(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19日(19.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/190087 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/00 (2006.01) *C08G 101/00* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/001741

(22) 国際出願日： 2024年1月23日(23.01.2024)

(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 2023-039003 2023年3月13日(13.03.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社イノアックコーポレーション (**INOAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒4500003 愛知県名古屋市中村区名駅南二丁目１３番４号 Aichi (JP). 株式会社ロジャースイノアック(**ROGERS INOAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒4500003 愛知県名古屋市中村区名駅南二丁目１３番４号 Aichi (JP).

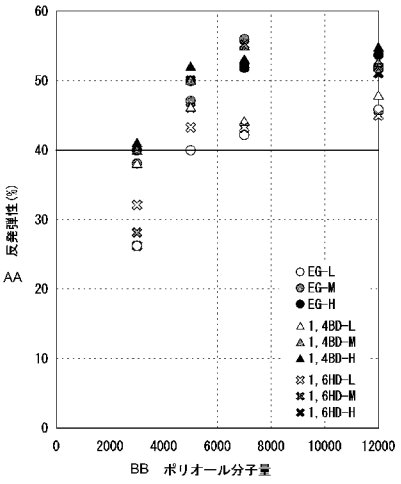
(72) 発明者: 小出 昌仁(**KOIDE Masahito**); 〒4702309 愛知県知多郡武豊町字梨子ノ木９番１１７ 株式会社ロジャースイノアック内 Aichi (JP). 内田 健斗(**UCHIDA Kento**); 〒2591304 神奈川県秦野市堀山下３８０番地５号 株式会社イノアック技術研究所内 Kanagawa (JP). 竹原 和則(**TAKEHARA Kazunori**); 〒4702309 愛知県知多郡武豊町字梨子ノ木９番１１７ 株式会社ロジャースイノアック内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 畠山 文夫 (**HATAKEYAMA Fumio**); 〒4880821 愛知県尾張旭市長坂町南山２８４７番地２５ アンダンテ特許事務所内 Aichi (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, JP, KE, KG,

(54) **Title:** POLYURETHANE FOAM AND SHOE INSOLE

(54) 発明の名称： ポリウレタンフォーム及び靴用インソール



AA Rebound resilience
BB Polyol molecular weight

(57) **Abstract:** This polyurethane foam has rebound resilience of 40% or more, elongation of 200% or more, a residual compressive strain of 20% or less, and density of 150 kg/m^3 or more and 800 kg/m^3 or less. Such polyurethane foam is obtained by reacting a raw material mixture including a polyol component, a chain extender, a foam stabilizer, a catalyst, a polyisocyanate component, and a foaming gas, and foaming same. The polyol component preferably includes polyether polyol A having three to four functional groups and a weight average molecular weight of 3500-13000. The chain extender preferably includes a diol having a molecular weight of 200 or less. The polyisocyanate component preferably includes a bifunctional isocyanate.

(57) 要約：ポリウレタンフォームは、反発弾性が４０％以上であり、伸びが２００％以上であり、圧縮残留歪が２０％以下であり、密度が１５０ｋｇ／ｍ^{3}以上８００ｋｇ／ｍ^{3}以下である。このようなポリウレタンフォームは、ポリオール成分と、鎖延長剤と、整泡剤と、触媒と、ポリイソシアネート成分と、造泡用気体とを含む原料混合物を反応及び発泡させることにより得られる。ポリオール成分は、官能基数が３以上４以下であり、重量平均分子量が３５００以上１３０００以下であるポリエーテルポリオールＡを含むものが好ましい。鎖延長剤は、分子量が２００以下のジオールを含むものが好ましい。ポリイソシアネート成分は、２官能イソシアネートを含むものが好ましい。

WO 2024/190087 A1

［続葉有］

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).

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： ポリウレタンフォーム及び靴用インソール

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンフォーム及び靴用インソールに関し、さらに詳しくは、反発弾性が高く、柔軟性に優れたポリウレタンフォーム、及び、これを用いた靴用インソールに関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンとは、ウレタン結合（－ＮＨ－Ｃ(Ｏ)Ｏ－）を有する高分子化合物をいう。ポリウレタンは、一般に、ポリオールの水酸基（－ＯＨ）と、ポリイソシアネートのイソシアネート基（－ＮＣＯ）とを反応させることにより得られる。ポリウレタンは、ポリオール及び／又はポリイソシアネートの種類を最適化することにより、多様な性質を示すことが知られている。そのため、ポリウレタンは、各種自動車部品、合成皮革、塗料、接着剤などに応用されている。また、ポリウレタンを発泡させたポリウレタンフォームは、断熱材、クッション材などに応用されている。

[0003] 反発弾性を高めたポリウレタンフォームは、特に、「高反発ポリウレタンフォーム」とも呼ばれている。高反発ポリウレタンフォームは、復元力が強く、へたりにくいことから、アパレル用品、スポーツ用品、玩具、寝具、インテリアなどに使用されている。

[0004] このような高反発ポリウレタンフォームに関し、従来から種々の提案がなされている。

例えば、特許文献１には、

（ａ）平均官能基数２、数平均分子量２０００のポリテトラメチレンエーテルグリコール：８５部、

（ｂ）平均官能基数３、数平均分子量３０００のポリオキシプロピレンポリオール：１０部、

（ｃ）１，４－ブタンジオール：５部、

（ｄ）シリコーン整泡剤：１部、

（ｅ）水：０．３１部、

（ｆ）紫外線吸収剤：０．８部、

（ｇ）ジオクチル錫ジラウレート：０．００５部、

（ｈ）ＭＤＩ（４０部）と、分子量２０００のポリテトラメチレンエーテルグリコール（６６．１部）とを反応させることにより得られるイソシアネート基末端プレポリマー：１０３．８部

