

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/012429 A1

(51) 国際特許分類: **C08L 75/04**, C08K 5/151, 5/41, C08G 18/00, C09K 3/16 // (C08G 18/00, 101:00)

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010988

(22) 国際出願日: 2004 年 7 月 26 日 (26.07.2004)

(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2003-204481 2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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, IT, LU, MC, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 8 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎本 雅也 (MASUMOTO, Masaya) [JP/JP]; 〒594-1111 大阪府和泉市光明台 2-3-17 Osaka (JP). 坂元 保 (SAKAMOTO, Tamotsu) [JP/JP]; 〒592-0003 大阪府高石市東羽衣 3-4-29-706 Osaka (JP). 西村 勝英 (NISHIMURA, Katsuhide) [JP/JP]; 〒594-0041 大阪府和泉市いぶき野 5-3-5-601 Osaka (JP).

(54) Title: POLYURETHANE RESIN FORMED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂成形体及びその製造方法

(57) Abstract: A polyurethane resin formed product, characterized in that it comprises an antistatic agent and an antistatic agent auxiliary comprising a lactone type monomer; and a method for producing the polyurethane resin formed product, which comprises reacting, in a mold for forming, an organic polyisocyanate with a polyol or a urethane prepolymer containing a terminal isocyanate group with a polyamine based curing agent in the presence of an antistatic agent and an antistatic agent auxiliary comprising a lactone type monomer. The use of a combination of an antistatic agent and a lactone type monomer results in the excellent and stable manifestation of the antistatic performance capability of the agent. Further, since a lactone type monomer can be present without decomposition in the co-existence with a urethane formation catalyst, the polyol premix raw material fluid used in the method exhibits satisfactory storage stability, and, in the production of an expanded formed product from the raw material fluid, a product having excellent resistance to bending and excellent antistatic characteristics under low temperature and low moisture conditions can be produced without an extraordinary behavior in a foaming step and the reduction of physical properties such as hardness, strength and the like.

[続葉有]

WO 2005/012429 A1



(57) 要約:

本発明は、帯電防止剤及びラクトン系単量体からなる帯電防止助剤を含有するポリウレタン樹脂成形体、及び、成形型内において、帯電防止剤とラクトン系単量体からなる帯電防止助剤との存在下において、有機ポリイソシアネートとポリオール、又は末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとポリアミン系硬化剤とを反応させることによるポリウレタン樹脂成形体の製造方法を提供する。

帯電防止剤とラクトン系単量体を併用することにより、低温・低湿度条件下で、帯電防止性能の発現が優れ、安定したものとなる。また、ラクトン系単量体がウレタン化触媒との共存下で分解せずに存在し得るので、ポリオールプレミックス原液の保存安定性が向上し、且つ、その原液から発泡成形体を製造する際、発泡挙動の異常、硬度・強度等の物性低下を引き起こさずに、優れた耐屈曲性と低温・低湿度条件下での優れた制電性能を発泡成形体に付与できる。

明 細 書

ポリウレタン樹脂成形体及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、帯電防止性と低温での制電発現性に優れたポリウレタン樹脂成形体及びその製造方法に関する。

背景技術

10

近年、作業場等における静電気爆発を防止する観点から、人体に着用する靴、衣服、手袋等に使用される樹脂及び繊維に制電性能を付与する検討がなされており、例えば静電気帯電防止用安全靴の靴底等に応用されている。

15

従来より、樹脂に制電性を付与する方法として、導電性物質、イオン性物質等からなる帯電防止剤を樹脂成形品の表面にコーティング、または樹脂中に内部添加する方法が行われている。これらの方法をポリウレタン樹脂に応用した事例として、例えば、1)カーボンブラック、導電フィラー等を添加する方法、2)イオン性界面活性剤の塗布または添加する方法、3)過塩素酸、チオシアン酸または硝酸等のアルカリ金属塩を添加する方法（特許文献1及び特許文献2参照）、4)アルキル硫酸第四級アンモニウムや第四級アンモニウムパークロレート

20 （特許文献2、特許文献3）、5)置換スルホン酸第四級アンモニウム等の非金属系帯電防止化合物、スルホン酸金属塩等の金属系帯電防止化合物及び極性有機溶媒を添加する方法等が提案されている（特許文献4参照）。

25

しかしながら、導電フィラー等を添加する方法1)においては、ポリウレタン原料への添加時に著しい増粘を伴うため、成形性に問題を生じる。また、通常のイオン性界面活性剤を単独で添加する方法2)では十分な制電性能を付与させることができない。また、過塩素酸塩、チオシアン酸塩等を添加する方法3)は、過塩素酸塩、チオシアン酸塩等単独では制電性効果の発現が早い、成形品の最終的な性能は不十分である。また、アルキル硫酸第四級アンモニウムパークロレートを添加する方法4)では、成形直後の制電性の発現が遅く、成形品の最終的な性能

も湿度依存性が高く低温、低湿度条件において十分な制電性効果を得ることはできなかった。

- これらの方法に対し、低温条件においても優れた帯電防止性能を発現させるため、非金属系帯電防止化合物と金属系帯電防止化合物との混合物にホルムアミド
- 5 や炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の環状炭酸エステル等の極性有機溶媒を添加した帯電防止剤組成物をポリウレタン中に添加する方法が提案されている（例えば特許文献4参照）。

- しかしながら、ポリウレタン樹脂あるいは樹脂原料のポリオール中にホルムアミドや環状炭酸エステルを添加すると、これらは、成形後にブリードアウトしたり、保存安定性が悪かったりし、特にホルムアミドは人体への安全性に影響する
- 10 ので、衛生上問題がある。環状炭酸エステルは、触媒の存在下で加温すると容易に分解するため、発泡原液としてポリオール成分にプレミックスして使用した場合に、経時的に発泡挙動異常を引き起こし、安定した物性の成形物が得られないことから、ライン生産において実用上不具合があった。

