyurethane resin that is less susceptible to elution. The present invention provides two polyurethane resin forming compositions which are for use in sealing a membrane module, namely, a polyurethane resin forming composition which comprises a chief material that contains (A) an organic polyisocyanate component and a curing agent that contains (B) a polyol component and which is characterized in that the chief material and/or the curing agent contains (C) a bicyclic amidinium salt represented by general formula (1), and a polyurethane resin forming composition which is characterized by comprising a chief material that comprises (A) an organic polyisocyanate component, a curing agent that comprises (B) a polyol component, and (C) a bicyclic amidinium salt represented by general formula (1).

(57) 要約: 本発明の目的は、硬化性及び注型性に優れ、また、濁度が低く、膜モジュールのシール材に用いた際の切断面の平滑性に優れ、溶出物が少ないポリウレタン樹脂が形成可能な膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物を提供することであり、本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、有機ポリイソシアネート成分(A)を含有する主剤と、ポリオール成分(B)を含有する硬化剤とからなるポリウレタン樹脂形成性組成物であって、前記主剤及び/又は前記硬化剤が一般式(1)で表される二環式アミジン塩(C)を含有することを特徴とする膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物; 有機ポリイソシアネート成分(A)からなる主剤と、ポリオール成分(B)からなる硬化剤と、一般式(1)で表される二環式アミジン塩(C)とからなることを特徴とする。



WO 2013/146266 A1

明 細 書

発明の名称：

膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物に関し、特に血液処理器又は浄水器のシール材用として好適な膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物としては、例えば、ポリオール成分としてヒマシ油系ポリオールとN, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンの混合物を用いたものが知られている(例えば、特許文献1参照)。

[0003] 近年、血液処理器又は浄水器の生産性向上のため、シール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物として速硬化性のものが要望されている。しかしながら、速硬化性にするためにはN, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンの含有量を多くせねばならず、注型前の混合液の粘度が高くなり、また可使時間が短くなるため注型作業がしづらい等の問題がある。また、シール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物の外観は濁度が低く透明であることが要望されているが、N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンの含有量が多くなると、樹脂の濁度が高くなり白濁化する傾向がある。一方、速硬化性にするためにジブチル錫ジラウレート等の金属系触媒を使用する方法もあるが、血液処理器等の用途に使用する場合、金属が血液中に溶出する可能性があり安全性に問題がある。

[0004] また、一般に中空糸膜モジュールでは、多数の中空糸を集束した束を円筒容器に充填した後、ポリウレタン樹脂形成性組成物を注入し、ポリウレタン樹脂溶液により中空糸間及び円筒容器間の接着を同時に行う。ポリウレタン

樹脂形成性組成物が固化した後、中空糸が結束された部分を中空糸の並び方向と垂直に切断を行う製造法が用いられている。しかし、従来のポリウレタン樹脂形成性組成物を用いた場合、切断後の端部を見ると、中空糸の頂点の高さと中空糸間に存在するポリウレタン樹脂の底面に段差（凹凸）が生じる。このような凹凸が大きいと汚染物質が端部に付着したり、血液処理に用いた場合は凹凸部に血液が残存したりするため、切断面の凹凸が小さく平滑性に優れていることが要望されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭53-61695号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

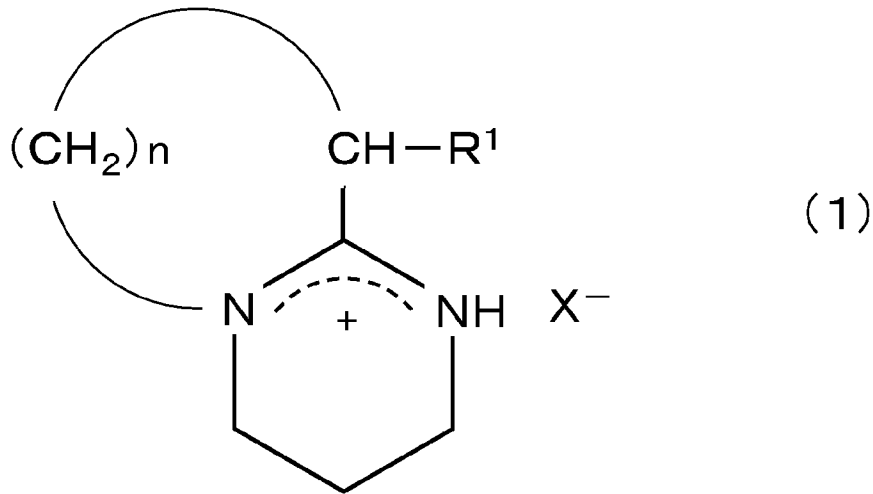
[0006] 本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、硬化性及び注型性に優れ、また、濁度が低く、膜モジュールのシール材に用いた際の切断面の平滑性に優れ、溶出物が少ないポリウレタン樹脂が形成可能な膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記問題点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、有機ポリイソシアネート成分（A）を含有する主剤と、ポリオール成分（B）を含有する硬化剤とからなるポリウレタン樹脂形成性組成物であって、前記主剤及び／又は前記硬化剤が一般式（1）で表される二環式アミジン塩（C）を含有することを特徴とする膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物；有機ポリイソシアネート成分（A）からなる主剤と、ポリオール成分（B）からなる硬化剤と、一般式（1）で表される二環式アミジン塩（C）とからなる膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物；前記組成物を用いてなる膜モジュールのシー

ル材；前記シール材を用いてなる膜モジュール；前記膜モジュールを用いてなる中空糸型血液処理器又は浄水器である。

[0008] [化1]



[0009] [式中、nは2～6の整数であり、R¹は水素原子、炭素数1～5の直鎖若しくは分岐のアルキル基、一般式(2)で表される基又は一般式(3)で表される基であり、X⁻は炭素数1～18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3～18の不飽和脂肪族カルボン酸、炭素数7～9の芳香族カルボン酸、炭素数6～8の芳香族スルホン酸及び炭素数2～11のアミノ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸のカルボキシル基又はスルホ基からプロトンを除いたアニオン並びに／又は炭素数6～8のフェノールの水酸基からプロトンを除いたアニオンである。]

[0010] [化2]



[0011] [式中、R²及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R³は水素原子、炭素数1～16のアルキル基又はフェニル基を表し、R²とR³は互いに結合して炭素数5～8の環を形成していてもよく、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。

]

