

(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
2024年9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/185657 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/12 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007648
- (22) 国際出願日: 2024年2月29日(29.02.2024)
- (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 2023-034426 2023年3月7日(07.03.2023) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 前川 和大 (MAEKAWA, Kazuhiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人いくみ特許事務所 (IKUMI PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 O N E S T 新大阪スクエア3階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

(54) Title: PREPOLYMER COMPOSITION, POLYURETHANE RESIN, ELASTIC MOLDED ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING PREPOLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: プレポリマー組成物、ポリウレタン樹脂、弾性成形品およびプレポリマー組成物の製造方法

(57) Abstract: A prepolymer composition according to the present invention comprises an isocyanate group-terminated prepolymer. The isocyanate group-terminated prepolymer comprises a reaction product of a polyisocyanate component and a polyol component. The polyisocyanate component includes methylene diphenyl diisocyanate (MDI). The polyol component includes a high molecular weight polyol and a low molecular weight polyol. The high molecular weight polyol includes a high molecular weight polyether polyol having a number average molecular weight Mn of greater than 700 and less than 1300. The low molecular weight polyol includes a low molecular weight polyether polyol having a number average molecular weight Mn of greater than 150 and less than 350. The NCO concentration is 6-8 mass%. The content of the low molecular weight polyol is greater than 0.05 mol/kg and less than 0.40 mol/kg in relation to the total amount of the polyisocyanate component, the high molecular weight polyol, and the low molecular weight polyol.

(57) 要約: プレポリマー組成物はイソシアネート基末端プレポリマーを含む。イソシアネート基末端プレポリマーがポリイソシアネート成分およびポリオール成分の反応生成物を含む。ポリイソシアネート成分はMDIを含む。ポリオール成分は高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含む。高分子量ポリオールはMn700超過1300未満の高分子量ポリエーテルポリオールを含む。低分子量ポリオールはMn150超過350未満の低分子量ポリエーテルポリオールを含む。NCO濃度は6〜8質量%である。ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、低分子量ポリオールが0.05モル/kgを超過し0.40モル/kg未満である。

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：

プレポリマー組成物、ポリウレタン樹脂、弾性成形品およびプレポリマー組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プレポリマー組成物、ポリウレタン樹脂、弾性成形品およびプレポリマー組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂は、例えば、ポリイソシアネートおよび高分子量ポリオールとの反応により形成されるソフトセグメントと、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤との反応により形成されるハードセグメントとを有している。

[0003] より具体的には、以下の方法で得られるポリウレタン樹脂が、知られている。すなわち、まず、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（ $M_n 1000$ ）とを80℃で反応させ、イソシアネート基濃度5.6%のイソシアネート基末端プレポリマーを得る。次いで、イソシアネート基末端プレポリマーと、1，4-ブチレンジグリコールとを、80℃で反応させて、ポリウレタン樹脂を得る（例えば、特許文献1（実施例6）参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-310621号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、ポリウレタン樹脂には、用途に応じて、優れた外観および機械物性が要求される場合がある。

[0006] 本発明は、優れた外観および機械物性を有するポリウレタン樹脂を製造で

きるプレポリマー組成物と、そのプレポリマー組成物から得られるポリウレタン樹脂および弾性成形品と、プレポリマー組成物の製造方法とを含んでいる。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明〔1〕は、イソシアネート基末端プレポリマーを含有するプレポリマー組成物であって、前記イソシアネート基末端プレポリマーが、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の反応生成物を含有し、前記ポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有し、前記ポリオール成分は、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含有し、前記高分子量ポリオールは、数平均分子量700超過1300未満の高分子量ポリエーテルポリオールを含有し、前記低分子量ポリオールは、数平均分子量150超過350未満の低分子量ポリエーテルポリオールを含有し、前記プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、6.0質量%以上8.0質量%以下であり、前記ポリイソシアネート成分、前記高分子量ポリオールおよび前記低分子量ポリオールの総量に対して、前記低分子量ポリオールの含有割合が、0.05モル/kgを超過し、0.40モル/kg未満である、プレポリマー組成物を、含んでいる。

[0008] 本発明〔2〕は、プレポリマー組成物と鎖伸長剤との反応生成物を含有し、前記プレポリマー組成物は、イソシアネート基末端プレポリマーを含有し、前記イソシアネート基末端プレポリマーが、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の反応生成物を含有し、前記ポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有し、前記ポリオール成分は、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含有し、前記高分子量ポリオールは、数平均分子量700超過1300未満の高分子量ポリエーテルポリオールを含有し、前記低分子量ポリオールは、数平均分子量150超過350未満の低分子量ポリエーテルポリオールを含有し、前記プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、6.0質量%以上8.0質量%以下であり、前記ポリイソシアネート成分、前記高分子量ポリオールおよび前記低分子量ポ

リオールの総量に対して、前記低分子量ポリオールの含有割合が、0.05モル/kgを超過し、0.40モル/kg未満である、ポリウレタン樹脂を、含んでいる。

[0009] 本発明[3]は、上記[2]に記載のポリウレタン樹脂を含む、弾性成形品を、含んでいる。

[0010] 本発明[4]は、イソシアネート基末端プレポリマーを含有するプレポリマー組成物を製造する方法であって、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを準備する工程と、前記ポリイソシアネート成分と前記ポリオール成分とを反応させ、イソシアネート基末端プレポリマーを合成する工程とを備え、前記ポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有し、前記ポリオール成分は、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含有し、前記高分子量ポリオールは、数平均分子量700超過1300未満の高分子量ポリエーテルポリオールを含有し、前記低分子量ポリオールは、数平均分子量150超過350未満の低分子量ポリエーテルポリオールを含有し、前記プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、6.0質量%以上8.0質量%以下であり、前記ポリイソシアネート成分、前記高分子量ポリオールおよび前記低分子量ポリオールの総量に対して、前記低分子量ポリオールの含有割合が、0.05モル/kgを超過し、0.40モル/kg未満である、プレポリマー組成物の製造方法を、含んでいる。

発明の効果

[0011] 本発明のプレポリマー組成物では、原料として、所定範囲の数平均分子量を有する高分子量ポリエーテルポリオールと、所定範囲の数平均分子量を有する低分子量ポリエーテルポリオールとが、使用される。また、本発明のプレポリマー組成物において、イソシアネート基濃度は、所定範囲に調整される。さらに、本発明のプレポリマー組成物において、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、低分子量ポリオールの含有割合が、所定範囲に調整される。これらの条件が組み合わされることによって、本発明のプレポリマー組成物は、優れた外観および

機械物性を有するポリウレタン樹脂を製造できる。

[0012] 本発明のポリウレタン樹脂および弾性成形品は、上記のプレポリマー組成物を使用して得られる。そのため、本発明のポリウレタン樹脂および弾性成形品は、優れた外観および機械物性を有する。

[0013] 本発明のプレポリマー組成物の製造方法によれば、上記のプレポリマー組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 1. ポリウレタン樹脂およびプレポリマー組成物

ポリウレタン樹脂は、プレポリマー組成物（第1液）と鎖伸長剤（第2液）との反応生成物を含んでいる。ポリウレタン樹脂は、好ましくは、プレポリマー組成物（第1液）と鎖伸長剤（第2液）との反応生成物からなる。すなわち、ポリウレタン樹脂は、好ましくは、プレポリマー組成物と鎖伸長剤との反応および硬化により得られるウレタン硬化物である。

[0015] プレポリマー組成物（第1液）と鎖伸長剤（第2液）とは、例えば、樹脂キットとして準備される。プレポリマー組成物（第1液）と鎖伸長剤（第2液）とは、混合されることにより、ウレタン化反応する。以下、それぞれについて、詳述する。