- 15 （特許文献1）

特開昭63-43951号公報

（特許文献2）

特開平4-298517号公報

（特許文献3）

- 20 特開平4-298518号公報

（特許文献4）

特開2001-329253号公報

発明の開示

- 25 本発明の目的は、帯電防止性能に優れ、常温、低温及び低湿度条件下で優れた制電発現率と制電発現性を示すポリウレタン樹脂成形体を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリオール、帯電防止剤、帯電防止助剤、発泡剤及び触媒をプレミックスしたポリオール原液が加温状態で保存した後においても保存安定性に優れ、且つそれを有機ポリイソシアネートと反応させて発泡ポリウレタン

を製造する際に、発泡挙動異常、硬度低下及び強度低下がなく、耐屈曲性その他の物性に優れたポリウレタン樹脂発泡成形体を製造することのできる製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成すべく、帯電防止性能を向上する帯電防止助剤
5 について鋭意研究した結果、ラクトン系単量体を帯電防止助剤として添加することにより、常温での制電発現性と制電発現率、低温低湿度条件下での制電発現性と制電発現率に優れた帯電防止性能が安定して得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 本発明は、帯電防止剤及びラクトン系単量体からなる帯電防止助剤を含有することを特徴とするポリウレタン樹脂成形体を提供するものである。

更に、本発明は、成型金型内において、帯電防止剤とラクトン系単量体からなる帯電防止助剤との存在下において、有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることにより、又は末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとポリアミン系硬化剤とを反応させることにより、ポリウレタン樹脂成形体を製造
15 する方法を提供する。

本発明は、帯電防止剤と帯電防止助剤としてのラクトン系単量体とを併用することにより、ポリウレタン樹脂成形体に対して、低温・低湿度条件下での優れた帯電防止性能の発現性と安定した帯電防止性能を付与するという作用効果を奏する。

20 また、本発明は、帯電防止助剤として使用するラクトン系単量体がウレタン化触媒との共存下において分解せずに安定して存在し得るために、ポリオール、帯電防止剤、帯電防止助剤、及び触媒をプレミックスした原液の加温状態における保存安定性を大幅に向上させ、且つ、その原液を有機ポリイソシアネートと反応させてポリウレタン樹脂発泡成形体を製造するとき、発泡挙動の異常、硬度低下
25 及び強度低下等の物性低下を引き起こさずに、優れた耐屈曲性と低温かつ低湿度の条件下での優れた制電性能を発泡成形体に付与することができる、という作用効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明をさらに詳しく説明する。

本発明のポリウレタン樹脂成形体としては、例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂、注型ポリウレタン樹脂、発泡ポリウレタン（ポリウレタンエラストマーフォーム、硬質・軟質ポリウレタンフォーム）等のポリウレタン樹脂成形体が挙げられ、特に好ましくは、ポリウレタン樹脂発泡成形体である。

本発明のポリウレタン樹脂成形体は、成型金型内において、帯電防止剤とラクトン系単量体からなる帯電防止助剤との存在下において、有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることにより、又は末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとポリアミン系硬化剤とを反応させることにより、製造することができる。

本発明で使用する有機ポリイソシアネートとしては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及びこれらポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが挙げられる。これらのうち、物性、反応性、保存安定性の点で末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが好ましい。

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリオールとしては、高分子量ポリオール単独又は高分子量ポリオールと低分子量ポリオールとの組み合わせが好ましい。末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの原料として使用する高分子量ポリオールとしては、例えばポリ（オキシアルキレン）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、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、及びポリブタジエンポリオール等の高分子量ポリオールが挙げられる。

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの原料として使用する低分子

量ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

有機ポリイソシアネートとの反応に使用するポリオールとしては、例えば1，2-プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の少なくとも2個以上の水酸基を有する出発原料にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合して得られるポリ（オキシアルキレン）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール等のポリエーテルポリオール；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸等の多価カルボン酸とエチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の多価アルコールを重縮合して得られるポリエステルポリオール；さらに、ポリラクトンポリオール、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、及びポリブタジエンポリオール等が挙げられる。これらの中でもポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールが好ましい。

25 これらポリオールの数平均分子量は、好ましくは500～10000、より好ましくは1000～5000である。

本発明のポリウレタン樹脂発泡成形体を製造する際には、帯電防止剤、ラクトン系単量体、発泡剤及びウレタン化触媒を含有するポリオールと、有機ポリイソシアネートとを反応させることが好ましい。

ポリウレタン樹脂発泡成形体を製造する際に前記末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを使用する場合は、帯電防止剤、ラクトン系単量体、発泡剤及びウレタン化触媒を含有する末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとポリアミン系硬化剤とを反応させることが好ましい。

- 5 発泡剤としては、主として水を使用する。更に、発泡助剤として、例えば1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、メチレンクロライド、ペンタン等の低沸点の化合物を使用することができる。

- 10 ウレタン化触媒としては、スタナスオクトエート (Stannus Octoate)、ジブチル錫ジラウレートのような有機酸金属塩；トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、N-エチルモルフォリン、ジメチルエタノールアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、パルミチルジメチルアミン等のアミン類が挙げられる。

- 15 ポリアミン系硬化剤としては、例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタン (MBOCAと言う)、トリメチレンビス(4-アミノベンゾエート)、メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、メチレンビス(2, 3-ジクロロアニリン)等ポリアミノクロロフェニルメタン化合物、トルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