発明の効果

[0012] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は以下の効果を奏する。

(1) 反応性に優れ、切断に良好な硬度を短時間で発現し、長時間その硬度を維持する。

(2) 粘度が低く注型性に優れる。

(3) 当該組成物から形成されてなるポリウレタン樹脂は、濁度が低く透明性に優れる。

(4) 当該組成物から形成されてなるポリウレタン樹脂を用いた膜モジュール端部の切断面は、平滑性に優れる。

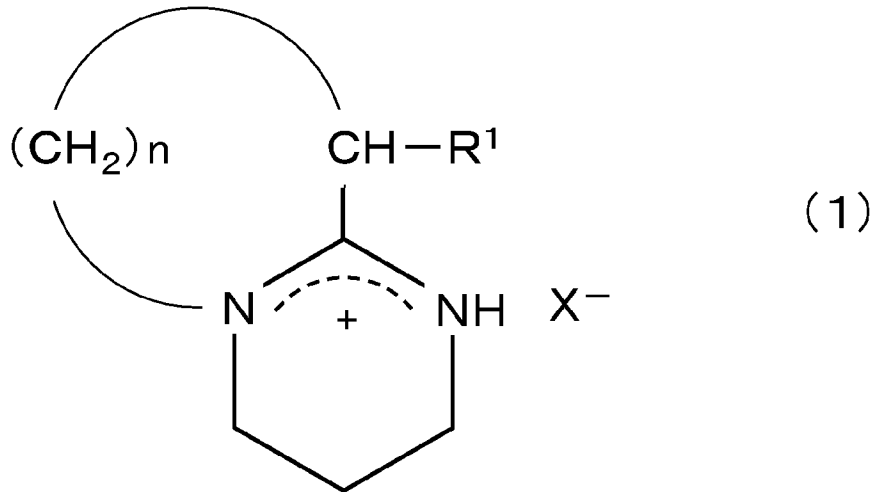
(5) 当該組成物から形成されてなるポリウレタン樹脂は溶出物が少なく、安全性に優れる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物には2種類の形態、すなわち、有機ポリイソシアネート成分(A)を含有する主剤と、ポリオール成分(B)を含有する硬化剤とからなり、前記主剤及び/又は前記硬化剤が一般式(1)で表される二環式アミジン塩(C)を含有する形態(形態1)と、有機ポリイソシアネート成分(A)からなる主剤と、ポリオール成分(B)からなる硬化剤と、一般式(1)で表される二環式アミジン塩(C)とからなる形態(形態2)がある。形態1及び形態2のいずれにおいても、触媒活性を有する一般式(1)で表される二環式アミジン塩(C)を用いることを特徴とする。

[0014]

[化3]



[0015] 一般式 (1) における n は 2 ~ 6 の整数であり、触媒活性の観点から 2 又は 4 であることが好ましい。

[0016] 一般式 (1) における R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐のアルキル基、一般式 (2) で表される基又は一般式 (3) で表される基である。

[0017] [化4]



[0018] 一般式 (2) ~ (3) における R^2 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^2 と R^3 は互いに結合して炭素数 5 ~ 8 の環を形成していてもよく、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。

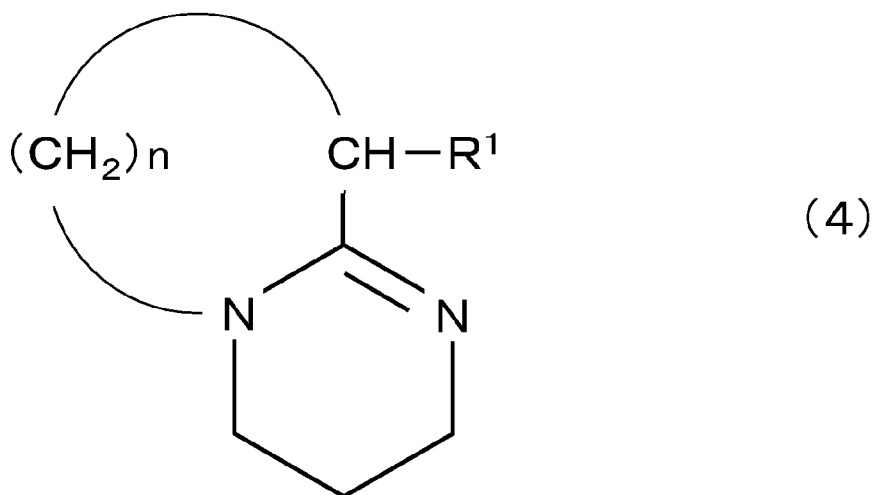
[0019] R^1 として、二環式アミジン塩 (C) の非溶出性の観点から好ましいのは、水酸基が存在することにより (C) がポリウレタン樹脂に組み込まれることとなる一般式 (2) で表される基であり、更に好ましいのは 2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基及び 2-ヒドロキシ-1-メチルエチ

ル基である。

[0020] 一般式(1)におけるX⁻は、炭素数1~18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3~18の不飽和脂肪族カルボン酸、炭素数7~9の芳香族カルボン酸、炭素数6~8の芳香族スルホン酸及び炭素数2~11のアミノ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸のカルボキシル基又はスルホ基からプロトンを除いたアニオン並びに/又は炭素数6~8のフェノールの水酸基からプロトンを除いたアニオンである。

[0021] 一般式(1)で表される二環式アミジン塩(C)は、例えば一般式(4)で表される二環式アミジン化合物と、炭素数1~18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3~18の不飽和脂肪族カルボン酸、炭素数7~9の芳香族カルボン酸、炭素数6~8の芳香族スルホン酸及び炭素数2~11のアミノ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸並びに/又は炭素数6~8のフェノールとを反応させることにより得ることができる。

[0022] [化5]



[0023] 一般式(4)におけるn及びR¹は、一般式(1)におけるものと同じである。

[0024] 前記一般式(4)で表される二環式アミジン化合物の具体例としては、例えば、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(以下、DBNと略記)、1,5-ジアザビシクロ[4.4.0]-5-デセン(以下、DBDと略記)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(

以下、DBUと略記)、7-メチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-エチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-プロピル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-ブチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-ペンチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-イソプロピル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-イソブチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-ジメチルアミノ-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-ジブチルアミノ-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-メチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-エチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-プロピル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-ブチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-ペンチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-イソプロピル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-イソブチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-ジメチルアミノ-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、7-ジブチルアミノ-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] -5-デセン、6-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-エチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-プロピル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-ブチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-ペンチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-イソプロピル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-イソブチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-ジメチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、7-ヒドロキシメチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、7-(2-