[0016] （1）プレポリマー組成物

プレポリマー組成物（第1液）は、必須成分として、イソシアネート基末端プレポリマーを含有する。イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネート成分と、ポリオール成分との反応生成物を含有する。好ましくは、イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネート成分と、ポリオール成分との反応生成物からなる。

[0017] ・ポリイソシアネート成分

ポリイソシアネート成分は、必須成分として、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を、含有する。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート単量体およびジフェニルメタンジイソシアネート誘導体が挙げられる。

- [0018] ジフェニルメタンジイソシアネート単量体としては、例えば、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、および、2, 2' -ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。
- [0019] ジフェニルメタンジイソシアネート誘導体としては、上記ジフェニルメタンジイソシアネート単量体を公知の方法で変性した変成体が、挙げられる。変性体としては、例えば、多量体、イソシアヌレート変成体、アロファネート変性体、ポリオール変性体、ビウレット変性体、ウレア変性体、オキサジアントリオン変性体、および、カルボジイミド変性体が挙げられる。また、ジフェニルメタンジイソシアネート誘導体として、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックMDI）も挙げられる。これらは単独使用または2種類以上併用できる。
- [0020] ジフェニルメタンジイソシアネートとして、好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネート単量体が挙げられ、より好ましくは、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。
- [0021] ポリイソシアネート成分は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、その他のポリイソシアネートを、任意成分として含有できる。その他のポリイソシアネートとしては、その他のポリイソシアネート単量体、および、その他のポリイソシアネート誘導体が挙げられる。
- [0022] その他のポリイソシアネート単量体としては、例えば、MDIを除く芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、および、芳香脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。MDIを除く芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、トルイジンジイソシアネート（TODI）、パラフェニレンジイソシアネート、および、ナフタレンジイソシアネート（NDI）が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、鎖状脂肪族ポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。鎖状脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチ

レンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）およびヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）が挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ノルボルネンジイソシアネート（NBDI）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H₁₂MDI）、および、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H₆XDI）が挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート（XDI）、および、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）が挙げられる。その他のポリイソシアネート単量体は、単独使用または2種類以上併用できる。

[0023] その他のポリイソシアネート誘導体としては、その他のポリイソシアネート単量体を公知の方法で変性した上記変成体が、挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

[0024] その他のポリイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用できる。その他のポリイソシアネートの含有割合は、ポリイソシアネート成分の総量に対して、例えば、50質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、20質量%以下、さらに好ましくは、10質量%以下、とりわけ好ましくは、0質量%である。

[0025] すなわち、ジフェニルメタンジイソシアネートの含有割合が、ポリイソシアネート成分の総量に対して、例えば、50質量%以上、好ましくは、70質量%以上、より好ましくは、80質量%以上、さらに好ましくは、90質量%以上、とりわけ好ましくは、100質量%である。ポリイソシアネート成分は、とりわけ好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネートからなる。

[0026] ・ポリオール成分

ポリオール成分は、ポリイソシアネート成分と反応し、イソシアネート基末端プレポリマーを合成する。ポリオール成分は、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含有する。ポリオール成分は、好ましくは、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールからなる。

- [0027] ポリオール成分において、高分子量ポリオールは、分子中に水酸基を2つ以上有し、比較的高分子量の有機化合物である。高分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、400を超過、好ましくは、500以上である。また、高分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、5000以下、好ましくは、4000以下、より好ましくは、3000以下、さらに好ましくは、2000以下である。なお、数平均分子量は、公知のゲルパーミエーションクロマトグラフ法によって、ポリスチレン換算分子量として求めることができる（以下同様）。
- [0028] 高分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、2以上である。また、高分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、6以下、好ましくは、4以下、より好ましくは、3以下である。高分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、とりわけ好ましくは、2である。
- [0029] 高分子量ポリオールは、必須成分として、高分子量ポリエーテルポリオールを含有する。高分子量ポリエーテルポリオールとしては、例えば、高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオール、および、高分子量ポリオキシ（C2～3）アルキレンポリオールが挙げられる。
- [0030] 高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、結晶性の高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールが挙げられる。結晶性の高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合物が挙げられる。また、高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、非晶性の高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールも挙げられる。非晶性の高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールは、例えば、テトラヒドロフランと、アルキル置換テトラヒドロフランおよび／または2価アルコールとの共重合により得られる。なお、結晶性とは、25℃において固体である性質を示す。また、非晶性とは、25℃において液体である性質を示す。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0031] 高分子量ポリオキシアルキレン（C₂－3）ポリオールは、例えば、公知の低分子量ポリオールまたは公知の低分子量ポリアミンを開始剤とする、アルキレンオキシドの付加重合物である。アルキレンオキシドとしては、炭素数2～3のアルキレンオキシドが挙げられる。アルキレンオキシドとして、より具体的には、例えば、エチレンオキシド（IUPAC名：オキシラン）、プロピレンオキシド（1，2－プロピレンオキシド（IUPAC名：メチルオキシラン））、および、トリエチレンオキシド（1，3－プロピレンオキシド）が挙げられる。これらアルキレンオキシドは、単独使用または2種類以上併用することができる。アルキレンオキシドとして、好ましくは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが挙げられる。高分子量ポリオキシアルキレン（C₂－3）ポリオールとして、より具体的には、例えば、高分子量ポリオキシエチレンポリオール、高分子量ポリオキシプロピレンポリオール、高分子量ポリオキシトリエチレンポリオール、および、高分子量ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンポリオール（ランダムまたはブロック共重合体）が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0032] 外観および機械物性の観点から、高分子量ポリエーテルポリオールとして、好ましくは、高分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールが挙げられ、より好ましくは、高分子量ポリテトラメチレンエーテルグリコール（高分子量PTMEG）が挙げられる。

[0033] ポリウレタン樹脂の製造容易性の観点から、高分子量ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、700を超過し、好ましくは、800以上、より好ましくは、900以上である。また、ポリウレタン樹脂の外観および機械物性の観点から、高分子量ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、1300未満、好ましくは、1200以下、より好ましくは、1100以下である。

[0034] 外観および機械物性の観点から、高分子量ポリエーテルポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、2以上である。また、高分子量ポリ

エーテルポリオールは、平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、6以下、好ましくは、4以下、より好ましくは、3以下である。高分子量ポリエーテルポリオールは、平均官能基数（平均水酸基数）は、とりわけ好ましくは、2である。

[0035] 高分子量ポリオールは、任意成分として、その他の高分子量ポリオールを含有できる。その他の高分子量ポリオールは、上記高分子量ポリエーテルポリオールを除く高分子量ポリオール（数平均分子量400超過）である。その他の高分子量ポリオールとしては、例えば、高分子量ポリエステルポリオール、高分子量ポリカーボネートポリオール、高分子量ポリウレタンポリオール、高分子量エポキシポリオール、高分子量植物油ポリオール、高分子量ポリオレフィンポリオール、高分子量アクリルポリオール、および、高分子量ビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

[0036] 高分子量ポリオールは、好ましくは、その他の高分子量ポリオールを含有しない。つまり、高分子量ポリオールは、好ましくは、上記の数平均分子量を有する高分子量ポリエーテルポリオールからなる。

[0037] 高分子量ポリオールの含有割合は、ポリオール成分の総量（高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量）に対して、例えば、50モル%以上、好ましくは、60モル%以上、より好ましくは、70モル%以上、さらに好ましくは、80モル%以上である。

また、高分子量ポリオールの含有割合は、ポリオール成分の総量（高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量）に対して、例えば、95モル%以下、好ましくは、93モル%以下、より好ましくは、90モル%以下、さらに好ましくは、88モル%以下である。