ポリウレタン樹脂発泡成形体の製造には、その他に、必要により整泡剤、鎖伸長剤等を使用することができる。

- 20 整泡剤としては、ポリウレタン樹脂発泡成形体の製造用として効果のあるもの全てを使用することができる。例えば、ポリジメチルシロキサンやポリシロキサン-ポリアルキレンオキシドブロック共重合体等のシリコン系化合物、金属石鹸、アルキルフェノールや脂肪酸のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド付加物等の界面活性剤が挙げられる。

- 25 鎖伸長剤としては、前記の低分子量ポリオール他に公知の鎖伸長剤を使用することができるが、中でも、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール及びジエチレングリコールが好ましく、これらのうち、エチレングリコールが特に好ましい。

本発明で使用する帯電防止剤としては、公知の帯電防止剤をとくに制限なく使

用できるが、置換スルホン酸第四級アンモニウム系のカチオン系制電性化合物と有機酸金属塩系のアニオン系制電性化合物の少なくとも1種の使用が好ましく、それら両者の混合物の使用がより好ましい。その混合割合は、カチオン系制電性化合物：アニオン系制電性化合物＝70～99重量%：1～30重量%が好ましい。

置換スルホン酸第四級アンモニウム系のカチオン系制電性化合物としては、例えば炭化水素基及びオキシ炭化水素基で置換されたスルホン酸第四級アンモニウム（以下、置換スルホン酸第四級アンモニウムという）等が挙げられる。

置換スルホン酸第四級アンモニウムとしては、例えば、メチル硫酸－N,N,N-トリメチル－N-ドデシルアンモニウム、メチル硫酸－N,N,N-トリメチル－N-ミリスチルアンモニウム、メチル硫酸－N,N,N-トリメチル－N-パルミチルアンモニウム、メチル硫酸－N,N,N-トリメチル－N-ステアリルアンモニウム、エチル硫酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-ドデシルアンモニウム、エチル硫酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-ミリスチルアンモニウム、エチル硫酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-パルミチルアンモニウム、エチル硫酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-ステアリアルアンモニウム、エチル硫酸－N,N-ジエチルモルホリニウム等のジアルキル硫酸誘導体、メタンスルホン酸－N,N,N-トリメチル－N-ドデシルアンモニウム、メタンスルホン酸－N,N,N-トリメチル－N-ミリスチルアンモニウム、メタンスルホン酸－N,N,N-トリメチル－N-パルミチルアンモニウム、メタンスルホン酸－N,N,N-トリメチル－N-ステアリルアンモニウム、メタンスルホン酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-ドデシルアンモニウム、メタンスルホン酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-ミリスチルアンモニウム、メタンスルホン酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-パルミチルアンモニウム、メタンスルホン酸－N-エチル－N,N-ジメチル－N-ステアリルアンモニウム、メタンスルホン酸－N,N-ジエチルモルホリニウム等のメタンスルホン酸エステル誘導体、p-トルエンスルホン酸－N,N,N-トリメチル－N-ドデシルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸－N,N,N-トリメチル－N-ミリスチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸－N,N,N-トリメチル－N-パルミチルアンモニウム、p

ートルエンスルホン酸ーN, N, N-トリメチルーN-ステアシルアンモニウム、
p-トルエンスルホン酸ーN-エチルーN, N-ジメチルーN-ドデシルアンモ
ニウム、p-トルエンスルホン酸ーN-エチルーN, N-ジメチルーN-ミリス
チルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ーN-エチルーN, N-ジメチルー
5 N-パルミチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ーN-エチルーN, N-
ジメチルーN-ステアシルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ーN, N-ジ
エチルモルホリニウム、p-トルエンスルホン酸ーN-エチルーN-メチルモル
ホリニウム等のp-トルエンスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。これら
は、単独或いは2種以上を混合して用いることができる。

- 10 置換スルホン酸第四級アンモニウムは、例えばエチレングリコール、1, 4-
ブタンジオール及びジエチレングリコール等のいずれか1種以上の溶媒中で、第
3級アミンに当量のジアルキル硫酸を滴下して反応させることによって容易に調
製することができる。

- 前記有機酸金属塩系のアニオン系制電性化合物としては、例えばビス（トリフ
15 ルオロメタンスルホニル）イミド金属塩、トリス（トリフルオロメタンスルホニ
ル）メタン金属塩、アルキルスルホン酸金属塩、ベンゼンスルホン酸金属塩また
はアルキルベンゼンスルホン酸金属塩等の有機金属塩が挙げられ、特にビス（ト
リフルオロメタンスルホニル）イミド金属塩、トリス（トリフルオロメタンスル
ホニル）メタン金属塩が好ましい。

- 20 前記金属塩の金属成分としては、例えば有機溶媒への溶解性の観点から、リチ
ウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、もしくはマグネシウム等のアル
カリ土類金属が好ましく、なかでもリチウムが特に好ましい。

- 上記ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド金属塩、トリス（トリフル
25 オロメタンスルホニル）メタン金属塩の好適な具体例としては、ビス（トリフル
オロメタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）
イミドナトリウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドカリウム、ト
リス（トリフルオロメタンスルホニル）メタンリチウム、トリス（トリフルオロ
メタンスルホニル）メタンナトリウム、及びトリス（トリフルオロメタンスルホ
ニル）メタンカリウム、p-トルエンスルホン酸リチウムが挙げられる。これら

の中では、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メタンリチウム、p-トルエンスルホン酸リチウムが特に好ましい。

5 本発明で帯電防止助剤として使用するラクトン系単量体としては、例えばβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-クロトノラクトン等のラクトンモノマーが挙げられ、それぞれ単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。特に優れた帯電防止性能を向上発現する観点より、γ-ブチロラクトン及びε-カプロラクトンが好ましい。