ヒドロキシエチル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] - 5-ノネン (以下、HE-DBNと略記)、7-(2-ヒドロキシプロピル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] - 5-ノネン (以下、HP-DBNと略記)、7-(2-ヒドロキシブチル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] - 5-ノネン、7-(2-ヒドロキシペンチル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] - 5-ノネン、7-ヒドロキシメチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] - 5-デセン、7-(2-ヒドロキシエチル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] - 5-デセン、7-(2-ヒドロキシプロピル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] - 5-デセン、7-(2-ヒドロキシブチル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] - 5-デセン、7-(2-ヒドロキシペンチル) - 1, 5-ジアザビシクロ [4. 4. 0] - 5-デセン、6-ヒドロキシメチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセン、6-(2-ヒドロキシエチル) - 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセン (以下、HE-DBUと略記)、6-(2-ヒドロキシプロピル) - 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセン (以下、HP-DBUと略記)、6-(2-ヒドロキシブチル) - 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセン及び6-(2-ヒドロキシペンチル) - 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセン等が挙げられる。

[0025] これらの中でも、硬化性、注型性及び膜モジュールの切断面の平滑性の観点から、DBN、DBD、DBU、HE-DBN、HP-DBN、HE-DBU及びHP-DBUが好ましく、非溶出性の観点から硬化の際にポリウレタン樹脂に組み込まれる、ヒドロキシル基を有するHE-DBN、HP-DBN、HE-DBU及びHP-DBUが更に好ましい。

二環式アミジン化合物は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0026] 炭素数1~18の飽和脂肪族カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナ

ン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸及びオクチル酸等の水酸基を有しないカルボン酸、並びにグリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族ヒドロキシ酸等が挙げられる。

[0027] 炭素数3～18の不飽和脂肪族カルボン酸としては、クロトン酸、ミリストレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ピノレン酸、エレオステアリン酸及びステアリドン酸等の水酸基を有しない不飽和脂肪族カルボン酸、並びにシキミ酸及びリシノール酸等の不飽和脂肪族ヒドロキシ酸等が挙げられる。

[0028] 炭素数7～9の芳香族カルボン酸としては、安息香酸、フタル酸、ヘミメリット酸及びトリメリット酸等の水酸基を有しない芳香族カルボン酸、並びにサリチル酸、クレソチン酸、プロトカテク酸、バニリン酸及びシリング酸等の芳香族ヒドロキシ酸等が挙げられる。

[0029] 炭素数6～8の芳香族スルホン酸としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びp-エチルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

[0030] 炭素数2～11のアミノ酸としては、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン及びイソロイシン等が挙げられる。

[0031] 炭素数6～8のフェノールとしては、フェノール、クレゾール、キシレノール及びエチルフェノール等が挙げられる。

[0032] これらのカルボン酸の中で低毒性の観点から好ましいのは、炭素数1～18の飽和脂肪族カルボン酸及び炭素数3～18の不飽和脂肪族カルボン酸であり、非溶出性の観点から好ましいのは水酸基又はアミノ基を有することによりポリウレタン樹脂に組み込まれる炭素数1～18の飽和脂肪族ヒドロキシカルボン酸、炭素数3～18の不飽和脂肪族ヒドロキシカルボン酸、炭素数7～9の芳香族ヒドロキシカルボン酸及び炭素数2～11のアミノ酸である。

[0033] 炭素数1～18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3～18の不飽和脂肪族

カルボン酸、炭素数7～9の芳香族カルボン酸、炭素数6～8の芳香族スルホン酸、炭素数2～11のアミノ酸及び炭素数6～8のフェノールは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらを2種以上併用したものと好ましいのは、ヒマシ油脂肪酸である。

[0034] 本発明において、一般式(4)で表される二環式アミジン化合物と、炭素数1～18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3～18の不飽和脂肪族カルボン酸、炭素数7～9の芳香族カルボン酸、炭素数6～8の芳香族スルホン酸、炭素数2～11のアミノ酸及び炭素数6～8のフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1種の酸並びに／又はフェノールとの混合比率は重要であり、二環式アミジン化合物に対する前記酸並びに／又はフェノールのモル比率が、好ましくは0.8～1.2、更に好ましくは0.9～1.1の範囲になるように混合比率を調節する。モル比率が0.8未満の場合、即ち酸又はフェノールの比率が極端に低い場合は、対アニオンの割合が少なくなるために、フリーの状態で存在する二環式アミジン化合物が増えることになり、ポリオールと有機ポリイソシアネートを混合した後のポットライフが短くなるおそれがある。モル比率が1.2を超える場合、即ち酸又はフェノールの割合が極端に多い場合は、硬化速度が遅くなり、生産性が低くなるおそれがある。

[0035] 二環式アミジン塩(C)は、有機ポリイソシアネート成分(A)を含有する主剤又はポリオール成分(B)を含有する硬化剤のいずれかに、又は両方に添加することができる。また、有機ポリイソシアネート成分(A)及びポリオール成分(B)とは別の第3成分として使用することができる。

[0036] 二環式アミジン塩(C)の使用量は、使用される有機ポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)の合計重量を基準として、好ましくは0.0001～1.0重量%、更に好ましくは0.001～0.2重量%、特に好ましくは0.01～0.1重量%である。二環式アミジン塩(C)は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0037] 本発明における有機ポリイソシアネート成分(A)は、特に限定されず、

1分子中にイソシアネート基を2個以上有する有機ポリイソシアネート（a1）、又は該有機ポリイソシアネートとポリオールとの反応によるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a2）のいずれかから、あるいは両者の併用からなる。有機ポリイソシアネート成分（A）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0038] 有機ポリイソシアネート（a1）としては、例えば、炭素数（イソシアネート基中の炭素原子を除く、以下同じ）2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのイソシアネート基の一部をイソシアヌレート、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトニミン、カルボジイミド、オキサゾリドン、アミド又はイミド変性してなる化合物及びこれらの混合物が挙げられる。

[0039] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート〔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、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス（2-イソシアネートエチル）フマレート及びビス（2-イソシアネートエチル）カーボネート等〕、並びにトリイソシアネート〔1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート及び2-イソシアネートエチルー2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等〕が挙げられる。

[0040] 脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート〔イソホロンジイソシアネート、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及びビス（2-イソシアネートエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート等〕が挙げられる。

[0041] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート〔2, 4-又は2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-、2, 4'-又は2

, 2'-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)、及び、ナフタレンジイソシアネート等]、あるいは3個以上のイソシアネート基を有するもの [ベンゼン環を3個以上有するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等] が挙げられる。

[0042] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート [キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート及びジイソシアネートエチルベンゼン等] が挙げられる。

[0043] これらの有機ポリイソシアネート (a1) の内、反応性の観点から好ましいのは芳香族ポリイソシアネート及びその変性体、更に好ましいのは4, 4'-、2, 4'-又は2, 2'-MDI及びその変性体である。

[0044] 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 (a2) に用いられるポリオールとしては数平均分子量 (以下、 M_n と略記) 又は化学式量が300未満の低分子ポリオールと M_n が300以上の高分子ポリオールが挙げられる。