[0038] ポリオール成分において、低分子量ポリオールは、分子中に水酸基を2つ以上有し、比較的分子量の有機化合物である。ポリオール成分において、低分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、400以下、好ましくは、350未満、より好ましくは、300以下である。また、ポリオール成分に

において、低分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、50以上、好ましくは、150以上である。

[0039] ポリオール成分において、低分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、2以上である。また、ポリオール成分において、低分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、6以下、好ましくは、4以下、より好ましくは、3以下である。ポリオール成分において、低分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、とりわけ好ましくは、2である。

[0040] ポリオール成分において、低分子量ポリオールは、必須成分として、低分子量ポリエーテルポリオールを含有する。低分子量ポリエーテルポリオールとしては、例えば、低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオール、および、低分子量ポリオキシ（C2～3）アルキレンポリオールが挙げられる。

[0041] 低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、結晶性の低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールが挙げられる。結晶性の低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合物が挙げられる。また、低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、非晶性の低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールも挙げられる。非晶性の低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールは、例えば、テトラヒドロフランと、アルキル置換テトラヒドロフランおよび／または2価アルコールとの共重合により得られる。なお、結晶性とは、25℃において固体である性質を示す。また、非晶性とは、25℃において液体である性質を示す。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0042] 低分子量ポリオキシアルキレン（C2～3）ポリオールは、例えば、公知の低分子量ポリオールまたは公知の低分子量ポリアミンを開始剤とする、アルキレンオキサイドの付加重合物である。アルキレンオキサイドとしては、炭素数2～3のアルキレンオキサイドが挙げられる。アルキレンオキサイドとして、より具体的には、例えば、エチレンオキサイド（IUPAC名：オ

キシラン)、プロピレンオキサイド(1, 2-プロピレンオキサイド(IUPAC名:メチルオキシラン))、および、トリエチレンオキサイド(1, 3-プロピレンオキサイド)が挙げられる。これらアルキレンオキサイドは、単独使用または2種類以上併用することができる。アルキレンオキサイドとして、好ましくは、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドが挙げられる。低分子量ポリオキシアルキレン(C₂-3)ポリオールとして、より具体的には、例えば、低分子量ポリオキシエチレンポリオール、低分子量ポリオキシプロピレンポリオール、低分子量ポリオキシトリエチレンポリオール、および、低分子量ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンポリオール(ランダムまたはブロック共重合体)が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0043] 外観および機械物性の観点から、低分子量ポリエーテルポリオールとして、好ましくは、低分子量ポリテトラメチレンエーテルポリオールが挙げられ、より好ましくは、低分子量ポリテトラメチレンエーテルグリコール(低分子量PTMEG)が挙げられる。

[0044] ポリウレタン樹脂の製造容易性の観点から、低分子量ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、150を超過し、好ましくは、200以上、より好ましくは、230以上である。また、ポリウレタン樹脂の外観および機械物性の観点から、低分子量ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、350未満、好ましくは、300以下、より好ましくは、280以下である。

[0045] 外観および機械物性の観点から、低分子量ポリエーテルポリオールの平均官能基数(平均水酸基数)は、例えば、2以上である。また、低分子量ポリエーテルポリオールの平均官能基数(平均水酸基数)は、例えば、6以下、好ましくは、4以下、より好ましくは、3以下である。低分子量ポリエーテルポリオールの平均官能基数(平均水酸基数)は、とりわけ好ましくは、2である。

[0046] 低分子量ポリオールは、任意成分として、その他の低分子量ポリオールを含有できる。その他の低分子量ポリオールは、上記低分子量ポリエーテルポ

リオールを除く低分子量ポリオール（数平均分子量400以下）である。その他の低分子量ポリオールとしては、例えば、後述する2価アルコール、後述する3価アルコール、および、後述する4価以上のアルコールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

[0047] 低分子量ポリオールは、好ましくは、その他の低分子量ポリオールを含有しない。つまり、低分子量ポリオールは、好ましくは、上記の数平均分子量を有する低分子量ポリエーテルポリオールからなる。

[0048] 低分子量ポリオールの含有割合は、ポリオール成分の総量（高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量）に対して、例えば、5モル%以上、好ましくは、7モル%以上、より好ましくは、10モル%以上、さらに好ましくは、12モル%以上である。また、低分子量ポリオールの含有割合は、ポリオール成分の総量（高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量）に対して、例えば、50モル%以下、好ましくは、40モル%以下、より好ましくは、30モル%以下、さらに好ましくは、20モル%以下である。

[0049] また、低分子量ポリオールの含有割合は、高分子量ポリオール100質量部に対して、例えば、1質量部以上、好ましくは、2質量部以上、より好ましくは、3質量部以上である。また、低分子量ポリオールの含有割合は、高分子量ポリオール100質量部に対して、例えば、20質量部以下、好ましくは、15質量部以下、より好ましくは、10質量部以下である。

[0050] ・プレポリマー組成物の製造方法

プレポリマー組成物は、例えば、上記のポリイソシアネート成分と上記のポリオール成分とを反応させることによって、反応生成液として得られる。

[0051] より具体的には、プレポリマー組成物は、以下の方法で製造される。すなわち、例えば、まず、上記のポリイソシアネート成分と、上記のポリオール成分とを、それぞれ準備する（準備工程）。次いで、上記のポリイソシアネート成分と、上記のポリオール成分とを、所定の比率で反応させ、イソシアネート基末端プレポリマーを合成する（プレポリマー合成工程）。

- [0052] プレポリマー合成工程において、ポリオール成分中の水酸基に対する、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比 R_1 (NCO/OH) は、例えば、1.0を超過し、好ましくは、1.5以上、より好ましくは、1.8以上、さらに好ましくは、2.0以上である。また、ポリオール成分中の水酸基に対する、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比 R_1 (NCO/OH) は、例えば、2.0以下、好ましくは、1.0以下、より好ましくは、0.5以下、さらに好ましくは、0.3以下である。
- [0053] また、ポリオール成分における、高分子量ポリオールと低分子量ポリオールとの含有割合は、上記の通りである。
- [0054] また、この方法では、ポリウレタン樹脂の製造容易性、外観および機械物性の観点から、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対する、低分子量ポリオールの含有割合が、調整される。
- [0055] より具体的には、低分子量ポリオールの含有割合が、ポリウレタン樹脂の外観および機械物性の観点から、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、0.05モル/kgを超過し、好ましくは、0.06モル/kg以上、より好ましくは、0.08モル/kg以上、さらに好ましくは、0.10モル/kg以上である。
- [0056] また、低分子量ポリオールの含有割合が、ポリウレタン樹脂の製造容易性の観点から、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、0.40モル/kg未満、好ましくは、0.35モル/kg以下、より好ましくは、0.30モル/kg以下、さらに好ましくは、0.20モル/kg以下である。
- [0057] また、高分子量ポリオールの含有割合が、ポリウレタン樹脂の製造容易性の観点から、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、例えば、0.40モル/kg以上、好ましくは、0.45モル/kg以上、より好ましくは、0.50モル/kg以上、さらに好ましくは、0.55モル/kg以上である。