10 前記カチオン系制電性化合物のみ又は金属塩系アニオン系制電性化合物のみをポリウレタン樹脂に添加すると、その帯電防止効果は温度及び湿度依存性が大きく、高湿度条件では大気中の湿気を吸着することにより水が帯電防止剤として作用し、より安定した帯電防止性能を発現するが、低温低湿度条件においては十分な帯電防止性能を発現できない。本発明は更に、ラクトン系単量体を併用することにより、低温低湿度条件においても安定した優れた制電発現率、制電発現性を付与することができるものである。

また本発明においては、さらに環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステル等を帯電防止助剤として併用しても良い。環状ケトンとしては、例えばシクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等の環状ケトン及びその誘導体等が挙げられる。

20 ソルビタン脂肪酸エステルとしては、例えばソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等が挙げられる。

25 前記帯電防止剤のポリウレタン樹脂成形体中の含有量は、帯電防止性能を十分に発現させる観点から、0.5重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましい。また樹脂の機械的特性を維持させる観点からは、10重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましい。従って、帯電防止剤の含有量は、好ましくは0.1～10重量%であり、より好ましくは1～7重量%である。

前記ラクトン系単量体のポリウレタン樹脂成形体中の含有量は、帯電防止性能を十分に発現させる観点から、0.1重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましい。また、樹脂成形体としての機械的特性を維持する観点から、6重量%以下が好ましく、4重量%以下がより好ましい。従って、ラクトン系単量体のポリウレタン樹脂成形体中の含有量は、0.1～6重量%が好ましく、1～4重量%がより好ましい。

帯電防止剤に対するラクトン系単量体の含有割合は、十分な帯電防止性能とポリウレタン樹脂成形体の物性を維持する観点から、重量比で帯電防止剤／ラクトン系単量体＝1／2～20／1が好ましく、2／3～10／1が特に好ましい。

10 前記の帯電防止剤は、それがポリウレタン樹脂成形体中に均一に含まれるようにするために、ポリウレタン樹脂成形体の原料となる前記ポリオールや、成形体の柔軟性を調節するために適宜使用される可塑剤などに予め溶解させた状態でポリウレタン樹脂成形体の製造時に使用するのが好ましい。

前記ポリオールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール及び1,4-ブタンジオールは、帯電防止剤特にカチオン系制電性化合物及びアニオン系制電性化合物との溶解性が良好であるから、濃厚溶液をつくることができ、この観点から好ましい。特にエチレングリコールが好ましい。また、可塑剤としては、例えばアジペート系、安息香酸系等ポリエステル可塑剤等が好ましい。

本発明のポリウレタン樹脂成形体は、既に述べた成分以外にも制電性や成形性を損ねない範囲で、難燃剤、可塑剤、充填剤、着色剤、耐候安定剤、耐光安定剤及び酸化防止剤等の添加剤を適宜使用することができる。

ポリウレタン樹脂成形体は、有機ポリイソシアネートとポリオール、さらに必要に応じて任意に添加されるポリアミン類等の活性水素原子含有化合物の反応成分全体を、当量比でNCO／活性水素原子（OH基、NH基等）＝0.9～1.1の範囲で反応させることによって得られる。

本発明に使用される成形型としては、成形体を形成する型として使用されるものであれば特に制限なく使用でき、その形状はいずれでも良い。例えば、通常使用される上型、下型からなるオープン型、平面状型、筒状型、凹型だけでなく、インジェクション成形で使用されるクローズドモールド等も含まれる。また、成

形型の材質は、鉄、アルミ、エポキシ樹脂等の一般的に使用されるものであれば何れのものでも良い。

5 ポリウレタン樹脂発泡成形体を製造する場合、ポリオール中に発泡剤及びウレタン化触媒、さらに必要に応じて制電性や成形性を損ねない範囲で任意に添加される整泡剤、鎖伸長剤、難燃剤、可塑剤、充填剤、着色剤、耐候安定剤、耐光安定剤及び酸化防止剤等を予めプレミックスした混合物を使用するのが好ましい。有機ポリイソシアネートとそのようなプレミックスした混合物を発泡成形機で高速攪拌することによって混合し発泡させることができる。発泡成形機としては、
10 例えば通常用いられる低圧発泡成形機、射出発泡成形機等を使用することができる。

また、成形方法としては、通常の方法を採用することができる。ポリウレタン樹脂発泡成形体を製造する場合、成形機より吐出した混合発泡液をモールドにオープン注入するモールド成形方法、成形機の吐出口に直結したクローズドモールドに混合発泡液を直接射出するインジェクション成形方法等を採用できる。

15 ポリウレタン樹脂成形体を製造する際における帯電防止剤及びラクトン系単量体の添加方法としては、例えば（１）帯電防止剤及びラクトン系単量体をポリオールにプレミックスする方法、（２）帯電防止剤及びラクトン系単量体をプレミックスせず、有機ポリイソシアネート及びポリオールから独立して添加する方法、（３）帯電防止剤をポリオールにプレミックスし、ラクトン系単量体を有機ポリ
20 イソシアネートにプレミックスする方法、（４）有機ポリイソシアネートとして末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー使用し、これとポリアミン系硬化剤を反応させる場合、該ウレタンプレポリマーに帯電防止剤及びラクトン系単量体を添加する等を採用できる。