[0045] 本発明における M_n は、THFを溶剤として用い、ポリオキシプロピレングリコールを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される。サンプル濃度は0.25重量%、カラム固定相はTSK gel SuperH2000、TSK gel SuperH3000、TSK gel SuperH4000 (いずれも東ソー株式会社製) を各1本連結したもの、カラム温度は40℃とすればよい。

[0046] M_n 又は化学式量が300未満の低分子ポリオールとしては、炭素数2~24のポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクロース、水添ビスフェノールA及びこれらのポリオールの1種又は2種以上の混合物を出発物質としたアルキレンオキシド (以下、AOと略記) [炭素数2~12、例えばエチレンオキシド (以下、EOと略記)、プロピレンオキシド (以

下、POと略記)、ブチレンオキシド及びこれら2種類以上の混合物]付加物であって M_n 又は化学式量が300未満のもの等が挙げられる。低分子ポリオールは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0047] M_n 又は化学式量が300未満の低分子ポリオールの水酸基価は、得られるポリウレタン樹脂の機械特性の観点から、好ましくは380~2000 mg KOH/g、更に好ましくは400~1500 mg KOH/gである。

[0048] M_n 又は化学式量が300未満の低分子ポリオールの官能基数は、得られるポリウレタン樹脂の機械特性の観点から、好ましくは2~8、更に好ましくは2~4である。

[0049] M_n が300以上の高分子ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール等が挙げられる。

[0050] M_n が300以上のポリエーテルポリオールとしては、前記 M_n 又は化学式量が300未満の低分子ポリオールの1種又は2種以上の混合物を出発物質としたAO付加物が挙げられ、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(以下、PPGと略記)及びポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0051] M_n が300以上のポリエステルポリオールとしては、ヒマシ油脂肪酸エステルポリオール(例えばヒマシ油、部分脱水ヒマシ油、及び、前記低分子ポリオール又はポリエーテルポリオールとヒマシ油とのエステル交換反応又はヒマシ油脂肪酸とのエステル化反応により得られるヒマシ油脂肪酸エステル);ポリ($n=2\sim3$ 又はそれ以上)カルボン酸[脂肪族飽和又は不飽和ポリカルボン酸(炭素数2~40、例えばシュウ酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び二量化リノール酸)、芳香環含有ポリカルボン酸(炭素数8~15、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸)及び脂環含有ポリカルボン酸(炭素数7~15、例えば1,3-ペンタレンジカルボン酸及び1,4-ヘキサレンジカルボン酸)等]と、ポリオール(前記の低分子ポリオール及び/又はポリエーテルポリオール)から形成される線状又は分岐

状ポリエステルポリオール；ポリラクトンポリオール〔例えば前記低分子ポリオール（2～3価）の1種又は2種以上の混合物を開始剤としてこれに（置換）カプロラクトン（炭素数6～10、例えばε-カプロラクトン、α-メチル-ε-カプロラクトン、ε-メチル-ε-カプロラクトン）を触媒（有機金属化合物、金属キレート化合物、脂肪酸金属アシル化合物等）の存在下に付加重合させたポリオール（例えばポリカプロラクトンポリオール）〕；末端にカルボキシル基及び／又は水酸基を有するポリエステルにAO（EO及びPO等）を付加重合させて得られるポリエーテルエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール；等が挙げられる。

[0052] 前記ポリオールの内、(a2)の低粘度の観点から好ましいのはポリエーテルポリオール及びヒマシ油脂肪酸エステルポリオールであり、透明性の観点から更に好ましいのはポリエーテルポリオールであり、機械特性の観点から更に好ましいのはヒマシ油、部分脱水ヒマシ油及びヒマシ油脂肪酸PPGエステルである。

高分子ポリオールは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0053] Mnが300以上の高分子ポリオールのMnは得られるポリウレタン樹脂の機械特性の観点から、好ましくは300～5,000、更に好ましくは500～3,000である。

[0054] Mnが300以上の高分子ポリオールの水酸基価は、得られるポリウレタン樹脂の機械特性の観点から、好ましくは20～350mg KOH/g、更に好ましくは40～300mg KOH/gである。

[0055] Mnが300以上の高分子ポリオールの官能基数は、得られるポリウレタン樹脂の機械特性の観点から、好ましくは2～8、更に好ましくは2～4である。

[0056] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの製造に当たっては、有機ポリイソシアネートとポリオールを通常、当量比(NCO/OH) = 1.1/1～50/1となるように用いて行われる。当量比が大きいほど粘度は低くなるが硬化時の収縮が大きくなることから当量比は好ましくは1.5/1～

30/1、更に好ましくは2/1~10/1である。なお、当量比が大きい場合、有機ポリイソシアネート(a1)とイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a2)の混合物が得られる。

[0057] 有機ポリイソシアネート成分(A)として、有機ポリイソシアネート(a1)のみ又はイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a2)のみを用いることができるが、低粘度とポリウレタン樹脂の硬度の観点から(a1)と(a2)を併用することが好ましい。併用する場合の有機ポリイソシアネート成分(A)における(a2)の含有量は、好ましくは20重量%以上100重量%未満、更に好ましくは30~90重量%である。

[0058] (a2)の製造方法としては特に限定されないが、有機ポリイソシアネート(a1)とポリオールとを窒素雰囲気下で反応させる公知の方法が挙げられる。

[0059] プレポリマー化反応における反応温度は通常30~140℃、反応性の観点及び副反応防止の観点から好ましくは50~120℃である。また、反応は通常は無溶剤下で行われるが、必要によりイソシアネート基と反応性を有しない溶剤[例えば芳香族炭化水素(トルエン及びキシレン等)、ケトン(メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)及びこれら2種類以上の混合物]中で行われ、後にこれらの溶剤を蒸留によりとり除いてもよい。

[0060] 本発明におけるポリオール成分(B)としては、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに使用されるポリオール、アミンポリオール及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

[0061] 前記アミンポリオールとしては、「ポリ(n=2~6)アルキレンポリ(n=2~6)アミン(炭素数2~20)のAO付加物[炭素数10以上かつMn2,000以下、例えばN,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N,N',N'',N''-ペンタキス(2-ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミン];N,N-ジアルキル(アルキル基は炭素数1~3)(ポリ)アルキレン(アルキレン基は炭素数2~3)ポリアミンのAO付加物(例えばN,N-ジメチルプロピレンジ

アミンのPO付加物) ; N-アミノアルキル (炭素数2~3) イミダゾールのAO付加物 (例えば特開平11-322881号公報に記載のもの) ; アルカノールアミン (炭素数4~12、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン) ; 等が挙げられる。