- [0058] また、高分子量ポリオール含有割合が、ポリウレタン樹脂の外観および機械物性の観点から、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、例えば、0.80モル/kg以下、好ましくは、0.70モル/kg以下、より好ましくは、0.65モル/kg以下、さらに好ましくは、0.60モル/kg以下である。
- [0059] また、ポリイソシアネート成分含有割合が、ポリウレタン樹脂の外観および機械物性の観点から、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、例えば、1.30モル/kg以上、好ましくは、1.35モル/kg以上、より好ましくは、1.40モル/kg以上、さらに好ましくは、1.45モル/kg以上である。
- [0060] また、ポリイソシアネート成分含有割合が、ポリウレタン樹脂の製造容易性の観点から、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、例えば、1.80モル/kg以下、好ましくは、1.70モル/kg以下、より好ましくは、1.65モル/kg以下、さらに好ましくは、1.60モル/kg以下である。
- [0061] プレポリマー合成工程において、反応方法としては、例えば、バルク重合および溶液重合が挙げられる。バルク重合では、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を、窒素気流下で反応させる。反応温度は、例えば、50℃以上である。また、反応温度は、例えば、250℃以下、好ましくは、200℃以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上である。また、反応時間が、例えば、15時間以下である。溶液重合では、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を、公知の有機溶剤の存在下で反応させる。反応温度は、例えば、50℃以上である。また、反応温度は、例えば、120℃以下、好ましくは、100℃以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上である。また、反応時間が、例えば、15時間以下である。
- [0062] また、プレポリマー合成工程における反応条件は、例えば、プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度が後述の範囲に調整されるように、適宜設定

される。

[0063] そして、プレポリマー合成工程では、反応生成液として、イソシアネート基末端プレポリマーを含むプレポリマー組成物が得られる。より具体的には、プレポリマー組成物は、イソシアネート基末端プレポリマーを含有し、必要に応じて、未反応のポリイソシアネート成分を含有できる。

[0064] プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、6.0質量%以上、好ましくは、6.5質量%以上、より好ましくは、6.8質量%以上である。また、プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、8.0質量%以下、好ましくは、7.5質量%以下、より好ましくは、7.2質量%以下である。なお、イソシアネート基濃度は、公知の測定方法によって求めることができる。測定方法としては、例えば、ジ-n-ブチルアミンによる滴定法、および、FT-IR分析が挙げられる（以下同様）。

[0065] プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度を調整する方法は、特に制限されない。例えば、プレポリマー合成工程において、反応生成液（プレポリマー組成物）のイソシアネート基濃度が上記の範囲（プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度の範囲）に至るまで、反応を継続させる。そして、反応生成液（プレポリマー組成物）のイソシアネート基濃度が上記の範囲に至ったときに、反応を停止させる。

[0066] また、例えば、プレポリマー合成工程における反応生成液を、公知の方法で精製し、イソシアネート基濃度を上記の範囲に調整することもできる。精製方法としては、例えば、蒸留および抽出が挙げられる。

[0067] さらに、例えば、プレポリマー合成工程における反応生成液に、ポリイソシアネート成分（例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート）を添加し、イソシアネート基濃度を上記の範囲に調整することもできる。

[0068] 好ましくは、反応生成液（プレポリマー組成物）のイソシアネート基濃度が上記の範囲（プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度の範囲）に至るまで、反応を継続させる。

そして、反応生成液（プレポリマー組成物）のイソシアネート基濃度が上

記の範囲に至ったときに、反応を停止させる。

[0069] プレポリマー組成物は、任意成分として、添加剤を含有できる。添加剤としては、例えば、ウレタン化触媒、触媒活性調整剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、離型剤、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤、防錆剤およびブルーイング剤が挙げられる。添加剤の添加量および添加タイミングは、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0070] ・作用効果

上記のプレポリマー組成物では、原料として、所定範囲の数平均分子量を有する高分子量ポリエーテルポリオールと、所定範囲の数平均分子量を有する低分子量ポリエーテルポリオールとが、使用される。また、上記のプレポリマー組成物において、イソシアネート基濃度は、所定範囲に調整される。さらに、上記のプレポリマー組成物において、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対して、低分子量ポリオールの含有割合が、所定範囲に調整される。これらの条件が組み合わされることによって、上記のプレポリマー組成物は、優れた外観および機械物性を有するポリウレタン樹脂を製造できる。

[0071] また、上記のプレポリマー組成物の製造方法によれば、上記のプレポリマー組成物を得ることができる。

[0072] (2) 鎖伸長剤

鎖伸長剤は、プレポリマー組成物に対する硬化剤である。鎖伸長剤は、分子中に2つ以上の活性水素基を有する化合物である。活性水素基としては、例えば、水酸基およびアミノ基が挙げられる。鎖伸長剤としては、例えば、低分子量ポリオールおよび低分子量ポリアミンが挙げられる。鎖伸長剤として、好ましくは、低分子量ポリオールが挙げられる。

低分子量ポリオールを用いることにより、優れた機械強度を有するポリウレタン樹脂が得られる。

[0073] 鎖伸長剤において、低分子量ポリオールは、分子中に水酸基を2つ以上有

し、比較的分子量の有機化合物である。鎖伸長剤において、低分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、400以下、好ましくは、300以下である。また、鎖伸長剤において、低分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、50以上である。

[0074] 鎖伸長剤において、低分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、2以上である。また、鎖伸長剤において、低分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、例えば、6以下、好ましくは、4以下、より好ましくは、3以下である。鎖伸長剤において、低分子量ポリオールの平均官能基数（平均水酸基数）は、とりわけ好ましくは、2である。

[0075] 鎖伸長剤において、低分子量ポリオールとしては、例えば、2価アルコール、3価アルコール、および、4価以上のアルコールが挙げられる。2価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、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、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびジプロピレングリコールが挙げられる。3価アルコールとしては、例えば、グリセリンおよびトリメチロールプロパンが挙げられる。4価以上のアルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトールおよびジグリセリンが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

[0076] 低分子量ポリオールとして、好ましくは、2価アルコールおよび3価アルコールが挙げられ、より好ましくは、2価アルコールが挙げられ、さらに好ましくは、1,4-ブタンジオールが挙げられる。すなわち、低分子量ポリオールは、好ましくは、1,4-ブタンジオールを含み、より好ましくは、1,4-ブタンジオールからなる。

[0077] 鎖伸長剤は、任意成分として、添加剤を含有できる。すなわち、鎖伸長剤は、鎖伸長剤組成物であってもよい。添加剤としては、例えば、ウレタン化触媒、触媒活性調整剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収

剤、ブロッキング防止剤、離型剤、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤、防錆剤およびブルーイング剤が挙げられる。

添加剤の添加量および添加タイミングは、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0078] (3) ポリウレタン樹脂

ポリウレタン樹脂は、上記したように、プレポリマー組成物（第1液）と鎖伸長剤（第2液）との反応生成物を含む。ポリウレタン樹脂は、好ましくは、プレポリマー組成物（第1液）と鎖伸長剤（第2液）との反応生成物からなる。

[0079] ポリウレタン樹脂は、例えば、以下の方法で製造される。すなわち、まず、上記の方法で、プレポリマー組成物を製造する（準備工程およびプレポリマー合成工程）。次いで、プレポリマー組成物と、上記の鎖伸長剤とを反応させ、イソシアネート基末端プレポリマーを鎖伸長させる（鎖伸長工程）。

[0080] 鎖伸長工程において、鎖伸長剤中の活性水素基に対する、プレポリマー組成物中のイソシアネート基の当量比 R_2 ($\text{NCO}/\text{活性水素基}$) が、例えば、0.90以上、好ましくは、1.00以上、より好ましくは、1.02以上である。また、鎖伸長剤中の活性水素基に対する、プレポリマー組成物中のイソシアネート基の当量比 R_2 ($\text{NCO}/\text{活性水素基}$) が、例えば、1.33以下、好ましくは、1.25以下である。