本発明で帯電防止助剤として使用するラクトン系単量体はウレタン化触媒の存在
25 在下に加温状態で保存しても分解することなく安定に保存することができるため、本発明においては前記（１）～（４）のいずれの添加方法も採用可能である。（１）の方法は、帯電防止剤及びラクトン系単量体をポリオール、発泡剤及び触媒にプレミックスした発泡原液を加温状態で保存した後に、有機ポリイソシアネートとの反応で発泡させるものであり、発泡挙動異常、硬度低下及び強度低下がなく、

しかも、低温低湿度条件下での優れた帯電防止性能が安定したポリウレタン樹脂発泡成形体を製造できる点で、特に好ましい。

- ポリウレタン樹脂発泡成形体の密度は、機械的特性、耐久性を維持させる観点から、 $0.2 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $0.3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ が最も好ましい。

本発明のポリウレタン樹脂発泡成形体は、ポリウレタンエラストマーフォームとして、作業場等における静電気爆発の防止、IC工場における微量ホコリ、ダスト、静電気防止の観点から、安全靴、作業靴、クリーンルーム用靴等の靴底として好適に使用しうる。

10 実施例

以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。また、本文中の「部」、「%」は重量基準であるものとする。

実施例において使用した各原料を示す。

15 ポリオール

ポリオールA：エチレングリコール／1，4-ブチレングリコールとアジピン酸から合成された水酸基価 66 mg KOH/g のポリエステルポリオール。エチレングリコール／1，4-ブチレングリコールのモル比 5／5。

- ポリオールB：ジエチレングリコール／トリメチロールプロパンとアジピン酸から合成された水酸基価 60 mg KOH/g のポリエステルポリオール。ジエチレングリコール／トリメチロールプロパンのモル比 15／1。

有機ポリイソシアネート（末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー）

- NCO基末端プレポリマー1：NCO% = 16.8重量%含有のアジピン酸、エチレングリコール、1，4-ブチレングリコールから得られるポリエステルポリオールと4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとを反応して得られるウレタンプレポリマー。

NCO基末端プレポリマー2：NCO% = 3.1重量%含有、ポリプロピレングリコールとトリレンジイソシアネートとを反応して得られるウレタンプレポリマー。

NCO基末端プレポリマー3：NCO%＝4.4重量%含有、ポリテトラメチレングリコールとトリレンジイソシアネートとを反応して得られるウレタンプレポリマー。

制電性化合物

- 5 ・制電性化合物A 90重量%含有エチレングリコール：エチル硫酸－N－エチル－N,N－ジメチル－N－ドデシルアンモニウムを90重量%含有するエチレングリコール溶液。

・制電性化合物B 50重量%含有エチレングリコール：ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムを50重量%含有するエチレングリコール溶液。

- 10 ・制電性化合物C 20重量%含有可塑剤溶液：ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムを20重量%含有するアジペート系可塑剤溶液。

MBOCA（硬化剤）：4,4'－ジアミノ－3,3'－ジクロロジフェニルメタン

シリコーン整泡剤：SH－193、東レ・ダウコーニングシリコーン（株）製品

- 15 発泡剤：水

ウレタン化触媒：トリエチレンジアミン（以後TEDAという）

実施例1～6、比較例1～4（ポリウレタンエラストマーフォームの製造）

- 表1、2に示す配合表に従って、前記ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤、鎖伸長剤、制電性組成物とからなるポリオール成分（以後A液という）と前記有機
20 ポリイソシアネートからなるイソシアネート成分（以後B液という）を調製した。

それぞれ40℃に調整したA液とB液を低圧発泡機を用いて混合攪拌し、混合発泡液を内寸150×100×10Hmmの金型に注入し、型温45±1℃、脱型時間を4分間に設定してサンプルを成形した。

- A液／B液の混合比率はNCO／OH比が0.9～1.1の範囲内において混
25 合発泡液の吐出開始から2.5分後におけるフリーフォームの強度が最も強くなる配合比に設定した。

まず上記方法にて成形したサンプルについて2.5分後強圧テスト、モールド密度、アスカ－C硬度、及び電気抵抗値を測定した。各項目の試験方法及び評価基準を以下に説明する。

2. 5分後強圧テスト

A液／B液を低圧発泡機にて所定の混合比率で混合攪拌し、混合発泡液150gを100×100×50Hmmの木製発泡箱に注入しフリー発泡させた。混合発泡液の吐出開始から2.5分後に発泡箱からフォームを取り出し、直ちに拳で

5 フォームに強圧をかけた後、屈曲させ、フォームの潰れ度合いからフォームの強度出現を以下の判定基準で評価した。

A：フォームがほぼ原形を保持した状態

B：フォームの強圧面が窪んだ状態

モールド密度測定

10 サンプルの重量（g）を測定し、体積150cm³で除して算出した。

硬度測定

サンプルの硬度をA s k e r C硬度計にて測定した。

電気抵抗値の測定

15 電池式絶縁抵抗計（横河電機（株）製、2604 01型）を使用して、サンプルの下面に300×200×1t mmの鉄板、上面に75×75×3t mmの鉄板を接触させて、成形後、1日及び7日経過時点の電気抵抗値を測定した。成形後のサンプルはデシケータ内で保存し、常温低湿度状態（25℃×15％RH）と低温低湿度状態（10℃×15％RH）の2条件で電気抵抗値を測定した。結果は表1及び表2のとおりである。