[0062] ポリオール成分 (B) として低粘度の観点から好ましいのはポリエーテルポリオール及びヒマシ油脂肪酸エステルポリオールであり、透明性の観点から更に好ましいのはポリエーテルポリオールである。また、機械特性の観点から好ましいのはポリエーテルポリオール、ヒマシ油脂肪酸エステルポリオール及びアミンポリオールであり、更に好ましいのはヒマシ油、部分脱水ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸PPGエステル及びアミンポリオールである。

[0063] 本発明の組成物を構成する有機ポリイソシアネート成分 (A)、ポリオール成分 (B) 及び二環式アミジン塩 (C) からポリウレタン樹脂を形成させる場合のNCO/OH当量比は、未反応物低減の観点から好ましくは0.5/1~2.0/1、更に好ましくは0.7/1~1.5/1、特に好ましくは0.8/1~1.2/1である。

[0064] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、有機ポリイソシアネート成分 (A)、ポリオール成分 (B) 及び二環式アミジン塩 (C) の3成分、又は二環式アミジン塩 (C) を予め有機ポリイソシアネート成分 (A) 及び/又はポリオール成分 (B) に混合した2成分を、使用時に各々所定量計量後、スタティックミキサー又はメカニカルミキサー等で混合させることにより製造することができ、通常は、混合とほぼ同時に反応が開始し、硬化して本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂となる。前記混合、反応させて流動性がなくなるまでの時間は通常3~60分であり、完全硬化には室温 (20~30℃) で12~240時間の養生を要し、ポリウレタン樹脂の硬度に変化が認められなくなった時点を完全硬化とする。なお、ポリウレタン樹脂の実使用上は必ずしも完全硬化させる必要はないが、硬度 (ショアーD : 瞬間値) が20~100の範囲となるまでは養生することが好ましい。また、養生温度を高く (例えば40~60℃) す

ることにより養生時間を短縮することも可能である。なお、本発明における硬度は、J I S K 7 3 1 2 に準じて測定され、瞬間値は硬度計の針を樹脂に押し付けた直後の値である。

[0065] (A)、(B)及び(C)を25℃に温調後、混合して30秒後の混合液の粘度(注型前の粘度)は、硬化性及び注型性の観点から好ましくは50~10,000mPa・s、更に好ましくは100~5,000mPa・s、特に好ましくは200~2,000mPa・sである。なお、(C)が予め(A)及び/又は(B)に混合されている場合の(A)と(B)の混合液の粘度の好ましい範囲も前記と同様である。

[0066] (C)の存在下に(A)及び(B)を反応させて得られる硬化後のポリウレタン樹脂の硬度(ショアーD:瞬間値)はシール材として具備すべき機械強度及びポリウレタン樹脂で結束された中空糸の切断性の観点から好ましくは20~100、更に好ましくは30~80である。

[0067] 本発明の前記ポリウレタン樹脂形成性組成物は、膜モジュールのシール材として好適に使用され、特に人工臓器(人工腎臓等)等に用いられる中空糸型血液処理器や中空糸型の浄水器用膜モジュールのシール材として有用である。

[0068] 本発明の組成物を中空糸型血液処理器用膜モジュールのシール材に適用する場合の具体的使用法の一例を下記に示す。まず、所定量の二環式アミジン塩(C)を予め混合したポリオール成分(B)と有機ポリイソシアネート成分(A)を個別に減圧脱泡(0.1mmHg×2時間)する。この二液を所定量計量して攪拌混合後、遠心成型法により中空糸をセットした容器に投入し、中空糸を容器に固定する。遠心成型法としては例えば特公昭57-58963号公報に記載の方法を用いることができる。

[0069] 中空糸の素材としては一般に、セルロース、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリアミド及びポリスルホン等が使用される。前記容器としては一般に、ポリカーボネート製、ABS製又はポリスチレン製のもの等が使用される。二液混合液は注入から3~60分後には流動性がなくなり、膜モジュ-

ルを成型機から取り出すことができる。次いで室温（20～30℃）～60℃で養生を行い硬化させた後、ポリウレタン樹脂で結束された中空糸膜を回転式カッターなどで切断して中空糸膜端部の開口部を得る。その後、オートクレーブを使用して120℃で1時間の蒸気加熱により滅菌処理を行い製品化する。滅菌処理は蒸気加熱以外の方法、例えばγ線照射によっても実施することができる。

実施例

[0070] 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。以下において部は重量部を、%は重量%を示す。

[0071] 原料として使用した商品名及びその組成は以下の通りである。

・「HS 2P-080」；ヒマシ油脂肪酸とPPGとのヒマシ油脂肪酸エステルポリオール〔豊国製油（株）製、水酸基価＝84mg KOH/g、Mn＝1,340〕

・「サンニックス PP-1000」；PPG〔三洋化成工業（株）製、水酸基価＝112mg KOH/g、Mn＝1,000〕

・「HS 2G-120」；部分脱水ヒマシ油〔豊国製油（株）製、水酸基価＝120mg KOH/g、Mn＝935〕

・「ELA-DR」；ヒマシ油〔豊国製油（株）製、水酸基価＝160mg KOH/g、Mn＝945〕

・「CO-FA」；ヒマシ油脂肪酸〔豊国製油（株）製、水酸基価＝163mg KOH/g、Mn＝315〕

・「ミリオネートMT」；4,4'-MDI〔日本ポリウレタン工業（株）〕

・「ルプラネートMM-103」；変性4,4'-MDI〔BASF I NOACポリウレタン（株）製、NCO含量29.5%、4,4'-MDIのウレトニイミン及び／又はカルボジイミド変性体を約25%含み、4,4'-MDIを約75%含む〕

・「ルプラネートMI」；2,4'-MDIと4,4'-MDIとの混合物

- [BASF INOACポリウレタン (株) 製、重量比50 : 50]
- ・「U-CAT SA102」 ; DBUのオクチル酸塩 [サンプロ (株) 製]
- ・「U-CAT 1102」 ; DBNのオクチル酸塩 [サンプロ (株) 製]
- ・「ジブチル錫ジラウレート」 ; [三共有機合成 (株) 製]
- ・「TEDA-L33」 ; トリエチレンジアミン33%ジプロピレングリコール溶液 [東ソー (株) 製]

[0072] 製造例1 [ポリエーテルポリオール of 製造]