[0081] 鎖伸長工程において、反応方法としては、例えば、上記バルク重合および上記溶液重合が挙げられる。バルク重合では、反応温度は、例えば、50℃以上、好ましくは、100℃以上である。また、反応温度は、例えば、250℃以下、好ましくは、200℃以下、より好ましくは、180℃以下、さらに好ましくは、150℃以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上である。また、反応時間が、例えば、24時間以下、好ましくは、20時間以下、より好ましくは、18時間以下である。溶液重合では、反応温度は、例えば、50℃以上である。また、反応温度は、例えば、120℃以下、好ましくは、150℃以下である。また、

反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上である。また、反応時間が、例えば、24時間以下である。

[0082] また、必要に応じて、公知のウレタン化触媒が、添加される。ウレタン化触媒としては、例えば、アミン触媒、有機金属触媒、および、カリウム塩触媒が挙げられる。ウレタン化触媒として、好ましくは、アミン触媒が挙げられる。ウレタン化触媒の添加割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、ウレタン化触媒の添加割合は、プレポリマー組成物、鎖伸長剤およびウレタン化触媒の総量に対して、例えば、0 ppmを超過し、例えば、1000 ppm以下、好ましくは、500 ppm以下である。また、ウレタン化触媒の添加のタイミングは、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、ウレタン化触媒は、プレポリマー組成物および／または鎖伸長剤に添加されてもよく、プレポリマー組成物および鎖伸長剤の配合時に添加されてもよく、プレポリマー組成物および鎖伸長剤の混合物に添加されてもよい。

[0083] そして、鎖伸長工程では、プレポリマー組成物と鎖伸長剤との反応生成物を含むポリウレタン樹脂が得られる。

[0084] ポリウレタン樹脂は、必要に応じて、公知の添加剤を含有できる。すなわち、ポリウレタン樹脂は、ポリウレタン樹脂組成物であってもよい。添加剤としては、例えば、ウレタン化触媒、触媒活性調整剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、離型剤、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤、防錆剤およびブルーイング剤が挙げられる。添加剤の添加量および添加タイミングは、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0085] また、ポリウレタン樹脂は、必要に応じて、熱処理されていてもよい。熱処理温度は、例えば、50℃以上、好ましくは、80℃以上である。また、熱処理温度は、例えば、200℃以下、好ましくは、150℃以下である。また、熱処理時間が、例えば、30分以上、好ましくは、1時間以上である。また、熱処理時間が、例えば、30時間以下、好ましくは、20時間以下

である。

[0086] また、ポリウレタン樹脂は、エージングされていてもよい。エージング温度は、例えば、10℃以上、好ましくは、20℃以上である。また、エージング温度は、例えば、50℃以下、好ましくは、40℃以下である。また、エージング時間が、例えば、1時間以上、好ましくは、10時間以上である。また、エージング時間が、例えば、50日間以下、好ましくは、30日間以下である。

[0087] ・作用効果

上記のポリウレタン樹脂は、上記のプレポリマー組成物を使用して得られるため、優れた外観および機械物性を有する。

[0088] そのため、上記のポリウレタン樹脂およびプレポリマー組成物は、外観および機械物性が要求される各種産業分野において、好適に使用される。そのような産業分野としては、例えば、弾性成形品、塗料、コーティング剤および接着剤が挙げられる。好ましくは、弾性成形品が挙げられる。

[0089] 2. 弾性成形品

弾性成形品としては、例えば、ポリウレタンエラストマーが挙げられる。ポリウレタンエラストマーとしては、TPU（熱可塑性ポリウレタン樹脂）およびTSU（熱硬化性ポリウレタン樹脂）が挙げられる。弾性成形品として、好ましくは、TSU（熱硬化性ポリウレタン樹脂）が挙げられる。

[0090] 弾性成形品は、公知の成形法でポリウレタン樹脂を成形することにより得られる。成形方法としては、例えば、注型成形、熱圧縮成形、射出成形、押出成形および紡糸成形が挙げられる。また、成形後の形状としては、例えば、板状、繊維状、ストランド状、フィルム状、シート状、パイプ状、ボトル状、中空状、箱状およびボタン状が挙げられる。

[0091] 弾性成形品は、好ましくは、注型成形により得られる。従って、弾性成形品は、好ましくは、注型ポリウレタンエラストマーである。注型ポリウレタンエラストマーは、注型成形により得られる成形品（注型成形品）であり、目的および用途に応じた所定形状を単独で有する物品であって、被塗物に対

して塗布されるコーティング剤とは区別される。

- [0092] より具体的には、注型成形では、好ましくは、プレポリマー組成物と鎖伸長剤とが混合され、ポリウレタン樹脂組成物が調製される。そして、ポリウレタン樹脂組成物が、必要に応じて脱泡され、予備加熱した成形型内に供給される。これにより、ポリウレタン樹脂組成物が、金型内で加熱され、硬化する。これにより、所望形状に成形された弾性成形品（ポリウレタンエラストマー）が得られる。
- [0093] このような場合、弾性成形品（ポリウレタンエラストマー）の外観の観点から、好ましくは、比較的低温の金型に、ポリウレタン樹脂組成物を、供給する。その後、金型を加熱し、ポリウレタン樹脂組成物、所定温度（硬化温度）の金型内で、所定時間保持する。これにより、ポリウレタン樹脂組成物を反応および硬化させる。
- [0094] ポリウレタン樹脂組成物の供給時の金型温度（初期温度）は、例えば、50℃以上、好ましくは、60℃以上である。また、弾性成形品（ポリウレタンエラストマー）の外観の観点から、ポリウレタン樹脂組成物の供給時の金型温度（初期温度）は、例えば、200℃以下、好ましくは、150℃以下、より好ましくは、120℃以下、さらに好ましくは、100℃以下、とりわけ好ましくは、80℃以下である。
- [0095] ポリウレタン樹脂組成物の反応時の金型温度（硬化温度）は、例えば、80℃以上、好ましくは、100℃以上である。また、反応温度は、例えば、250℃以下、好ましくは、200℃以下、より好ましくは、180℃以下、さらに好ましくは、150℃以下である。
- [0096] また、ポリウレタン樹脂組成物の金型内における保持時間（反応時間）が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上である。また、ポリウレタン樹脂組成物の金型内における保持時間（反応時間）が、例えば、24時間以下、好ましくは、20時間以下、より好ましくは、18時間以下である。
- [0097] このような弾性成形品は、上記のプレポリマー組成物を使用して得られる

ため、優れた外観および機械物性を有する。

[0098] そのため、弾性成形品は、種々の用途において、好適に使用される。弾性成形品の用途としては、例えば、透明性硬質プラスチック、防水材、ポッティング剤、インク、バインダー、フィルム、シート、バンド、ベルト、シュープレスベルト、チューブ、ブレード、スピーカー、センサー、アウトソール、糸、繊維、不織布、化粧品、靴用品、断熱材、シール材、テープ材、封止材、太陽光発電部材、ロボット部材、アンドロイド部材、ウェアラブル部材、衣料用品、衛生用品、化粧用品、家具用品、食品包装部材、スポーツ用品、レジャー用品、医療用品、介護用品、住宅用部材、音響部材、照明部材、防振部材、防音部材、日用品、雑貨、クッション、寝具、応力吸収材、応力緩和材、自動車内装材、自動車外装材、鉄道部材、航空機部材、光学部材、OA機器用部材、雑貨表面保護部材、半導体封止材、自己修復材料、健康器具、メガネレンズ、玩具、パッキン、ケーブルシース、ワイヤーハーネス、電気通信ケーブル、自動車配線、コンピューター配線、工業用品、衝撃吸収材、半導体用品、橋梁支承および研磨パッドが挙げられる。

実施例

[0099] 次に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、これらによって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0100] 1. 原料

(1) ポリイソシアネート成分

MDI ; 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、商品名 ; コスモネートPH、三井化学社製