とを含む原料混合物を、メカニカル発泡と水発泡を併用して発泡・硬化させることにより得られる発泡ポリウレタンエラストマーが開示されている。

[0005] 同文献には、このような方法により、

（Ａ）パッド密度が０．４２５ｇ／ｃｍ^3（４２５ｋｇ／ｍ^3）であり、

（Ｂ）破断時強度（ＴＢ）が１．３ＭＰａであり、

（Ｃ）断裂時伸び（ＥＢ）が２４０％であり、

（Ｄ）圧縮残留歪（５０％圧縮、７０℃×２２ｈ）が２．７％であり、

（Ｅ）反発弾性率が７９％である

発泡ポリウレタンエラストマーが得られる点が記載されている。

[0006] 特許文献２には、高反発ポリウレタンフォームではないが、

（ａ）官能基数３、分子量６０００のポリエーテルポリオール：３２．４部、

（ｂ）官能基数３、分子量７００のポリエーテルポリオール：２７．８部、

（ｃ）官能基数３、分子量３００のポリエーテルポリオール：３２．４部、

（ｄ）１，４－ブタンジオール：７．４部、

（ｅ）整泡剤（商品名：Ｌ－６１６８）：０．１部、

（ｆ）整泡剤（商品名：Ｂ－８４６２）：０．１部、

（ｇ）水：５．１部、

（ｈ）酸化防止剤：１．４部、

（ｉ）沸点が２５０℃以上の触媒：１．１部、

（ｊ）ポリメリックＭＤＩ：１４８部

を含む原料混合物を反応及び発泡させることにより得られる自動車成形天井用ポリウレタンフォームが開示されている。

[0007] 同文献には、このような方法により、

（Ａ）臭気の問題が少なく、

（Ｂ）フォーム密度が２６ｋｇ／m^3であり、

（Ｃ）引張強度が２１Ｎ／ｃm^2（０．２１ＭＰａ）であり、

（Ｄ）伸びが１８％である

ポリウレタンフォームが得られる点が記載されている。

[0008] ポリウレタンフォームの反発弾性を高くする場合、官能基数の多いイソシアネートを用いて、架橋度を高めるのが一般的である。しかしながら、一般に、架橋度を高めると、反発弾性は高くなるが、柔軟性や強度は低下する傾向にある。高反発ポリウレタンフォームを応力が作用する用途に使用する場合において、柔軟性や強度の低下は、変形応力による破損の原因となる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１１－０３８００５号公報

特許文献2：特開２０１９－１５７１３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明が解決しようとする課題は、反発弾性が高く、柔軟性に優れたポリウレタンフォーム、及び、これを用いた靴用インソールを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために本発明に係るポリウレタンフォームは、

反発弾性が４０％以上であり、

伸びが２００％以上であり、

圧縮残留歪が２０％以下であり、

密度が１５０ｋｇ／m^3以上８００ｋｇ／m^3以下である。

[0012] 本発明に係るポリウレタンフォームは、

ポリオール成分と、鎖延長剤と、整泡剤と、触媒と、ポリイソシアネート成分と、造泡用気体とを含む原料混合物を反応及び発泡させることにより得られ、

前記ポリオール成分は、官能基数が３以上４以下であり、重量平均分子量が３５００以上１３０００以下であるポリエーテルポリオールＡを含み、

前記鎖延長剤は、分子量が２００以下のジオールを含み、

前記ポリイソシアネート成分は、２官能イソシアネートを含む

ものが好ましい。

[0013] 本発明に係る靴用インソールは、本発明に係るポリウレタンフォームを備えている。

発明の効果

[0014] 官能基数が３～４である高分子量ポリオールと、２官能イソシアネートと、鎖延長剤とを含む原料混合物を、メカニカルフロス法を用いて反応及び発泡させると、反発弾性が高く、かつ、柔軟性に優れたポリウレタンフォームが得られる。

[0015] 反発弾性が向上したのは、

（ａ）低分子量の鎖延長剤と２官能イソシアネートが先に反応してハードセグメントが形成され、その後に高分子量ポリオールがハードセグメントに付加することによりソフトセグメントが形成されるため、及び、

（ｂ）ハードセグメント同士が水素結合を介して結合して結晶相を形成し、長い分岐した主鎖（ソフトセグメント）と短鎖（ハードセグメント）の相分離が促進されたため

と考えられる。

伸びが増加したのは、高分子量ポリオールを使用することによって架橋密度が適度に低下したためと考えられる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]ポリオールの重量平均分子量と反発弾性との関係を示す図である。

[図2]ポリオールの重量平均分子量と伸びとの関係を示す図である。

[図3]実施例２９で得られたポリウレタンフォームの貯蔵弾性率Ｇ’と２５％ＣＬＤ硬さとの関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

［１． ポリウレタンフォーム］

本発明に係るポリウレタンフォームは、ポリオール成分と、鎖延長剤と、整泡剤と、触媒と、ポリイソシアネート成分と、造泡用気体とを含む原料混合物を反応及び発泡させることにより得られる。

原料混合物は、さらに、造核剤、吸湿剤、及び、酸化防止剤からなる群から選ばれるいずれか１以上をさらに含むものでも良い。

[0018] ［１．１． 原料］

［１．１．１． ポリオール成分］

ポリオール成分は、ポリウレタンのソフトセグメントを形成するために必要な成分である。本発明において、ポリオール成分は、ポリエーテルポリオールＡを含む。「ポリエーテルポリオールＡ」とは、官能基数が３以上４以下であり、重量平均分子量が３５００以上１３０００以下であるポリエーテルポリオールをいう。

ポリオール成分は、ポリエーテルポリオールＡのみからなるものでも良く、あるいは、ポリエーテルポリオールＡ以外のポリエーテルポリオールを含んでいても良い。ハードセグメントとソフトセグメントの相分離を促進し、高い反発弾性を得るためには、ポリオール成分は、ポリエーテルポリオールＡのみからなるものが好ましい。

[0019] ポリエーテルポリオールＡの官能基数及び重量平均分子量は、反発弾性、伸び、強度などに影響を与える。ポリエーテルポリオールＡの官能基数が少なくなりすぎると、反発弾性が低下する場合がある。従って、ポリエーテルポリオールＡの官能基数は、３以上が好ましい。官能基数は、さらに好まし

くは、３．１以上、あるいは、３．２以上である。

一方、官能基数が過剰になると、架橋密度が増大し、伸びが低下する場合がある。従って、ポリエーテルポリオールＡの官能基数は、４以下が好ましい。官能基数は、さらに好ましくは、３．９以下、あるいは、３．８以下である。

[0020] ポリエーテルポリオールＡの重量平均分子量が小さくなりすぎると、架橋密度が増大し、伸びが低下する場合がある。従って、ポリエーテルポリオールの重量平均分子量は、３５００以上が好ましい。重量平均分子量は、さらに好ましくは、４０００以上、５０００以上、あるいは、６０００以上である。

一方、ポリエーテルポリオールＡの重量平均分子量が過剰になると、原料混合物の粘度が過度に高くなり、製造性が低下する場合がある。従って、ポリエーテルポリオールＡの重量平均分子量は、１３０００以下が好ましい。重量平均分子量は、さらに好ましくは、１２０００以下、１１０００以下、あるいは、１００００以下である。

[0021] ［１．１．２．　鎖延長剤］

鎖延長剤は、ポリウレタンのハードセグメントを形成するために必要な成分である。本発明において、鎖延長剤は、分子量が２００以下のジオールを含む。ジオールは、直鎖構造を備えているものでも良く、あるいは、分岐構造を備えているものでも良い。