攪拌装置、温度制御装置、凝縮設備としての熱交換器、原料供給ライン及び排気ラインを備えたステンレス製オートクレーブに、プロピレングリコールを150部とトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン0.09部を仕込んだ後、PO₂, 290部を、反応温度を70~80℃に保つように制御しながら12時間かけて連続的に液相に投入した。70℃で4時間熟成した後、水200部を加え130~140℃で1時間加熱した。1時間加熱後、水を2時間かけて常圧留去したのち、引き続いてスチームを通入しながら圧力を4~7kPaに保ち、3時間かけて残りの水及び低沸点化合物を減圧留去した。その後30部の合成珪酸塩 [協和化学工業 (株) 製 ; 「キョーワード600」] と水40部を加えて60℃で3時間を処理し、オートクレーブから取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後脱水し、ポリエーテルポリオールを得た。ポリエーテルポリオールの水酸基価は112mg KOH/g、粘度は150mPa·s/25℃であった。

[0073] 製造例2 [有機ポリイソシアネート成分 (A-1) の製造]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に、「HS 2P-080」29部と「ミリオネートMT」16部を仕込み窒素気流下攪拌しながら70~80℃に加熱し、4時間反応させて、末端イソシアネート基ウレタンプレポリマーを得た。反応後、「ルプラネートMM-103」34部及び「ルプラネートMI」21部を加え、30分間攪拌し均一に混合し、有機ポリ

イソシアネート成分 (A-1) を得た。(A-1) の NCO 含量は 20.6%、粘度は 400 mPa·s / 25°C であった。

[0074] 製造例 3 [有機ポリイソシアネート成分 (A-2) の製造]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に、「サンニックス P P-1000」26部と「ミリオネートMT」15部及び「ルプラネートM I」22部を仕込み窒素気流下攪拌しながら70~80°Cに加熱し、4時間反応させて、末端イソシアネート基ウレタンプレポリマーを得た。反応後、「ルプラネートMM-103」37部を加え、30分間攪拌し均一に混合し、有機ポリイソシアネート成分 (A-2) を得た。(A-2) の NCO 含量は 21.2%、粘度は 350 mPa·s / 25°C であった。

[0075] 製造例 4 [ポリオール成分 (B-1) の製造]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に、「HS 2G-120」55部と「ELA-DR」20部、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン25部を仕込み、窒素気流下40~50°Cで1時間攪拌混合し、ポリオール (B-1) を得た。(B-1) の水酸基価は 287 mg KOH/g、粘度は 1,000 mPa·s / 25°C であった。

[0076] 製造例 5 [ポリオール成分 (B-2) の製造]

「HS 2G-120」55部と「ELA-DR」20部を製造例1のポリエーテルポリオール75部とする以外は製造例3と同様にしてポリオール成分 (B-2) を得た。(B-2) の水酸基価は 274 mg KOH/g、粘度は 430 mPa·s / 25°C であった。

[0077] 製造例 6 [二環式アミジン塩 (DBU-C) の製造]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に「DBU」34部を仕込み、窒素気流下、室温で「CO-FA」66部を加え、1時間攪拌し、DBUとヒマシ油脂肪酸からなる二環式アミジン塩 (DBU-C) を得た。

[0078] 製造例 7 [二環式アミジン塩 (DBU-G) の製造]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に「DBU」67部を仕

込み、窒素気流下、室温でグリコール酸 33 部を加え、1 時間攪拌し、DBU とグリコール酸からなる二環式アミジン塩 (DBU-G) を得た。

[0079] 製造例 8 [二環式アミジン化合物 (HE-DBU) の製造]

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に「DBU」152 部及びテトラヒドロフラン 900 部を仕込み、ドライアイス/アセトン浴で -20℃ に冷却した。これに n-ブチルリチウムの 14.7% ヘキサン溶液 437 部 (純分 64 部) を液温 -10℃ 以下、3 時間で滴下した。その後、同温度で 1 時間攪拌後、0℃ を越えない温度で EO 47.9 部を 3 時間かけて通入した。そして、同温度で 1 時間、更に 20℃ で 1 時間攪拌した後、18.9 部の水を加えて、室温で 1 時間攪拌し、析出した無機物をろ過して除いた。ろ液から常圧で溶媒を除いた後、減圧下に未反応の DBU を留去し、HE-DBU を得た。

[0080] 製造例 9 [二環式アミジン塩 (HE-DBU-C) の製造]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に製造例 8 で得た「HE-DBU」36 部を仕込み、窒素気流下、室温で「CO-FA」64 部を加え、1 時間攪拌し、HE-DBU とヒマシ油脂肪酸からなる二環式アミジン塩 (HE-DBU-C) を得た。

[0081] 製造例 10 [二環式アミジン塩 (DBN-H) の調製]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に「DBN」54 部を仕込み、窒素気流下、室温で 2-ヒドロキシ酪酸 46 部を加え、1 時間攪拌し、DBN と 2-ヒドロキシ酪酸からなる二環式アミジン塩 (DBN-H) を得た。

[0082] 実施例 1 ~ 12 及び比較例 1 ~ 4

製造例 2 で得たイソシアネート成分 (A-1) を実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 4 の主剤とし、製造例 3 で得たイソシアネート成分 (A-2) を実施例 11 ~ 12 の主剤とした。また、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に、表 1 の配合処方に従って、まず、二環式アミジン塩 (C) 又は比較用の触媒である「ジブチル錫ジラウレート」若しくは「TEDA-L3

3」を仕込み、ポリオール成分（B）を加え40～50℃で1時間攪拌混合し、実施例1～12及び比較例1～3の硬化剤とした。なお、比較例4の硬化剤はポリオール（B-1）のみとした。

[0083] 主剤と硬化剤をそれぞれ25℃に温調後、表1に示す部数（硬化剤については合計値欄に記載の部数）の主剤と硬化剤を回転式プロペラ羽根付き攪拌機で30秒間攪拌混合したものをを用いて、混合液の注型前粘度、ポットライフ、硬化樹脂の硬度、錫溶出量、過マンガン酸カリウム消費量、樹脂外観、樹脂濁度、膜モジュールにおける切断面の平滑性を以下の方法で、測定又は評価した結果を表2に示す。

[0084] <評価試験方法>

（1）混合液の注型前粘度

混合を終了して30秒後の粘度（ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を回転式粘度計（B型粘度計）で測定した。

[0085] （2）混合液のポットライフ

混合終了後、混合液の粘度が $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ に到達するまでの時間を測定した。

[0086] （3）樹脂硬度

混合終了後、遠心脱泡し、ポリプロピレン製のカップに混合液を30部秤り取り、25℃で30分間養生後、カップから取り出し、硬度を測定した。更に25℃に温調された部屋に静置して、3時間、24時間及び72時間静置後の硬度〔ショアーD：瞬間値 {ショアーD硬度計、高分子計器（株）製}〕を測定した。