(2) ポリオール成分

・高分子量ポリエーテルポリオール

P T M E G 7 0 0 ; 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) 7 0 0

P T M E G 8 0 0 ; 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) 8 0 0

P T M E G 1 0 0 0 ; 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) 1 0 0 0

P T M E G 1 2 0 0 ; 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) 1 2 0 0

P T M E G 1 3 0 0 ; 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) 1 3 0 0

・低分子量ポリエーテルポリオール

P T M E G 1 5 0 ; 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) 1 5 0

P T M E G 2 5 0 ; 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) 2 5 0

P T M E G 3 5 0 ; 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) 3 5 0

(3) 鎖伸長剤

1, 4 - B D ; 1, 4 - ブタンジオール

(4) ウレタン化触媒

D A B C O 3 3 L V ; アミン触媒、エボニック社製

[0101] 2. プレポリマー組成物およびポリウレタン樹脂

実施例 1 ~ 1 4 および比較例 1 ~ 1 2

(1) 準備工程

表 1 ~ 表 7 に記載の処方で、ポリイソシアネート成分と、ポリオール成分 (高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオール) とを、準備した。

[0102] なお、表1～表7には、ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対する、ポリイソシアネート成分の含有割合（モル／kg）と、高分子量ポリオールの含有割合（モル／kg）と、低分子量ポリオールの含有割合（モル／kg）とを、それぞれ示す。

[0103] （2）プレポリマー合成工程

表1～表7に記載の処方および条件で、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を、窒素雰囲気下において、80℃で反応させた。なお、表1～表7において、プレポリマー合成工程の当量比R1は、ポリオール成分中の水酸基に対する、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比R1（NCO／OH）を示す。

[0104] 反応生成液のイソシアネート基濃度を、電位差滴定装置を用いて、JISK-K-1556（2006）に準拠したn-ジブチルアミン法により、測定した。そして、反応生成液のイソシアネート基濃度が、表中の値に達したときに、反応を停止させた。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーを含むプレポリマー組成物を得た。

[0105] （3）鎖伸長工程

表1～表7に記載の処方で、プレポリマー組成物と鎖伸長剤と（ウレタン化触媒と）を準備した。プレポリマー組成物と鎖伸長剤とを60℃に加温した。なお、表1～表7において、鎖伸長工程の当量比R2は、鎖伸長剤中の活性水素基に対する、プレポリマー組成物中のイソシアネート基の当量比R2（NCO／活性水素基）を示す。

[0106] そして、プレポリマー組成物と鎖伸長剤と（ウレタン化触媒と）を混合し、ポリウレタン樹脂組成物を得た。ポリウレタン樹脂組成物を、真空脱泡した。

[0107] 金型（2mm厚みのシート形状）の温度を、表1～表7に記載の初期温度に調整した。そして、ポリウレタン樹脂組成物を、金型に流し込んだ。そして、金型の温度を、表1～表7に記載の硬化温度に調整し、金型内で、ポリウレタン樹脂組成物を保持した。表1～表7に記載の保持時間が経過した後

、金型の内容物を、脱型した。これにより、ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマー、弾性成形品）を得た。

[0108] 次いで、ポリウレタン樹脂を、 110°C のオーブン中で15時間熱処理をした。その後、ポリウレタン樹脂を、室温 23°C および相対湿度55%の恒温恒湿条件下で、7日間エージングした。

[0109] 3. 評価

(1) A硬度

ポリウレタン樹脂のショアA硬度を、JIS K 7312 (1996年) に準拠して測定した。

[0110] (2) 引張特性

ポリウレタン樹脂の引張特性を、万能引張試験機（インテスコ社製 205 N）により、JIS K 7312 (1996年) に準拠して測定した。すなわち、ポリウレタン樹脂を切断し、3号ダンベル試験片を得た。そして、引張速度 500 mm/分 の条件で、100%モジュラス (MPa)、300%モジュラス (MPa)、引張強度 (MPa) および破断伸び (%) を測定した。

[0111] (3) 耐摩耗性（テーパー摩耗）

ポリウレタン樹脂の耐摩耗性を、以下の方法で評価した。すなわち、ポリウレタン樹脂の表面を、テーパー摩耗試験機（東洋精機製作所製）および摩耗輪H-22を用いて、荷重 1 kg 、回転速度 60 rpm および1000回転の条件で摩耗した。そして、試験前後のポリウレタン樹脂の質量差 (mg) を測定した。なお、質量差 (mg) が少ないものほど、耐摩耗性が良好である。

[0112] (4) 外観

2 mm 厚みのシートから 100 cm^2 の小片を切り出した。小片の外観を、以下の評価5～1の5段階で評価した。

評価5：0. 1 mm^2 以上の白点が3個未満存在する。

評価4：0. 1 mm^2 以上の白点が3個以上存在する。

評価3：0.1 mm²以上の白点が10個以上存在する。

評価2：0.1 mm²以上の白点が20個以上存在する。

評価 1 : 0. 1 mm²以上の白点が50個以上存在する。

[0113] [表1]

表1		ポリインシアネート成分	種類	実例1	実例2	実例3	実例4	
			種類	MDI	MDI	MDI		
プレポリマー合成工程	高分子量ポリオール	高分子量ポリオール	種類	PTMEG	MDI	MDI	MDI	
			数平均分子量	1000	1000	1000		
			種類	PTMEG	PTMEG	PTMEG		
			数平均分子量	250	250	250		
伸長工程	低分子量ポリオール	低分子量ポリオール	(NCO/OH)	2.2	2.2	2.2	2.2	
			当量比R1					
			ポリインシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの 混合物に対する、各成分の含有割合	1.50/0.50/0.10	1.50/0.50/0.10	1.50/0.50/0.10	1.50/0.50/0.10	
			[ポリインシアネート成分/高分子量ポリオール/低分子量ポリオール] インシアネート基濃度	7.0	7.0	7.0	7.0	
硬化工程	ウレタン化硬化	ウレタン化硬化	(NCO/OH)	1.05	1.05	1.05	1.05	
			当量比R2					
			種類	-	DABCO 33LV	DABCO 33LV	DABCO 33LV	
			配合量	0	500	500	500	
反応条件	反応条件	反応条件	種類	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	
			(°C)	110	110	90	60	
			(°C)	110	110	110	110	
			(hour)	16	16	16	16	
評価	評価	評価	-	90	50	90	90	
			100%モジュラス	(MPa)	9	9	9	9
			300%モジュラス	(MPa)	17	17	17	17
			引張強度	(MPa)	41	41	41	41
評価	評価	評価	延伸率	(%)	470	470	470	470
			テーパー係数	(mg)	20	20	20	20
			外観	(%)	4	4	4	4
			外観	(%)	5	5	5	5

[0114] [表2]

表 2	プレポリマー合成工程	ポリイソシアネート成分	実施例5		実施例6		実施例7		実施例8	
			MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
			PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG
			数平均分子量	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
			種類	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG
			数平均分子量	250	250	250	250	250	250	250
			(NCO/OH)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
			(mol/kg)	1.63/0.51/0.30	1.63/0.51/0.30	1.63/0.51/0.30	1.63/0.51/0.30	1.63/0.51/0.30	1.63/0.51/0.30	1.63/0.51/0.30
			ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの 総量に対する、各成分の含有割合 [ポリイソシアネート成分/高分子量ポリオール/低分子量ポリオール] イソシアネート濃度							
			(質量%)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
線伸長工程	ウレタン化触媒	種類	(NCO/OH)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
			数平均分子量	0	0	0	0	0	0	0
			種類	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD
			(℃)	110	110	110	110	110	110	110
反応条件	硬化温度	(℃)	110	110	110	110	110	110	110	110
			(hour)	16	16	16	16	16	16	16
			A破断	95	95	95	95	95	95	95
			100%モジュラス	10	10	10	10	10	10	10
評価	引張強度	(MPa)	21	21	21	21	21	21	21	21
			300%モジュラス	39	39	39	39	39	39	39
			(%)	410	410	410	410	410	410	410
			テーパー断端	25	25	25	25	25	25	25
	外観	(%)	5	5	5	5	5	5	5	5
			4	4	4	4	4	4	4	4