表 1

		実施例									
		1		2		3		4		5	
配 合 液 （ A 液 ）	ポリオールA	95		95		95		95		95	
	ポリオールB	5		5		5		5		5	
	エチレングリコール	8.5		8.5		8.5		8.5		8.5	
	整泡剤 SH-193	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5	
	水	0.45		0.45		0.45		0.45		0.45	
	TEDA	0.76		0.76		0.76		0.76		0.76	
	制電性化合物A	6.33		6.33		-		6.33		6.33	
	制電性化合物B	-		1.27		3.17		-		3.17	
	γ -ブチロラクトン	5.06		5.06		5.06		-		5.06	
	ε -カプロラクトン	-		-		-		5.06		-	
B液	NCO 末端プレポリマー	117.4		118.2		113.8		117.4		119.2	
A液50℃保存日数(日)		0	4	0	4	0	4	0	4	0	4
2.5 分後強圧テスト ¹⁾		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
モールド密度(g/cm ³)		0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
硬度(Asker C)		69	69	70	70	70	70	69	69	70	70
電気抵抗値(M Ω)											
10℃×15%RH×1 日		75	80	48	50	90	90	80	90	25	27
10℃×15%RH×7 日		65	70	38	40	75	75	70	80	20	22
25℃×15%RH×1 日		14	16	9	8	18	20	17	19	8	8
25℃×15%RH×7 日		12	13	8	7	14	15	14	16	6	5
引張強度(MPa)		7.30	7.25	7.10	7.03	7.11	7.09	6.99	7.21	6.98	7.01
100%モジュラス(MPa)		1.89	1.96	1.80	1.81	1.78	1.88	1.69	1.77	1.88	1.85
300%モジュラス(MPa)		3.86	3.90	3.60	3.78	3.89	3.91	3.88	3.91	3.71	3.69
伸び(%)		500	520	480	490	480	480	490	500	470	470
引裂強度(KN/m)		28.9	30.8	27.9	29.0	29.2	28.8	28.2	29.9	27.7	26.6
耐屈曲性 ²⁾		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
制電発現性(10℃)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
制電発現率(10℃)		87%	88%	79%	80%	83%	83%	88%	89%	80%	81%
制電発現性(25℃)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
制電発現率(25℃)		83%	81%	81%	88%	82%	75%	82%	84%	75%	63%

表 2

		実施例		比較例							
		6		1		2		3		4	
配合液 (A液)	ポリオールA	95		95		95		95		95	
	ポリオールB	5		5		5		5		5	
	エチレングリコール	8.5		8.5		8.5		8.5		8.5	
	整泡剤 SH-193	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5	
	水	0.45		0.45		0.45		0.45		0.45	
	TEDA	0.76		0.76		0.76		0.76		0.76	
	制電性化合物A	6.33		6.33		6.33		-		6.33	
	制電性化合物B	1.27		-		1.27		3.17		-	
	γ -ブチロラクトン	2.50		-		-		-		-	
	炭酸プロピレン	-		-		-		-		5.06	
B液	NCO 末端プレポリマー	118.4		117.4		120.0		112.5		117.4	
A液50℃保存日数(日)		0	4	0	4	0	4	0	4	0	4
2.5 分後強圧テスト ¹⁾		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
モールド密度(g/cm ³)		0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
硬度(Asker C)		70	70	72	72	73	72	73	72	69	63
電気抵抗値(M Ω)											
10℃×15%RH×1 日		60	66	480	510	200	250	600	650	75	95
10℃×15%RH×7 日		40	40	250	280	150	200	350	400	65	80
25℃×15%RH×1 日		10	9	80	85	35	40	100	200	14	19
25℃×15%RH×7 日		8	8	40	46	27	30	60	70	12	16
引張強度(MPa)		7.54	7.33	7.19	7.13	7.34	7.55	7.23	7.20	7.28	4.45
100%モジュラス(MPa)		1.88	1.77	1.86	1.89	1.78	1.91	1.90	1.85	1.86	0.95
300%モジュラス(MPa)		3.66	3.45	3.88	3.78	3.92	3.86	3.88	3.80	3.78	1.99
伸び(%)		460	450	480	480	470	480	490	460	500	360
引裂強度(KN/m)		26.7	35.8	30.4	29.9	28.9	29.6	29.8	28.8	29.6	18.9
耐屈曲性 ²⁾		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
制電発現性(10℃)		A	A	B	B	B	B	B	B	A	B
制電発現率(10℃)		67%	61%	52%	55%	75%	80%	58%	62%	87%	84%
制電発現性(25℃)		A	A	B	B	B	B	B	B	A	A
制電発現率(25℃)		80%	89%	50%	54%	77%	75%	60%	35%	86%	84%

A液をブレンド直後より4日間、50℃乾燥機内に保存した。50℃での保存日数が4日経過したA液について、それぞれ上記方法にて発泡混合液を作製し、発泡成形し、サンプルを得た。このサンプルについて、2.5分後強圧テスト、モールド密度、アスカーC硬度、電気抵抗値、引張強度、引裂強度及び耐屈曲性を評価した。それぞれの項目の評価は上記方法と同様の方法で行った。2.5分後強圧テスト、モールド密度、アスカーC硬度及び電気抵抗値については、前記の方法と同様の方法で行い、引張強度、引裂強度及び耐屈曲性については、次の方法で行った。結果は表1及び表2に示すとおりである。

引張強度

- 10 J I S K 6 2 5 2 - 9 3 に準じて試験装置 AUTOGRAPH AG - I (島津製作所製品) を用い、試験片をダンベル形状3号形の形状にサンプリングして、引張速度 = 500 mm/min. で試験片が切断に至るまでの最大引張力を引張強度とし、切断時の標線間距離を測定し破断伸びを求めた。引張強度試験では100%モジュラス、300%モジュラス、破断時の伸度も併せて測定した。

15 引裂強度

J I S K 6 2 5 1 - 9 3 に準じて試験装置 AUTOGRAPH AG - I (島津製作所製品) を用い、試験片を切込無しアングル形の形状にサンプリングして、引裂速度 = 500 mm/min. で試験片が切断に至るまでの最大引裂力を引裂強度とした。