[0087] （4）錫溶出量

混合終了後、遠心脱泡し、約 $8\text{cm}\times$ 約 11cm のポリスチレン製のケースに樹脂の厚みが約 2mm となるように混合液を秤り取り、40℃で1週間養生後、硬化した樹脂をポリスチレン製のケースから取り出し、 1cm 角の大きさに切断した。切断した樹脂 10g とエタノール 50mL を容積 100mL の三角フラスコにとり密栓した。25℃の温度で振とう器で1時間振と

う後、上澄み液を取り、高周波誘導結合プラズマ（ICP-AES）法で錫濃度を測定した。

[0088] (5) 過マンガン酸カリウム消費量

混合終了後、遠心脱泡し、約8 cm×約11 cmのポリスチレン製のケースに樹脂の厚みが約2 mmとなるように混合液を秤り取り、40℃で1週間養生後、硬化した樹脂をポリスチレン製のケースから取り出し、1 cm角の大きさに切断した。切断した樹脂15 gと150 mlのイオン交換水を容積200 mLのビーカーにとり、70℃で1時間静置後、冷却し、樹脂を取り除いた抽出液を別容器に移し替え、試験液とした。試験液10 mLを冷却管を備えた容積100 mLの三角フラスコにとり、0.002 mol/Lの過マンガン酸カリウム溶液20 mL及び10%重量硫酸1.0 mLを加えた後、140℃のオイルバスで3分沸騰させ、室温まで冷却後ヨウ化カリウムを0.1 g加えて密栓し、振り混ぜて10分放置した後、0.01 mol/Lのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。空試験として、試験液10 mLをイオン交換水10 mLに代える以外は前記と同様に試験を行った。

なお、過マンガン酸カリウム消費量が多い程、溶出物が多い。

[0089] (6) 樹脂外観及び樹脂濁度（ヘイズ）

混合終了後、遠心脱泡し、約8 cm×約11 cmのポリスチレン製のケースに樹脂の厚みが約1 mmとなるように混合液を秤り取り、25℃で72時間養生後、硬化樹脂をポリスチレン製のケースから取り出し、外観を目視にて観察して以下の評価基準で評価し、更にヘイズメーター〔BYK Gardner社製（HAZE-GARD DUAL）〕にて濁度を測定した。

<外観の評価基準>

透明を○、白濁を×とした。

[0090] (7) 膜モジュールにおける切断面の平滑性

両末端に注型キャップを装着可能な内径40 mm、長さ300 mmのポリカーボネート製円筒容器に、ポリスルホン製中空糸（長さ320 mm、外径280 μm、膜厚40 μm）10,000本を平行に並べて充填し、両末端

に注型キャップを装着した。この膜モジュールを遠心成型機にセットし、混合液60gを注入し遠心成型した。遠心成型開始から20分後に成型品を遠心成型機から取り出し、両末端の注型キャップを取り外した。25℃で30分間養生を行った後、ポリウレタン樹脂で中空糸が結束された部分を中空糸の並び方向と垂直に切断を行った。切断後、25℃に温調された部屋で膜モジュールを1週間静置し、切断面の表面状態をマイクロ스코プ〔オリンパス（株）製「DSX500」：倍率100倍〕で観察した。

<切断面の評価基準>

凹凸が認められず平滑な場合を○、凹凸が認められ平滑でない場合を×とした。

[0091]

[表1]

主剤(部)	イソシアネート成分(A-1)	実施例												比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
	イソシアネート成分(A-1)	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	51.0	51.0	51.0	51.0
	イソシアネート成分(A-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51.0	50.0	-	-	-	-
	ポリオール成分(B-1)	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	-	-	-	-	-	49.0	-	49.0	49.0	49.0	49.0
	ポリオール成分(B-2)	-	-	-	-	-	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	-	50.0	-	-	-	-
硬化剤(部)	U-CAT SA102	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	U-CAT 1102	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DBU-C	-	-	0.01	0.1	-	-	0.03	-	-	-	0.03	0.03	-	-	-	-
	DBU-G	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HE-DBU-C	-	-	-	-	0.01	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-
	DBN-H	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-
比較用の触媒	ジブチル錫ジラウレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.01	-
	TEDA-L33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03
	合計	49.01	49.01	49.01	49.1	49.01	49.01	50.03	50.03	50.03	50.03	49.03	50.03	49.01	49.01	49.03	49.0

[0092] [表2]

	実施例											比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
混合液の注型前粘度 (mPa·s)	660	670	660	670	660	660	520	520	520	520	620	500	650	750	710	650
混合液のポットライフ (分)	3.5	3.5	3.5	3.3	3.6	3.6	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.1	3.9	1.5	2.0	4.0
養生30分後	48	48	48	50	48	48	52	52	52	49	53	53	41	48	47	40
樹脂硬度 (シヨアード; 瞬間値)	56	55	56	59	56	56	59	59	59	59	57	59	46	56	56	46
養生24時間後	62	62	62	63	62	62	60	60	60	60	63	60	61	62	62	60
養生72時間後	63	63	63	63	63	63	60	60	60	64	61	61	63	63	63	63
錫溶出量 (ppm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	25	0	0
過マンガン酸カリウム消費量 (ml)	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	1.5	0.4
樹脂外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
樹脂硬度(ヘイズ)	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	8.5	0.5	0.7	9.0
平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

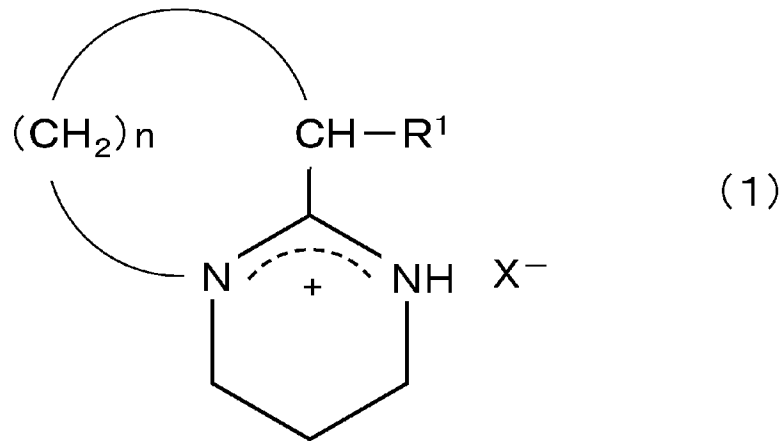
産業上の利用可能性

[0093] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、反応性に優れ、切断に良好な硬度を短時間で発現し、長時間その硬度を維持し、粘度が低く注型性に優れ、また、当該組成物から形成されるポリウレタン樹脂は濁度が低く透明性に優れ、膜モジュールのシール材に用いた際の切断面の平滑性に優れ、溶出物が少なく安全性に優れることから、膜モジュール用の幅広い用途（血液処理器及び浄水器等）、特に人工臓器用の中空糸型血液処理器等の用途に極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 有機ポリイソシアネート成分（A）を含有する主剤と、ポリオール成分（B）を含有する硬化剤とからなるポリウレタン樹脂形成性組成物であって、前記主剤及び／又は前記硬化剤が一般式（1）で表される二環式アミジン塩（C）を含有することを特徴とする膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[化1]