[0115]

[表3]

表 3		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12	
		MDI	PTMEG	MDI	PTMEG	MDI	PTMEG	MDI	PTMEG
プレポリマー合成工程	ポリイソシアネート成分								
	高分子量ポリオール	種類	数平均分子量	種類	数平均分子量	種類	数平均分子量	種類	数平均分子量
	低分子量ポリオール	種類	数平均分子量	種類	数平均分子量	種類	数平均分子量	種類	数平均分子量
	当量比R1	(NCO/OH)	2.1	1.9	2.4	2.1	2.4	2.1	2.4
	ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの 総量に対する、各成分の含有割合 [ポリイソシアネート成分/高分子量ポリオール/低分子量ポリオール]	(mol/kg)	1.63/0.69/0.10	1.73/0.60/0.30	1.44/0.50/0.10	1.57/0.43/0.30			
延伸工程	イソシアネート基濃度	(濃度%)	7.0	7.0	7.0	7.0			
	当量比R2	(NCO/OH)	1.05	1.05	1.05	1.05			
	ウレタン化率	種類	0	0	0	0			
	延伸率	延伸率	0	0	0	0			
反応条件	延伸温度	(°C)	110	110	110	110			
	硬化温度	(°C)	110	110	110	110			
	硬化時間	(hour)	16	16	16	16			
	A硬度	-	90	95	90	95			
評価	100%モジュラス	(MPa)	9	10	8	9			
	300%モジュラス	(MPa)	18	22	16	20			
	引張強度	(MPa)	43	45	35	41			
	延伸伸び	(%)	440	390	500	460			
	デーパー係数	(mg)	20	25	20	25			
	外観	(%)	4	4	4	4			

[0116]

[表4]

表 4	実施例13		実施例14	
	種類	MDI	MDI	MDI
プレポリマー合成工程	ポリイソシアネート成分	PTMEG	PTMEG	PTMEG
	高分子量ポリオール	数平均分子量	1000	1000
	低分子量ポリオール	種類	PTMEG	PTMEG
	低分子量ポリオール	数平均分子量	250	250
	当量比R 1	(NCO/OH)	1.9	2.2
延伸工程	ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対する、各成分の含有割合 [ポリイソシアネート成分/高分子量ポリオール/低分子量ポリオール]	(mol/kg)	1.54/0.53/0.30	1.73/0.48/0.30
	イソシアネート基濃度	(質量%)	6.0	8.0
	当量比R 2	(NCO/OH)	1.05	1.05
	ウレタン化触媒	種類	0	0
		配合量	0	0
反応条件	延伸装置	種類	1,4-BD	1,4-BD
	初期温度	(℃)	110	110
	硬化温度	(℃)	110	110
	保持時間	(hour)	16	16
	A硬度	-	93	97
評価	100%モジュラス	(MPa)	9	12
	300%モジュラス	(MPa)	20	23
	引張強度	(MPa)	40	42
	破断伸び	(%)	450	390
	テーパー破耗	(mg)	22	28
	外観	(%)	5	4

[0117] [表5]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
プレポリマー合成工程	ポリイソシアネート成分	種類	MDI	MDI	MDI
	高分子量ポリオール	種類	PTMEG	PTMEG	PTMEG
		数平均分子量	1000	1000	1000
	低分子量ポリオール	種類	PTMEG	PTMEG	PTMEG
		数平均分子量	150	150	350
	(NCO/OH)	2.2	2.0	2.2	
	当量比R1				
	ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの総量に対する、各成分の含有割合 〔ポリイソシアネート成分/高分子量ポリオール/低分子量ポリオール〕		1.53/0.59/0.19	1.65/0.51/0.30	1.51/0.58/0.10
	イソシアネート基濃度	(mol/kg)			1.61/0.48/0.30
	当量比R2	(質量%)	7.0	7.0	7.0
延伸長工程	ウレタン化程度	(NCO/OH)	1.05	1.05	1.05
		種類	-	-	-
		配合量	0	0	0
		種類	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD
		初期温度	110	110	110
反応条件		硬化温度	110	110	110
		保持時間	16	16	15
		A粘度			85
		100%モジュラス	(MPa)	6	8
		300%モジュラス	(MPa)	13	16
評価		引張強度	(MPa)	38	38
		破断伸び	(%)	520	480
		デモバー摩耗	(mg)	20	25
		外観	(%)	3	3

[0118]

[表6]

表 6	ポリイソシアネート成分		比較例5		比較例6		比較例7		比較例8	
	種類		MDI		MDI		MDI		MDI	
プレポリマー合成工程	高分子量ポリオール	種類	PTMEG		PTMEG		PTMEG		PTMEG	
		数平均分子量	700		700		1300		1300	
		種類	PTMEG		PTMEG		PTMEG		PTMEG	
	低分子量ポリオール	数平均分子量	250		250		250		250	
		(NCO/OH)	2.0		1.9		2.5		2.2	
		(mol/kg)	1.70/h.77/h.10		1.80/h.66/h.30		1.40/h.47/h.10		1.54/h.41/h.30	
銀伸長工程	ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールの 総量に対する、各成分の含有割合 [ポリイソシアネート部分/高分子量ポリオール/低分子量ポリオール] イソシアネート基濃度		当量比R1		当量比R2		当量比R2		当量比R2	
	ウレタン化触媒		種類		種類		種類		種類	
	銀伸長剤		割合量		割合量		割合量		割合量	
	初期温度		1,4-BD		1,4-BD		1,4-BD		1,4-BD	
	硬化温度		110		110		110		110	
	硬化時間		110		110		110		110	
原形条件	保持時間		16		16		16		16	
	A硬度		-		-		-		-	
	100%モジュラス		(MPa)		(MPa)		(MPa)		(MPa)	
	300%モジュラス		(MPa)		(MPa)		(MPa)		(MPa)	
	引張強度		(MPa)		(MPa)		(MPa)		(MPa)	
	銀伸伸び		(%)		(%)		(%)		(%)	
評価	チーバー腐蝕		(mg)		(mg)		(mg)		(mg)	
	外観		(%)		(%)		(%)		(%)	
	外観		3		3		3		3	

[0119]

[表7]

表 7	ポリイソシアネート成分	種類	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
プレポリマー合成工程	高分子量ポリオール	種類	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG
		数平均分子量	1000	1000	1000	1000
	低分子量ポリオール	種類	PTMEG	PTMEG	PTMEG	PTMEG
		数平均分子量	250	250	250	250
		当量比R1	1.7	2.4	2.3	2.0
延伸長工程	ポリイソシアネート成分、高分子量ポリオールおよび低分子重量ポリオールの 総量に対する、各成分の含有割合 [ポリイソシアネート成分/高分子量ポリオール/低分子重量ポリオール] イソシアネート基濃度	(mol/kg)	1.45/0.55/0.30	1.83/0.45/0.30	1.49/0.62/0.05	1.70/0.46/0.40
		(質量%)	5.0	5.0	7.0	7.0
		(NCO/OH)	1.05	1.05	1.05	1.05
		種類	-	-	-	-
		配合量	0	0	0	0
反応条件	ウレタン化処理	種類	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD
	延伸長	(°C)	110	110	110	110
	初縮温度	(°C)	110	110	110	110
	硬化温度	(hour)	16	16	16	16
	A濃度	-	-	-	-	-
評価	100%モジュラス	(MPa)	13	13	8	
	300%モジュラス	(MPa)	25	25	15	
	引張強度	(MPa)	45	45	35	
	延伸伸び	(%)	360	360	320	
	テーパー摩耗	(mg)	40	40	20	
	外観	(%)	2	2	3	