[0022] ジオールは、特に、直鎖構造を備えているものが好ましい。ジオールが直鎖構造を備えている場合、反発弾性、伸び、及び、引張強度を高い次元で両立させることが容易化する。これは、一つのハードセグメントに備えられるウレンタン結合（－ＮＨ－Ｃ(Ｏ)Ｏ－）と、隣接する他の一つのハードセグメントに備えられるウレタン結合とが水素結合を介して連結しやすくなり、分子量の大きい架橋点が形成されやすいためと考えられる。

[0023] 一方、ジオールが分岐構造を備えている場合において、ジオールの添加量が適切でないときには、反発弾性、伸び、及び／又は、引張強度が低下する

場合がある。これは、分岐構造を備えたジオールで形成されたハードセグメントには立体障害（側鎖）があるために、隣接するハードセグメント間で水素結合が形成されにくくなるためと考えられる。

[0024] 鎖延長剤としては、例えば、

（ａ）エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどの直鎖構造を備えたジオール、

（ｂ）２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールなどの分岐構造を備えたジオール

などがある。

原料混合物は、これらのいずれか１種の鎖延長剤を含むものでも良く、あるいは、２種以上を含むものでも良い。

[0025] ［１．１．３． 整泡剤］

整泡剤は、原料混合物を機械発泡させる際に巻き込みガスの分散を容易にし、気泡を安定化させ、気泡構造を調整するためのものである。本発明において、整泡剤の種類は特に限定されない。整泡剤としては、例えば、シリコーン系整泡剤、含フッ素化合物系整泡剤などがある。原料混合物は、これらのいずれか１種の整泡剤を含むものでも良く、あるいは、２種以上を含むものでも良い。

[0026] ［１．１．４． 触媒］

触媒は、樹脂化反応を促進するための添加剤である。本発明において、触媒の種類は、特に限定されない。触媒としては、例えば、アミン系触媒、金属触媒などがある。

[0027] アミン系触媒としては、例えば、

Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、

Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール、

Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリメチルアミノエチルピペラジン、トリエチレンジアミン

等が挙げられる。

[0028] 金属触媒としては、例えば、

（ａ）スタナスオクトエート、ジブチルチンジラウレートなどのＳｎ系触媒、

（ｂ）フェニル水銀プロピオン酸塩などのＨｇ系触媒、

（ｃ）オクテン酸鉛などのＰｂ系触媒

（ｄ）鉄アセチルアセトナートなどのＦｅ系触媒、

（ｅ）ニッケルアセチルアセトナート、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケルなどのＮｉ系触媒

等が挙げられる。

原料混合物は、これらのいずれか１種の触媒を含むものでも良く、あるいは、２種以上を含むものでも良い。

[0029] ［１．１．５． 造核剤］

原料混合物は、造核剤を含んでいても良い。造核剤は、発泡体の形成過程において、発泡核の起点となる機能を有する添加剤である。原料混合物に造核剤を添加すると、液体原料と造核剤との界面において発泡核が形成されやすくなる。その結果、発泡体内に微細な気泡を均一に形成することができる。

[0030] 本発明において、造核剤の種類は、上述した機能を奏するものである限りにおいて、特に限定されない。造核剤としては、例えば、

（ａ）水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）、水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）、水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）などの金属水酸化物、

（ｂ）タルク、

（ｃ）軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、

（ｄ）コアシェルゴム粒子、

（ｅ）シリカ粉末

などがある。原料混合物は、これらのいずれか１種の造核剤を含むものでも良く、あるいは、２種以上を含むものでも良い。

[0031] ［１．１．６．　吸湿剤］

原料混合物は、吸湿剤を含んでいても良い。吸湿剤は、原料混合物中に不可避的に混入する水分を除去するための添加剤である。メカニカルフロス法を用いて発泡させる場合において、原料混合物中に水分が混入すると、水とポリイソシアネートとが反応し、CO_2が発生する。その結果、気泡の制御が困難となり、微細な気泡を均一に形成するのが困難となる場合がある。

一方、原料混合物中に吸湿剤を添加すると、水とポリイソシアネートとの意図しない反応が抑制される。その結果、微細な気泡を均一に形成するのが容易化する。

[0032] 本発明において、吸湿剤の種類は、特に限定されない。吸湿剤としては、例えば、ゼオライト、シリカ粉末、アルミナ粉末、水酸化リチウム粉末、水酸化バリウム粉末、塩化カルシウム粉末などがある。原料混合物は、これらのいずれか１種の吸湿剤を含むものでも良く、あるいは、２種以上を含むものでも良い。

[0033] ［１．１．７．　酸化防止剤］

原料混合物は、酸化防止剤を含んでいても良い。酸化防止剤は、ポリウレタンの酸化による劣化を抑制するためのものである。本発明において、酸化防止剤の種類は、特に限定されない。

酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などがある。

[0034] ［１．１．８．　ポリイソシアネート成分］

ポリイソシアネート成分は、高分子鎖中にウレタン結合を形成するために必要な成分である。本発明において、ポリイソシアネート成分は、２官能イソシアネートを含む。

ポリイソシアネート成分は、２官能イソシアネートのみからなるものでも良く、あるいは、官能基数が２超であるポリイソシアネートを含んでいても良い。ハードセグメントとソフトセグメントの相分離を促進し、高い反発弾性を得るためには、ポリイソシアネート成分は、２官能イソシアネートのみ

からなるものが好ましい。

[0035] ２官能イソシアネートとしては、例えば、

（ａ）ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、ｐ－フェニレンジイソシアネート（ＰＰＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）、トリジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）等のジイソシアネート、

（ｂ）ジオールと、ジイソシアネートとを反応させることにより得られる２官能イソシアネート基末端プレポリマ、

（ｃ）ジイソシアネート（例えば、４，４’－ＭＤＩ）と、２官能イソシアネート基末端プレポリマとの混合物

などがある。

[0036] 原料混合物は、これらのいずれか１種の２官能イソシアネートを含むものでも良く、あるいは、２種以上を含むものでも良い。

特に、２官能イソシアネートは、２官能イソシアネート基末端プレポリマを含むものが好ましい。２官能イソシアネート基末端プレポリマは、ポリウレタンのハードセグメントに相当する分子構造を既に備えている。そのため、これを用いてポリウレタンフォームを製造すると、分子量の大きい架橋点（隣接するハードセグメントが水素結合を介して連結している物理架橋点）の形成が容易化すると考えられる。その結果、反発弾性が高く、かつ、柔軟性に優れたポリウレタンフォームが得られると考えられる。

[0037] ［１．１．９． 造泡用気体］

造泡用気体は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応に悪影響を及ぼさないものである限りにおいて、特に限定されない。