[式中、nは2～6の整数であり、R¹は水素原子、炭素数1～5の直鎖若しくは分岐のアルキル基、一般式（2）で表される基又は一般式（3）で表される基であり、X⁻は炭素数1～18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3～18の不飽和脂肪族カルボン酸、炭素数7～9の芳香族カルボン酸、炭素数6～8の芳香族スルホン酸及び炭素数2～11のアミノ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸のカルボキシル基又はスルホ基からプロトンを除いたアニオン並びに／又は炭素数6～8のフェノールの水酸基からプロトンを除いたアニオンである。]

[化2]

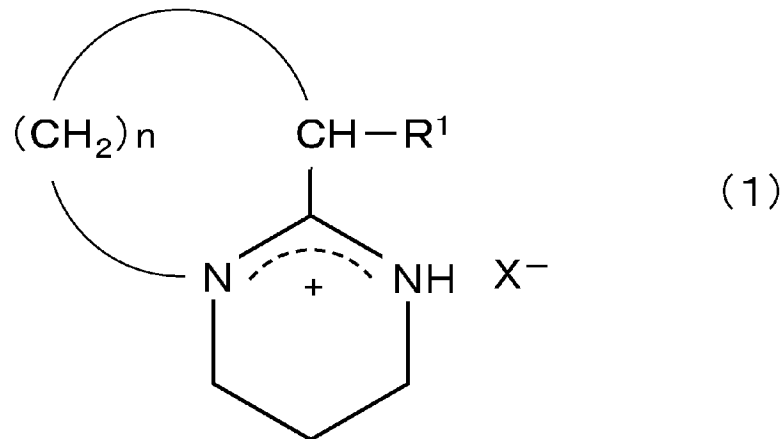


[式中、 R^2 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子、炭素数1～16のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^2 と R^3 は互いに結合して炭素数5～8の環を形成していてもよく、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。]

[請求項2]

有機ポリイソシアネート成分(A)からなる主剤と、ポリオール成分(B)からなる硬化剤と、一般式(1)で表される二環式アミジン塩(C)とからなる膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[化3]



[式中、 n は2～6の整数であり、 R^1 は水素原子、炭素数1～5の直鎖若しくは分岐のアルキル基、一般式(2)で表される基又は一般式(3)で表される基であり、 X^- は炭素数1～18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3～18の不飽和脂肪族カルボン酸、炭素数7～9の芳香族カルボン酸、炭素数6～8の芳香族スルホン酸及び炭素数2～11のアミノ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸のカルボキシル基又はスルホ基からプロトンを除いたアニオン並びに／又は炭素数6～8のフェノールの水酸基からプロトンを除いたアニオンである。]

[化4]



[式中、 R^2 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子、炭素数1～16のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^2 と R^3 は互いに結合して炭素数5～8の環を形成していてもよく、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。]

[請求項3] 前記一般式(1)におけるnが2又は4である請求項1又は2記載の組成物。

[請求項4] 前記一般式(1)における R^1 が水素原子、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基又は2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基である請求項1～3のいずれか記載の組成物。

[請求項5] 前記二環式アミジン塩(C)を構成するカチオンが、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,5-ジアザビシクロ[4.4.0]-5-デセン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、7-(2-ヒドロキシエチル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、7-(2-ヒドロキシプロピル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、6-(2-ヒドロキシエチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン及び6-(2-ヒドロキシプロピル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンからなる群から選ばれる少なくとも1種の二環式アミジン化合物にプロトンが付加したカチオンである請求項1又は2記載の組成物。

[請求項6] 前記一般式(1)における X^- が、炭素数1～18の飽和脂肪族カルボン酸、炭素数3～18の不飽和脂肪族カルボン酸、炭素数7～9の芳香族ヒドロキシカルボン酸及び炭素数2～11のアミノ酸からな

る群から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸のカルボキシル基からプロトンを除いたアニオンである請求項1～5のいずれか記載の組成物。

[請求項7] 請求項1～6記載のいずれか記載の組成物を用いてなる膜モジュールのシール材。

[請求項8] 請求項7記載のシール材を用いてなる膜モジュール。

[請求項9] 請求項8記載の膜モジュールを用いてなる中空糸型血液処理器又は浄水器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D63/00(2006.01)i, A61M1/18(2006.01)i, C08G18/20(2006.01)i, C09K3/10(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)

B01D63/00, A61M1/18, C08G18/20, C09K3/10

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-93716 A (Akzo N.V.), 03 June 1983 (03.06.1983), claims 1, 3, 15 to 18; examples 17 to 22 & US 4433128 A	1-9
Y	JP 64-20287 A (Tremco Inc.), 24 January 1989 (24.01.1989), claims 1, 2; page 6, upper right column, line 4 to lower left column, line 2 & EP 284015 A2	1-9
Y	JP 2002-187927 A (Tosoh Corp.), 05 July 2002 (05.07.2002), claims 1, 6; paragraphs [0010] to [0012] & EP 1197506 A1	1-9

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
12 June, 2013 (12.06.13)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056996

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/104700 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims & US 2010/0286344 A1	1-9
A	JP 2007-332257 A (Cemedine Co., Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01D63/00(2006.01)i, A61M1/18(2006.01)i, C08G18/20(2006.01)i, C09K3/10(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. B01D63/00, A61M1/18, C08G18/20, C09K3/10

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)
 CPlus/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
Y	JP 58-93716 A (アクゾ・エヌ・ヴェー) 1983.06.03, 請求項 1, 3, 15~18、例 17~22 & US 4433128 A	1-9
Y	JP 64-20287 A (トレムコ インコーポレイティド) 1989.01.24, 請求項 1, 2、第 6 頁右上欄第 4 行~左下欄第 2 行 & EP 284015 A2	1-9
Y	JP 2002-187927 A (東ソー株式会社) 2002.07.05, 請求項 1, 6、【0010】 ~ 【0012】 & EP 1197506 A1	1-9

C 欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 12.06.2013	国際調査報告の発送日 25.06.2013
--------------------------	--------------------------

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) 大島 彰公	4D	4869
	電話番号 03-3581-1101 内線 3421		

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	WO 2009/104700 A1 (旭硝子株式会社) 2009. 08. 27, 特許請求の範囲 & US 2010/0286344 A1	1-9
A	JP 2007-332257 A (セメダイン株式会社) 2007. 12. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9