20 耐屈曲性

J I S K 6 2 6 0 - 9 3 に準じて試験装置デマッテアフレックスクラッキングテスタ (DE MATTIA FLEX CRACKING TESTER、東洋精機製品) を用い、試験片を150×25×6 mmの短冊状にサンプリングし、屈曲部に2 mmのノッチを入れ、屈曲速度 = 300 rpm、常温下で行った。

- 25 屈曲回数2万回毎に、亀裂成長度合いをノギスで測定し成長巾を記録した。試験回数は、最大10万回まで行った。10万回到達時の亀裂の生長を調べ、以下の判定基準に従って評価した。

A : 亀裂の生長なし。

B : 亀裂の生長あり。

制電発現性

常温

A: 25℃での1日目の電気抵抗値が30MΩ以下で、発現率が60%以上

B: 25℃での1日目の電気抵抗値が30MΩを越える値で、発現率が60%

5 未満

低温

A: 10℃での1日目の電気抵抗値が90MΩ以下で、発現率が60%以上

B: 10℃での1日目の電気抵抗値が90MΩを越える値で、発現率が60%

未満

10 制電発現率

25℃における[(7日目の電気抵抗値/1日目の電気抵抗値)×100]の値
(%)

10℃における[(7日目の電気抵抗値/1日目の電気抵抗値)×100]の値
(%)

15 実施例7～8、比較例5～6

表3、4に示す配合表に従って、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは80℃に、MBOCA（ポリアミン硬化剤）は120℃に温度調整し、ウレタンプレポリマーに対して制電性化合物Cとγ-ブチロラクトンとを、プレポリマーと硬化剤とのR値(NH₂/NCO比)=0.9で攪拌混合、充分脱泡した後に、型温110℃の金型に注型し、表3、表4に示すようなキュア条件で成形を行い、サンプルを得た。

20

表 3

	実施例7	比較例5
NGO末端プレポリマー2	100	100
MBOCA	8.81	8.81
制電性化合物C	3.37	3.37
γ -ブチロラクトン	1.66	—
R値	0.9	
プレポリマー温度(°C)	60	
MBOCA温度(°C)	120	
一次キュア条件	110°C x 2h	
二次キュア条件	100°C x 16h	
成形品硬度	63	68
電気抵抗測定 (M Ω)	0.5	1.0
引張強度 (MPa)	7.5	8.1
伸び (%)	518	492
100% モジュラス (MPa)	2.3	2.6
300% モジュラス (MPa)	3.9	4.4
引裂強度 (kN/m)	36.5	38.6
反発弾性率 (%)	51	50
圧縮永久歪み (%、70°C22h)	28.2	30.9

表 4

	実施例8	比較例6
NGO末端プレポリマー3	100	100
MBOCA	12.49	12.49
制電性化合物C	3.38	3.38
γ -ブチロラクトン	1.69	—
R値	0.9	
プレポリマー温度(°C)	80	
MBOCA温度(°C)	120	
一次キュア条件	110°C x 1h	
二次キュア条件	110°C x 15h	
成形品硬度	88	89
電気抵抗測定 (M Ω)	0.9	1.4
引張強度 (MPa)	32.2	36.8
伸び (%)	422	447
100% モジュラス (MPa)	7.4	7.8
300% モジュラス (MPa)	13.7	14.9
引裂強度 (kN/m)	87.8	89.9
反発弾性率 (%)	52	51
圧縮永久歪み (%、70°C22h)	30.0	22.1

表 3, 4 の成形品硬度、引張強度、伸び、100%モジュラス、300%モジュラス、引裂強度、反発弾性率、圧縮永久歪みは、前記サンプルを用い J I S K-7312 に準じて以下の方法で測定した。電気抵抗値は、前記の方法により測定

した。

硬さ試験方法（成形品硬度）

- エラストマーの硬度は、デュロメーター（DUROMETER）硬さ試験のタイプAを用いて測定した。

引張試験

- 試験装置 AUTOGRAPH AG-I（島津製作所製品）を用い、試験片は厚み 2 mmのエラストマー成形品で、試験片の形状はダンベル状 3号試験片を用いた。
- 10 エラストマーの切断に至る最大応力（引張強度）および切断時の伸び、並びに特定の伸びに対する応力（100%モジュラス、300%モジュラス）を測定した。

引裂試験

- 試験装置 AUTOGRAPH AG-I（島津製作所製品）を用い、試験片は厚み 2 mmのエラストマー成形品で、形状は切込みなしアングル形で切断に至るまでの引裂強度を測定した。

反発弾性試験

- 試験片は厚さ（高さ）12.5 mm、直径 29 mmの直円柱形のエラストマー成形品で、反発弾性試験機（上島製作所製品）を使用し、4本の釣り糸によって水平に懸垂された鉄棒（長さ 356 mm、直径 12.5 mm、質量 0.35 kgの丸棒）を上から懸垂高さ 2000 mmの位置でつり、鉄棒の水平位置から落下高さ垂直方向に 100 mmとして、自由落下させ該成形品に当てて反発弾性率を求めた。

25 圧縮永久歪み試験

- 試験片は厚さ（高さ）12.5 mm、直径 29 mmの直円柱形のエラストマー成形品で、70℃で22時間、厚み方向に対して25%圧縮を行い、圧縮永久歪みを計算により求めた。

産業上の利用の可能性

本発明は、帯電防止剤と帯電防止助剤としてのラクトン系単量体とを併用することにより、ポリウレタン樹脂成形体に対して、低温・低湿度条件下での優れた
5 帯電防止性能の発現性と安定した帯電防止性能を付与する。