造泡用気体としては、例えば、

（ａ）乾燥空気、

（ｂ）窒素等の不活性ガス

などがある。

[0038] ［１．２．　含有量］

原料混合物に含まれる各成分（ポリイソシアネート成分及び造泡用気体を除く）の「含有量（質量部）」とは、ポリエーテルポリオールＡの質量を１００としたときの、各成分の質量をいう。

[0039] ［１．２．１．　鎖延長剤の含有量］

鎖延長剤は、高分子量のポリエーテルポリオールＡに比べて、２官能イソシアネートとの衝突確率が高い。そのため、ポリエーテルポリオールＡ、鎖延長剤、及び、２官能イソシアネートを含む原料混合物を反応させると、先に鎖延長剤と２官能イソシアネートとが反応してハードセグメントが形成されると考えられる。次いで、ハードセグメントにポリエーテルポリオールＡが付加し、ソフトセグメントが形成されると考えられる。

[0040] 鎖延長剤の含有量が少なくなりすぎると、初期の反応（ハードセグメントを形成する反応）の反応速度が遅いために、樹脂化反応の反応速度が遅くなる場合がある。また、これによって、気泡の合体が進みやすくなり、セル荒れが生じる場合がある。従って、鎖延長剤の含有量は、１．３質量部以上が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、１．５質量部以上、あるいは、１．７質量部以上である。

[0041] 一方、鎖延長剤の含有量が過剰になると、ポリウレタンフォームが過度に硬くなる場合がある。また、原料混合物の反応性が高くなりすぎ、製造性が低下する場合がある。従って、鎖延長剤の含有量は、８．５質量部以下が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、８．２質量部以下、８．０質量部以下、あるいは、７．８質量部以下である。

[0042] ［１．２．２．　整泡剤の含有量］

整泡剤の含有量が少なくなりすぎると、セル荒れが発生する場合がある。従って、整泡剤の含有量は、５．０質量部以上が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、６．０質量部以上、あるいは、７．０質量部以上である。

一方、整泡剤の含有量が過剰になると、整泡剤に含まれる副成分（例えば、希釈剤として用いられるモノオールやジオール）が２官能イソシアネート

と反応し、伸びや反発弾性の低下を引き起こす場合がある。また、整泡剤に含まれる成分のブリードが起こる場合がある。従って、整泡剤の含有量は、１５．０質量部以下が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、１４．０質量部以下、さらに好ましくは、１３．０質量部以下である。

[0043] ［１．２．３．　触媒の含有量］

触媒の含有量が少なくなりすぎると、樹脂化反応が進行しにくくなる。従って、触媒の含有量は、１．０質量部以上が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、１．５質量部以上、あるいは、２．０質量部以上である。

一方、触媒の含有量が過剰になると、急速に硬化が進行し、製造性が低下する場合がある。従って、触媒の含有量は、１０．０質量部以下が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、９．０質量部以下、あるいは、８．０質量部以下である。

[0044] ［１．２．４．　造核剤の含有量］

造核剤の含有量が少なくなりすぎると、微細な気泡を均一に形成するのが困難となる場合がある。従って、造核剤の含有量は、３．０質量部以上が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、４．０質量部以上、あるいは、５．０質量部以上である。

一方、造核剤の含有量が過剰になると、原料混合物から造核剤が分離しやすくなる場合がある。また、過剰の造核剤がポリウレタンフォームの強度低下や表面性状の低下の原因となる場合がある。従って、造核剤の含有量は、２０．０質量部以下が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、１９．０質量部以下、あるいは、１８．０質量部以下である。

[0045] ［１．２．５．　吸湿剤の含有量］

吸湿剤の含有量が少なくなりすぎると、原料中に混入した水分と２官能イソシアネートとが反応し、ポリウレタンフォームの密度調整が困難となる場合がある。また、ポリウレタンフォームにセル荒れが発生する場合がある。従って、吸湿剤の含有量は、０．１質量部以上が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、０．３質量部以上、あるいは、０．５質量部以上である。

[0046] 一方、吸湿剤は、樹脂化反応の触媒として機能する場合がある。そのため、吸湿剤の含有量が過剰になると、原料混合物の反応性が過度に高くなる場合がある。従って、吸湿剤の含有量は、３．０質量部以下が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、２．８質量部以下、あるいは、２．６質量部以下である。

[0047] ［１．２．６． 酸化防止剤の含有量］

原料混合物を加熱して硬化させる際、原料の一部が酸化する場合がある。また、ポリウレタンフォームを形成した後、ポリウレタンフォームが酸化により変色する場合がある。一方、原料混合物に酸化防止剤を添加すると、原料やポリウレタンフォームの酸化を抑制することができる。このような効果を得るためには、酸化防止剤の含有量は、０．０５質量部以上が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、０．０７質量部以上、あるいは、０．１０質量部以上である。

[0048] 一方、酸化防止剤の含有量が過剰になると、原料混合物の反応を阻害する場合がある。従って、酸化防止剤の含有量は、０．５質量部以下が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、０．４質量部以下、あるいは、０．３質量部以下である。

[0049] ［１．２．７． イソシアネートインデックス］

「イソシアネートインデックス」とは、原料混合物中の活性水素基の当量に対する、原料混合物中のポリイソシアネートのイソシアネート基の当量の比に１００を掛けた値をいう。

[0050] イソシアネートインデックスが小さくなりすぎると、未反応の活性水素基が多量に残留する。その結果、ポリウレタンフォームにタック性が生じる場合がある。また、原料混合物の反応性も低下する。従って、イソシアネートインデックスは、９７以上が好ましい。イソシアネートインデックスは、さらに好ましくは、９８以上、９９以上、あるいは、１００以上である。

[0051] 一方、イソシアネートインデックスが大きくなりすぎると、ポリウレタンフォームが過度に硬くなり、脆化する場合がある。従って、イソシアネート

インデックスは、１１５以下が好ましい。イソシアネートインデックスは、さらに好ましくは、１１４以下、１１３以下、あるいは、１１２以下である。

[0052] ［１．２．８．　造泡用気体の含有量］

「造泡用気体の含有量」とは、造泡用気体を除いた原料の体積を１００としたときの造泡用気体の体積をいう。

[0053] 造泡用気体の含有量が少なくなりすぎると、発泡が不十分となる場合がある。従って、造方法気体の含有量は、１０体積部以上が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、４０体積部以上、あるいは、５０体積部以上である。

一方、造泡用気体の含有量が過剰になると、造泡された液体中で破泡や合一が発生し易くなる。従って、造泡用気体の含有量は、９５体積部以下が好ましい。含有量は、さらに好ましくは、８５体積部以下、あるいは、７５体積部以下である。