よって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明のポリウレタン樹脂およびプレポリマー組成物は、弾性成形品、塗料、コーティング剤および接着剤において、好適に使用される。

請求の範囲

- [請求項1] イソシアネート基末端プレポリマーを含有するプレポリマー組成物であって、
- 前記イソシアネート基末端プレポリマーが、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の反応生成物を含有し、
- 前記ポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有し、
- 前記ポリオール成分は、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含有し、
- 前記高分子量ポリオールは、数平均分子量700超過1300未満の高分子量ポリエーテルポリオールを含有し、
- 前記低分子量ポリオールは、数平均分子量150超過350未満の低分子量ポリエーテルポリオールを含有し、
- 前記プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、6.0質量%以上8.0質量%以下であり、
- 前記ポリイソシアネート成分、前記高分子量ポリオールおよび前記低分子量ポリオールの総量に対して、前記低分子量ポリオールの含有割合が、0.05モル/kgを超過し、0.40モル/kg未満である、プレポリマー組成物。
- [請求項2] プレポリマー組成物と鎖伸長剤との反応生成物を含有し、
- 前記プレポリマー組成物は、イソシアネート基末端プレポリマーを含有し、
- 前記イソシアネート基末端プレポリマーが、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の反応生成物を含有し、
- 前記ポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有し、
- 前記ポリオール成分は、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含有し、

前記高分子量ポリオールは、数平均分子量 700 超過 1300 未満の高分子量ポリエーテルポリオールを含有し、

前記低分子量ポリオールは、数平均分子量 150 超過 350 未満の低分子量ポリエーテルポリオールを含有し、

前記プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、6.0 質量%以上 8.0 質量%以下であり、

前記ポリイソシアネート成分、前記高分子量ポリオールおよび前記低分子量ポリオールの総量に対して、前記低分子量ポリオールの含有割合が、0.05 モル/kg を超過し、0.40 モル/kg 未満である、ポリウレタン樹脂。

[請求項3] 請求項2に記載のポリウレタン樹脂を含む、弾性成形品。

[請求項4] イソシアネート基末端プレポリマーを含有するプレポリマー組成物を製造する方法であって、

ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを準備する工程と、

前記ポリイソシアネート成分と前記ポリオール成分とを反応させ、イソシアネート基末端プレポリマーを合成する工程とを備え、

前記ポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有し、

前記ポリオール成分は、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールを含有し、

前記高分子量ポリオールは、数平均分子量 700 超過 1300 未満の高分子量ポリエーテルポリオールを含有し、

前記低分子量ポリオールは、数平均分子量 150 超過 350 未満の低分子量ポリエーテルポリオールを含有し、

前記プレポリマー組成物のイソシアネート基濃度は、6.0 質量%以上 8.0 質量%以下であり、

前記ポリイソシアネート成分、前記高分子量ポリオールおよび前記低分子量ポリオールの総量に対して、前記低分子量ポリオールの含有

割合が、0.05モル／kgを超過し、0.40モル／kg未満である、プレポリマー組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 18/12**(2006.01)i; **C08G 18/66**(2006.01)i; **C08G 18/76**(2006.01)i

FI: C08G18/12; C08G18/66 074; C08G18/76 057

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/12; C08G18/66; C08G18/76

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-022199 A (TOHO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 03 February 2022 (2022-02-03)	1-4
A	JP 2021-185219 A (TOHO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 09 December 2021 (2021-12-09)	1-4
A	JP 8-301970 A (DAIICHI GOSEN KK) 19 November 1996 (1996-11-19)	1-4
A	JP 2018-039321 A (INOAC CORP.) 15 March 2018 (2018-03-15)	1-4
A	JP 9-071624 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO., LTD.) 18 March 1997 (1997-03-18)	1-4
A	JP 2016-204449 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 08 December 2016 (2016-12-08)	1-4
A	JP 8-092346 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO., LTD.) 09 April 1996 (1996-04-09)	1-4
A	JP 9-235347 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO., LTD.) 09 September 1997 (1997-09-09)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

24 April 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007648

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-212333 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 11 August 1998 (1998-08-11)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/007648

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-022199	A	03 February 2022	(Family: none)	
JP	2021-185219	A	09 December 2021	(Family: none)	
JP	8-301970	A	19 November 1996	EP 708125	A2
				KR 10-0134656	B1
JP	2018-039321	A	15 March 2018	(Family: none)	
JP	9-071624	A	18 March 1997	(Family: none)	
JP	2016-204449	A	08 December 2016	EP 3284794	A1
				TW 201700697	A
				CN 107532057	A
				KR 10-2017-0127040	A
JP	8-092346	A	09 April 1996	(Family: none)	
JP	9-235347	A	09 September 1997	(Family: none)	
JP	10-212333	A	11 August 1998	US 5821316	A
				EP 855414	A1
				TW 401427	B
				KR 10-1998-0070663	A
				CN 1190102	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08G 18/12(2006.01)i; C08G 18/66(2006.01)i; C08G 18/76(2006.01)i
FI: C08G18/12; C08G18/66 074; C08G18/76 057

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））
C08G18/12; C08G18/66; C08G18/76

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
A	JP 2022-022199 A（東邦化学工業株式会社）03.02.2022（2022 - 02 - 03）	1-4
A	JP 2021-185219 A（東邦化学工業株式会社）09.12.2021（2021 - 12 - 09）	1-4
A	JP 8-301970 A（第一合繊株式會社）19.11.1996（1996 - 11 - 19）	1-4
A	JP 2018-039321 A（株式会社イノアックコーポレーション）15.03.2018（2018 - 03 - 15）	1-4
A	JP 9-071624 A（日本ポリウレタン工業株式会社）18.03.1997（1997 - 03 - 18）	1-4
A	JP 2016-204449 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）08.12.2016（2016 - 12 - 08）	1-4
A	JP 8-092346 A（日本ポリウレタン工業株式会社）09.04.1996（1996 - 04 - 09）	1-4
A	JP 9-235347 A（日本ポリウレタン工業株式会社）09.09.1997（1997 - 09 - 09）	1-4
A	JP 10-212333 A（エアー、プロダクツ、アンド、ケミカルス、インコーポレーテッド）11.08.1998（1998 - 08 - 11）	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
24. 04. 2024

国際調査報告の発送日
14. 05. 2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
三宅 澄也 4J 1201
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007648

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-022199	A	03.02.2022	(ファミリーなし)	
JP	2021-185219	A	09.12.2021	(ファミリーなし)	
JP	8-301970	A	19.11.1996	EP 708125 A2	
				KR 10-0134656 B1	
JP	2018-039321	A	15.03.2018	(ファミリーなし)	
JP	9-071624	A	18.03.1997	(ファミリーなし)	
JP	2016-204449	A	08.12.2016	EP 3284794 A1	
				TW 201700697 A	
				CN 107532057 A	
				KR 10-2017-0127040 A	
JP	8-092346	A	09.04.1996	(ファミリーなし)	
JP	9-235347	A	09.09.1997	(ファミリーなし)	
JP	10-212333	A	11.08.1998	US 5821316 A	
				EP 855414 A1	
				TW 401427 B	
				KR 10-1998-0070663 A	
				CN 1190102 A	