また、本発明は、帯電防止助剤として使用するラクトン系単量体がウレタン化触媒との共存下において分解せずに安定して存在し得るために、ポリオール、帯電防止剤、帯電防止助剤、及び触媒をブレミックスした原液の加温状態における保存安定性を大幅に向上させ、且つ、その原液を有機ポリイソシアネートと反応
10 させてポリウレタン樹脂発泡成形体を製造するとき、発泡挙動の異常、硬度低下及び強度低下等の物性低下を引き起こさずに、優れた耐屈曲性と低温かつ低湿度の条件下での優れた制電性能を発泡成形体に付与することができる。

請求の範囲

1. 帯電防止剤及びラクトン系単量体からなる帯電防止助剤を含有することを特徴とするポリウレタン樹脂成形体。

5

2. 前記ラクトン系単量体が、 γ -ブチロラクトン及び ϵ -カプロラクトンから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

3. 前記帯電防止剤が、置換スルホン酸第四級アンモニウム系のカチオン系制電性化合物及び金属塩系のアニオン系制電性化合物から選ばれる少なくとも1種であり、前記ラクトン系単量体が、 γ -ブチロラクトン及び ϵ -カプロラクトンから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

4. 前記ポリウレタン樹脂成形体が、ポリウレタン樹脂発泡成形体である請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

5. 成形型内において、(1)有機ポリイソシアネートと(2)前記帯電防止剤およびラクトン系単量体を含有するポリオールを反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂成形体の製造方法。

20

6. 前記ポリオールが更に発泡剤を含有する請求項5記載のポリウレタン樹脂成形体の製造方法。

7. 成形型内において、(1)前記帯電防止剤およびラクトン系単量体を含有する末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーと(2)ポリアミン系硬化剤と反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂成形体の製造方法。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L75/04, C08K5/151, C08K5/41, C08G18/00,
C09K3/16// (C08G18/00, C08G101:00)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L75/00-75/16, C08G18/00-18/87, C08K5/00, C09K3/16

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	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-526582 A (The BF Goodridge Co.), 20 August, 2002 (20.08.02), Claims 1, 2, 12, 16, 18 to 22; Par. Nos. [0029] to [0031] & WO 2000/17262 A1 & EP 115781 A1 & KR 2001075256 A & CN 1319115 A & TW 495529 A & US 6140405 A	1-4 5-7
X Y	JP 11-100347 A (Bridgestone Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), Claims 1, 5; Par. Nos. [0004], [0017] to [0018] (Family: none)	1, 2, 4 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2004 (01.09.04)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2004 (21.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010988

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-96843 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94), Claims 1, 3, 6, 7; Par. Nos. [0029], [0049] (Family: none)	1, 2
Y	JP 2000-103958 A (Kao Corp.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0019], [0033] (Family: none)	1-6
Y	JP 2001-329253 A (Kao Corp.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0009] to [0019], [0044], [0050] & EP 1134268 A1 & US 20010034391 A1 & CN 1314425 A	1-6
Y	JP 3-287660 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kanto Auto Works, Ltd.), 18 December, 1991 (18.12.91), Claims (Family: none)	1-3, 5, 6
Y	JP 8-100169 A (Daikin Industries, Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claim 1; Par. No. [0140] (Family: none)	1-6
Y	JP 11-199643 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 July, 1999 (27.07.99), Claim 1; Par. Nos. [0022] to [0023], [0033] (Family: none)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010988

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search has revealed that "a polyurethane resin formed product" described in claim 1 is disclosed in the document described in the box C, and therefore, is not novel. Accordingly, there is no matter between claims 1 to 4 and claims 5 to 7 which is considered to be "a special technical feature" in the meaning of PCT Rule 13. 2, the second sentence.

Accordingly, claims 1 to 7 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷C08L 75/04, C08K 5/151, C08K 5/41, C08G 18/00,
C09K 3/16 // (C08G 18/00, C08G101:00)

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 Cl⁷C08L 75/00- 75/16, C08G 18/00- 18/87, C08K 5/00
C09K 3/16

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 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

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

CA (STN)
 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-526582 A (サビエ・エフ・グットリッチ カンパニー) 2002.08.20 請求項1, 2, 12, 16, 18-22, [0029]-[0031] & WO 2000/17262 A1 & EP 115781 A1 & KR 2001075256 A & CN 1319115 A & TW 495529 A & US 6140405 A	1-4 5-7
X Y	JP 11-100347 A (株式会社ブリヂストン) 1999.04.13 請求項1, 5, [0004], [0017]-[0018] (ファミリーなし)	1, 2, 4 5-7
X	JP 6-96843 A (日本カーボン株式会社) 1994.04.08 請求項1, 3, 6, 7, [0029], [0049] (ファミリーなし)	1, 2

☒ 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、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.09.2004

国際調査報告の発送日

21.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

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
Y	JP 2000-103958 A (花王株式会社) 2000.04.11 請求項1-4, [0019], [0033] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2001-329253 A (花王株式会社) 2001.11.27 請求項1-7, [0009]-[0019], [0044], [0050] & EP 1134268 A1 & US 20010034391 A1 & CN 1314425 A	1-6
Y	JP 3-287660 A (第一工業製薬株式会社, 関東自動車工業株式会社) 1991.12.18 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6
Y	JP 8-100169 A (ダイキン工業株式会社) 1996.04.16 請求項1, [0140] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 11-199643 A (旭電化工業株式会社) 1999.07.27 請求項1, [0022]-[0023], [0033] (ファミリーなし)	7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

調査の結果、請求の範囲1に記載の「ポリウレタン樹脂成形体」は、C欄に記載の文献に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求の範囲1-4と5-7との間にPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。
したがって、請求の範囲1-7は、発明の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。