[0054] ［１．３．　原料混合物の反応］

本発明に係るポリウレタンフォームは、メカニカルフロス法を用いて製造される。「メカニカルフロス法」とは、

（ａ）高せん断ミキサーを用いて、不活性ガスを吹き込みながら原料混合物を混合することにより、微細な気泡を含む発泡原料混合物とし、

（ｂ）発泡原料混合物を基材（例えば、ＰＥＴフィルム）の表面に塗布し、

（ｃ）塗膜を所定の温度に加熱し、硬化させる

方法をいう。

本発明において、原料混合物の反応条件は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な条件を選択することができる。

[0055] ［１．４．　特性］

［１．４．１．　反発弾性］

「反発弾性」とは、ＪＩＳ　Ｋ　６４００－３に準拠して測定された値をいう。

[0056] 本発明に係るポリウレタンフォームは、所定の条件を満たすポリエーテル

ポリオールＡ、鎖延長剤、及び、２官能イソシアネートを原料に用いているために、高反発性を示す。製造条件を最適化すると、反発弾性は、４０％以上となる。製造条件をさらに最適化すると、反発弾性は、４５％以上、あるいは、５０％以上となる。

[0057] ［１．４．２．　伸び］

「伸び」とは、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１：２０１０に準拠して測定された値をいう。

[0058] 本発明に係るポリウレタンフォームは、所定の条件を満たすポリエーテルポリオールＡ、鎖延長剤、及び、２官能イソシアネートを原料に用いているために、高い伸びを示す。製造条件を最適化すると、伸びは、２００％以上となる。製造条件をさらに最適化すると、伸びは、２２０％以上、２４０％以上、２６０％以上、２８０％以上、３００％以上、あるいは、３２０％以上となる。

[0059] ［１．４．３．　圧縮残留歪］

「圧縮残留歪」とは、ＪＩＳ　Ｋ　６４０１：２０１１に準拠して測定された値をいう。

[0060] 本発明に係るポリウレタンフォームは、所定の条件を満たすポリエーテルポリオールＡ、鎖延長剤、及び、２官能イソシアネートを原料に用いているために、低い圧縮残留歪を示す。製造条件を最適化すると、圧縮残留歪は、２０％以下となる。製造条件をさらに最適化すると、圧縮残留歪は、１０％以下、あるいは、５％以下となる。

[0061] ［１．４．４．　密度］

「密度」とは、ＪＩＳ　Ｋ　６４０１：２０１１に準拠して測定された値をいう。

[0062] 本発明に係るポリウレタンフォームは、メカニカルフロス法を用いて製造されるため、密度を広範囲に制御することができる。製造条件を最適化すると、密度が１５０ｋｇ／m^3以上８００ｋｇ／m^3以下であるポリウレタンフォームが得られる。造泡用気体の含有量を制御すると、密度は、６００ｋｇ／

m^3以下、あるいは、４００ｋｇ／m^3以下となる。

[0063] ［１．４．５．　引張強度］

「引張強度」とは、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１：２０１０に準拠して測定された値をいう。

[0064] 本発明に係るポリウレタンフォームは、所定の条件を満たすポリエーテルポリオールＡ、鎖延長剤、及び、２官能イソシアネートを原料に用いているために、高い引張強度を示す。製造条件を最適化すると、引張強度は、０．２０ＭＰａ以上となる。製造条件をさらに最適化すると、引張強度は、０．３０ＭＰａ以上、０．４０ＭＰａ以上、０．５０ＭＰａ以上、０．６０ＭＰａ以上、あるいは、０．７０ＭＰａ以上となる。

[0065] ［１．４．６．　貯蔵弾性率］

「貯蔵弾性率（Ｇ’）」とは、後述する条件下において測定された値をいう。

「貯蔵弾性率差（ΔＬＯＧ(Ｇ’)）」とは、－４０℃における貯蔵弾性率Ｇ’の常用対数と、３０℃における貯蔵弾性率Ｇ’の常用対数の差の絶対値をいう。

[0066] 本発明に係るポリウレタンフォームは、所定の条件を満たすポリエーテルポリオールＡ、鎖延長剤、及び、２官能イソシアネートを原料に用いているために、低温においても硬くなりにくい。換言すれば、本発明に係るポリウレタンフォールは、低温においても室温に近い貯蔵弾性率を示す。製造条件を最適化すると、貯蔵弾性率差は、１．４０ＭＰａ未満となる。製造条件をさらに最適化すると、貯蔵弾性率差は、１．２０ＭＰａ以下、１．００ＭＰａ以下、あるいは、０．８０ＭＰａ以下となる。

[0067] ［１．５．　用途］

本発明に係るポリウレタンフォームは、アパレル用品、スポーツ用品、玩具、寝具、インテリア、靴用インソール、ＥＶバッテリーのセル間クッション、感圧センサー用のクッションなどに使用することができる。

本発明に係るポリウレタンフォームは、特に、靴用インソールとして好適

である。

また、本発明に係るポリウレタンフォームは、低温においても粘弾性を示すので、氷点下における使用が意図される寒冷地用梱包材、寒冷地用クッション材、寒冷地用断熱材などに好適である。

[0068] ［２．　作用］

官能基数が２である高分子量ポリオールと、官能基数が２超であるポリイソシアネートと、鎖延長剤とを含む原料混合物を、メカニカルフロス法を用いて反応及び発泡させると、高い反発弾性を示すポリウレタンフォームが得られる。しかしながら、このような方法により得られるポリウレタンフォームは、柔軟性が低下する傾向がある。

[0069] これに対し、官能基数が３～４である高分子量ポリオールと、２官能イソシアネートと、鎖延長剤とを含む原料混合物を、メカニカルフロス法を用いて反応及び発泡させると、反発弾性が高く、かつ、柔軟性に優れたポリウレタンフォームが得られる。

[0070] 反発弾性が向上したのは、

（ａ）低分子量の鎖延長剤と２官能イソシアネートが先に反応してハードセグメントが形成され、その後に高分子量ポリオールがハードセグメントに付加することによりソフトセグメントが形成されるため、及び、

（ｂ）ハードセグメント同士が水素結合を介して結合して結晶相を形成し、長い分岐した主鎖（ソフトセグメント）と短鎖（ハードセグメント）の相分離が促進されたため

と考えられる。

伸びが増加したのは、高分子量ポリオールを使用することによって架橋密度が適度に低下したためと考えられる。

実施例

[0071] （実施例１～２８、比較例１～１５）

［１．　試料の作製］

表１に、使用した原料の一覧を示す。なお、ルプラネート（登録商標）Ｍ

５Ｓは、クルードＭＤＩである。また、ルプラネート（登録商標）ＭＰ１０２は、ウレタン変性ＭＤＩであり、４，４’－ＭＤＩ（５０ｍａｓｓ％）と、２官能イソシアネート基末端プレポリマー（５０ｍａｓｓ％）との混合物である。

[0072]

[表1]

分類	社名	品名	Ohv	NCO%	F	Mw
ポリエーテルポリオールA1	旭硝子(株)	PREMINOL 7001K	28.1	–	3	6000
ポリエーテルポリオールA2	旭硝子(株)	PREMINOL 5005	28.1	–	2	4000
ポリエーテルポリオールA3	三井化学SKCポリウレタン(株)	Y3214	15.1	–	3	12000
ポリエーテルポリオールA4	三井化学SKCポリウレタン(株)	EP-902N	23.8	–	3	7000
ポリエーテルポリオールA5	三洋化成工業(株)	ポリオール 38	34.0	–	3	5000
ポリエーテルポリオールA6	三洋化成工業(株)	GA-3000	56.0	–	3	3000
鎖延長剤 1	三菱化学(株)	1, 4-ブタンジオール	1247	–	2	90
鎖延長剤 2	汎用品	2-メチル-1, 3-プロパンジオール	1247	–	2	90
鎖延長剤 3	汎用品	1, 6-ヘキサンジオール	949.4	–	2	118
鎖延長剤 4	汎用品	3-メチル-1, 5-ペンタンジオール	949.4	–	2	118
鎖延長剤 5	汎用品	エチレングリコール	1807.6	–	2	62
水酸化アルミニウム	日本アルモリックス	B-325	–	–	–	–
整泡剤1	東レ・ダウコーニング(株)	SZ-1952	40	–	1	1400
整泡剤2	Momentive	L5639	104.3		2	
触媒 1	日本化学産業(株)	FIN-P1	56.1	–	2	2000
酸化防止剤	BASFジャパン(株)	IRGANOX 1135	–	–	–	–
吸湿剤	ユニオン昭和(株)	モレキュラーシーブ 3A POWDER	–	–	–	–
イソシアネート 1	BASF INOAC ポリウレタン(株)	ルプラネート M5S	–	31.5	2.4	320
イソシアネート 2	BASF INOAC ポリウレタン(株)	ルプラネート MP102	–	23.00	2	365

[0073] 上記の原料を所定の比率で配合した。原料混合物をミキシングヘッド内に投入し、不活性ガス（窒素）を混入しながら均質となるように攪拌して混合し、微細な気泡を含む発泡原料混合物を得た。発泡原料混合物をＰＥＴフィルム上に塗布し、塗膜を２００℃で加熱硬化させた。不活性ガスの混入量は、原料の体積を１００としたときの、不活性ガスの体積が７０となる量とした。

[0074] ［２． 試験方法］

［２．１． 密度］

ポリウレタンフォームから５０ｍｍ×５０ｍｍの角柱形状の試験片を作製した。得られた試験片を用いて、ＪＩＳ Ｋ ６４０１：２０１１に準拠して密度を測定した。

[0075] ［２．２． 反発弾性］

ポリウレタンフォームから５０ｍｍ×５０ｍｍ×５０ｍｍの試験片を作製した。得られた試験片を用いて、ＪＩＳ Ｋ ６２５５に準拠して反発弾性を測定した。

[0076] ［２．３． 伸び］

ポリウレタンフォームからダンベル３号形状の試験片を作製した。得られた試験片を用いて、ＪＩＳ Ｋ ６２５１：２０１０に準拠して伸びを測定した。試験片の引張速度は、２００ｍｍ／ｍｉｎとした。初期の標点間距離L_0、及び、試験片切断時の標線間距離Ｌを用いて、次式により伸びを算出した。

伸び（％）＝（Ｌ－L_0）×１００／L_0

[0077] ［２．４． 引張強度］

ポリウレタンフォームからダンベル３号形状の試験片を作製した。得られた試験片を用いて、ＪＩＳ Ｋ ６２５１：２０１０に準拠して引張強度を測定した。試験片の引張速度は、２００ｍｍ／ｍｉｎとした。試験片の平行部の面積Ｓ［m^2］と、試験片が切断するまでの最大引張力Ｆ［Ｎ］を用いて、次式により引張強度を算出した。

引張強度［ＭＰａ］＝Ｆ／Ｓ

[0078] ［２．５．　圧縮残留歪］

ポリウレタンフォームから５０ｍｍ×５０ｍｍの角柱形状の試験片を作製した。得られた試験片を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　６４０１：２０１１に準拠して圧縮残留歪を測定した。試験片を初期厚みT_0の５０％の厚みまで圧縮し、７０℃の恒温槽内にて２２時間放置した。次いで、恒温槽から試験片を取り出し、室温で３０分間放置した後、試験片の厚みT_1を計測した。T_0及びT_1を用いて，次式により圧縮残留歪を算出した。

圧縮残留歪［％］＝（T_0-T_1）×１００／T_0

[0079] ［３．　結果］

表２～５に、結果を示す。なお、表２～５には、各試料の原料配合も併せて示した。各原料の数値は、質量部を表す。鎖延長剤の添加量は、鎖延長剤の種類によらず、１００質量部のポリエーテルポリオールＡに対し、０．０２３ｍｏｌ相当量、０．０４６ｍｏｌ相当量、又は、０．０６９ｍｏｌ相当量とした。

[0080] 図１に、ポリオールの重量平均分子量と反発弾性との関係を示す。図２に、ポリオールの重量平均分子量と伸びとの関係を示す。図１及び図２中、「ＥＧ」はエチレングリコールを表し、「１，４ＢＤ」は１，４－ブタンジオールを表し、「１，６ＨＤ」は１，６－ヘキサンジオールを表す。また、「Ｌ」は鎖延長剤の添加量が０．０２３ｍｏｌ相当量であることを表し、「Ｍ」は鎖延長剤の添加量が０．０４６ｍｏｌ相当量であることを表し、「Ｈ」は鎖延長剤の添加量が０．０６９ｍｏｌ相当量であることを表す。

表２～５及び図１～２より、以下のことが分かる。

[0081] （１）比較例１は、伸び及び引張強度が低い。これは、ポリイソシアネート成分として、官能基数が２．４であるクルードＭＤＩを用いているために、架橋度が過度に高くなったためと考えられる。

（２）ポリオールの重量平均分子量が３０００である場合（比較例２～９、１１）、鎖延長剤の種類によらず、伸びが２００％未満であった。また、比

較例４、６、７を除き、反発弾性は４０％未満となった。

[0082] （３）ポリオールの重量平均分子量が３５００以上であり、かつ、鎖延長剤が直鎖構造を備えている場合（実施例１～２６）、反発弾性が４０％以上となり、かつ、伸びが２００％以上になることが分かった。

（４）実施例３、１２、２１は、反発弾性及び伸びは大きいが、引張強度が０．２０ＭＰａ未満となった。これは、メインポリオールの分子量がやや低く、かつ、鎖延長剤の含有量もやや少ないために、ハードセグメント相の相分離が不十分となり、水素結合による物理架橋力が小さくなったためと考えられる。

[0083] （５）鎖延長剤として、１，６－ヘキサンジオールを用いた場合（実施例１９～２６、比較例８～１１）、圧縮残留歪が１０％を超える試料が増加した。これは、１．６－ヘキサンジオールは分子鎖が比較的長いために、ハードセグメント相の形成能が弱く、加熱圧縮により物理架橋点が破壊されやすく、ポリウレタンのバネ性（復元性）が損なわれたためと考えられる。

[0084] （６）比較例１０は、反発弾性が５１％であり、伸びが３０５％であり、引張強度が１．０９ＭＰａであった。これは、ポリオールの重量平均分子量が３５００以上であり、かつ、鎖延長剤が直鎖構造を備えているためと考えられる。しかしながら、比較例１０の圧縮残留歪は２３．４％であった。これは、反応初期に形成される、１．６－ヘキサンジオールとジイソシアネートとの反応中間体の数が過剰となったため、及び、メインポリオールとジイソシアネートとの反応性が低下したためと考えられる。

[0085] （７）鎖延長剤として、直鎖構造を備えたジオールを用いた場合（実施例１～２６、比較例２～１１）、鎖延長剤の添加量が多くなるほど、反発弾性及び引張強度が高くなり、伸びが低下し、圧縮残留歪が増加する傾向が見られた。

（８）鎖延長剤として、分岐構造を備えたジオールを用いた場合（実施例２７～２８、比較例１２～１５）、直鎖構造を備えたジオールを用いた場合に比べて、特性が若干低下する傾向が見られた。しかしながら、分岐構造を備

えたジオールを用いた場合であっても、添加量を増やすと、高い反発弾性と高い伸びを両立できることが分かった。

[0086] [表2]

分類	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	実施例7	実施例8
ポリエーテルポリオールA1	9.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA2	90.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA3	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
ポリエーテルポリオールA4	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00
ポリエーテルポリオールA5	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA6	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
鎖延長剤 1	2.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 2(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 4(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 5	0.00	1.44	1.44	1.44	1.44	2.86	2.86	2.86	2.86	4.30	4.30
ポリオール類合計	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
水酸化アルミニウム	10.50	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21
整泡剤1	0.00	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
整泡剤2	7.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
触媒 1	6.93	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17
酸化防止剤	0.13	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
吸湿剤	2.59	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
イソシアネート 1	18.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
イソシアネート 2	0.00	15.67	18.59	22.01	29.39	24.32	27.24	30.66	38.03	33.03	35.95
結果一覧											
密度[kg/m^3]	320	401	376	351	315	407	373	363	406	400	367
反発弾性[%]	60	46	42	40	26	52	56	47	38	54	52
伸び[%]	84	360	262	261	82	320	287	241	113	309	280
引張強度[MPa]	0.15	0.36	0.21	0.15	0.13	0.71	0.55	0.51	0.22	0.96	0.88
圧縮残留歪[%]	1.3	7.1	7.0	6.0	4.1	7.8	7.8	7.2	4.8	8.5	7.8
総合評価	×	◎	◎	○	×	◎	◎	◎	×	◎	◎

[0087]

[表3]

分類	実施例9	比較例4	実施例10	実施例11	実施例12	比較例5	実施例13	実施例14	実施例15	比較例6	実施例16
ポリエーテルポリオールA1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA3	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00
ポリエーテルポリオールA4	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA5	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA6	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
鎖延長剤 1	0.00	0.00	2.08	2.08	2.08	2.08	4.17	4.17	4.17	4.17	6.25
鎖延長剤 2(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 4(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 5	4.30	4.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリオール類合計	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水酸化アルミニウム	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21
整泡剤1	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
整泡剤2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
触媒 1	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17
酸化防止剤	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
吸湿剤	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
イソシアネート 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
イソシアネート 2	39.37	46.74	15.67	18.59	22.01	29.38	24.38	27.30	30.72	38.09	33.09
結果一覧											
密度[kg/m^3]	360	420	395	376	354	316	383	357	353	303	374
反発弾性[%]	50	40	48	44	46	38	53	55	50	40	55
伸び[%]	246	137	447	372	394	97	359	378	274	131	331
引張強度[MPa]	0.81	0.41	0.40	0.23	0.18	0.17	0.64	0.61	0.57	0.28	1.04
圧縮残留歪[%]	8.0	5.9	7.9	6.7	6.3	4.8	8.3	7.7	6.8	5.1	9.8
総合評価	◎	×	◎	◎	○	×	◎	◎	◎	×	◎

[0088]

[表4]

分類	実施例17	実施例18	比較例7	実施例19	実施例20	実施例21	比較例8	実施例22	実施例23	実施例24	比較例9
ポリエーテルポリオールA1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA3	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA4	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA5	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
ポリエーテルポリオールA6	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	100.00
鎖延長剤 1	6.25	6.25	6.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 2(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 3	0.00	0.00	0.00	2.73	2.73	2.73	2.73	5.47	5.47	5.47	5.47
鎖延長剤 4(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリオール類合計	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水酸化アルミニウム	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21
整泡剤1	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
整泡剤2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
触媒 1	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17
酸化防止剤	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
吸湿剤	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
イソシアネート 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
イソシアネート 2	36.01	39.43	46.80	15.65	18.56	21.98	29.36	24.36	27.28	30.70	38.08
結果一覧											
密度[kg/m^3]	335	386	313	389	391	393	320	452	404	371	395
反発弾性[%]	53	52	41	45	43	43	32	52	55	46	28
伸び[%]	294	271	169	401	287	268	88	356	291	206	117
引張強度[MPa]	0.85	1.21	0.57	0.31	0.20	0.15	0.18	0.83	0.44	0.46	0.23
圧縮残留歪[%]	8.8	7.9	6.2	10.8	9.2	8.5	7.7	13.8	12.2	10.8	8.8
総合評価	◎	◎	×	○	◎	○	×	○	○	○	×

[0089]

[表5]

分類	比較例10	実施例25	実施例26	比較例11	比較例12	実施例27	比較例13	比較例14	比較例15	実施例28
ポリエーテルポリオールA1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA3	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA4	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
ポリエーテルポリオールA5	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリエーテルポリオールA6	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 2(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	2.08	4.17	6.25	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 3	8.20	8.20	8.20	8.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
鎖延長剤 4(分岐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.73	5.47	8.20
鎖延長剤 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ポリオール類合計	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
水酸化アルミニウム	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21
整泡剤1	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
整泡剤2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
触媒 1	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17
酸化防止剤	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
吸湿剤	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
イソシアネート 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
イソシアネート 2	33.05	35.97	39.39	46.76	18.59	27.30	36.01	18.57	27.29	35.97
結果一覧										
密度[kg/m^3]	415	386	390	343	350	346	328	392	384	378
反発弾性[%]	51	52	50	26	46	46	40	34	44	44
伸び[%]	305	276	251	152	144	201	226	161	189	229
引張強度[MPa]	1.09	0.73	0.89	0.40	0.17	0.23	0.28	0.18	0.21	0.25
圧縮残留歪[%]	23.4	16.6	13.3	11.5	8.4	17.4	28.7	6.5	11.6	15.8
総合評価	×	○	○	×	×	○	×	×	×	○

[0090] （実施例２９～３２、比較例１６）

［１．　試料の作製］

表６に、使用した原料の一覧を示す。表６の原料を所定の比率で配合した。原料混合物をミキシングヘッド内に投入し、不活性ガス（窒素）を混入しながら均質となるように攪拌して混合し、微細な気泡を含む発泡原料混合物を得た。発泡原料混合物を離型紙上に塗布し、塗膜を２００℃で加熱硬化さ

せた。

[0091] [表6]

分類	社名	品名	OHV	NCO%	f	Mw
ポリエーテルポリオールA3	三井化学SKCポリウレタン㈱	Y-3214	15.1	–	3	12000
ポリエーテルポリオールA7	AGC㈱	PML-7012	17.3	–	3	10000
ポリエーテルポリオールA4	三井化学㈱	EP-902N	23.8	–	3	7000
ポリエーテルポリオールA5	三洋化成工業㈱	No.38F	34.0	–	3	5000
ポリエーテルポリオールA6	三洋化成工業㈱	GA-3000	56.1	–	3	3000
鎖延長剤1	三菱化学㈱	1,4BD	1247.0	–	2	90
水酸化アルミニウム	日本アルモリックス	B-325	–	–	–	–
整泡剤1	東レ・ダウコーニング㈱	SZ-1952	40.0	–	1	1400
触媒1	日本化学産業㈱	FIN-P1	56.1	–	2	2000
酸化防止剤2	SONGWON	SONGNOX 1135LQ	–	–	–	–
吸湿剤	ユニオン昭和㈱	モレキュラーシーブ 3A POWDER	–	–	–	–
イソシアネート2	BASF INOAC ポリウレタン㈱	ルプラネート MP-102	–	23.0	2	365

[0092] ［２．　試験方法］

［２．１．　貯蔵弾性率］

得られたポリウレタンフォームの粘弾性を測定した。測定装置には、TA Instruments社製、粘弾性測定装置、ＡＲＥ－Ｇ２を使用した。試料に振動による周期的なひずみを与え、応答としてのせん断応力の波形とそれらの位相差から、貯蔵弾性率、損失弾性率、及び損失正接を測定した。また、ガラス転移点は、損失正接のピーク値が出現する温度とした。詳細な測定条件は、以下の通りである。

[0093] 測定温度域：　－８０℃～５０℃

昇温速度：　３℃／ｍｉｎ

モード：　パラレルブレードモード

サンプルサイズ：　８ｍｍφ

ひずみ：　０．５％

周波数：　１Ｈｚ

[0094] ［２．２．　２５％ＣＬＤ硬さ］

ＪＩＳ　Ｋ　６２５４：２０１０に準拠して、２５％ＣＬＤ硬さを測定した。

[0095] ［３．　結果］

表７に結果を示す。なお、表７には、各試料の原料配合も併せて示した。各原料の数値は、質量部を表す。図３に、実施例２９で得られたポリウレタンフォームの貯蔵弾性率Ｇ’と２５％ＣＬＤ硬さとの関係を示す。表７及び図３より、以下のことが分かる。

[0096] （１）比較例１６は、貯蔵弾性率差が１．４０ＭＰａを超えた。これは、分子量が３５００未満のポリエーテルポリオールを用いたためと考えられる。

（２）実施例２９～３２は、いずれも、貯蔵弾性率差が０．８０ＭＰａ未満となった。この結果は、分子量が３５００以上、好ましくは、４０００以上、あるいは、５０００以上であるポリエーテルポリオールを主原料に用いると、低温においても硬くなりにくく、低温において良好な反発弾性が維持さ

れることを示している。

（３）貯蔵弾性率Ｇ’と２５％ＣＬＤ硬さとの間に強い相関が認められた。図３参照。図３より、実施例２９～３２は、いずれも、－４０℃において０．１５ＭＰａ以下の２５％ＣＬＤ硬さを維持していると推定される。

[0097] [表7]

分類	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	比較例16
ポリエーテルポリオールA3	100.0	-	-	-	-
ポリエーテルポリオールA7	-	100.0	-	-	-
ポリエーテルポリオールA4	-	-	100.0		-
ポリエーテルポリオールA5	-	-	-	100.0	-
ポリエーテルポリオールA6	-	-	-	-	100.0
鎖延長剤1	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
ポリオール類合計	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2
水酸化アルミニウム	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
整泡剤1	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
触媒1	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
酸化防止剤2	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
吸湿剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イソシアネート2	24.4	25.1	27.3	30.7	38.1
結果一覧					
25%-CLD[MPa]	0.066	0.099	0.108	0.122	0.155
ガラス転移点[℃]	-59.5	-55.1	-52.2	-45.7	-26.0
LOG(貯蔵弾性率(-40℃))[MPa]	7.455	7.107	6.978	7.134	8.037
LOG(貯蔵弾性率(30℃))[MPa]	6.826	6.554	6.228	6.393	6.634
ΔLOG(貯蔵弾性率)[MPa]	0.629	0.553	0.750	0.741	1.404

[0098] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明に係るポリウレタンフォームは、アパレル用品、スポーツ用品、玩具、寝具、インテリア、靴用インソール、ＥＶバッテリーのセル間クッション、感圧センサー用のクッションなどに使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 反発弾性が４０％以上であり、

伸びが２００％以上であり、

圧縮残留歪が２０％以下であり、

密度が１５０ｋｇ／m^3以上８００ｋｇ／m^3以下である

ポリウレタンフォーム。

[請求項2] 引張強度が０．２０ＭＰａ以上である請求項１に記載のポリウレタンフォーム。

[請求項3] ポリオール成分と、鎖延長剤と、整泡剤と、触媒と、ポリイソシアネート成分と、造泡用気体とを含む原料混合物を反応及び発泡させることにより得られ、

前記ポリオール成分は、官能基数が３以上４以下であり、重量平均分子量が３５００以上１３０００以下であるポリエーテルポリオールＡを含み、

前記鎖延長剤は、分子量が２００以下のジオールを含み、

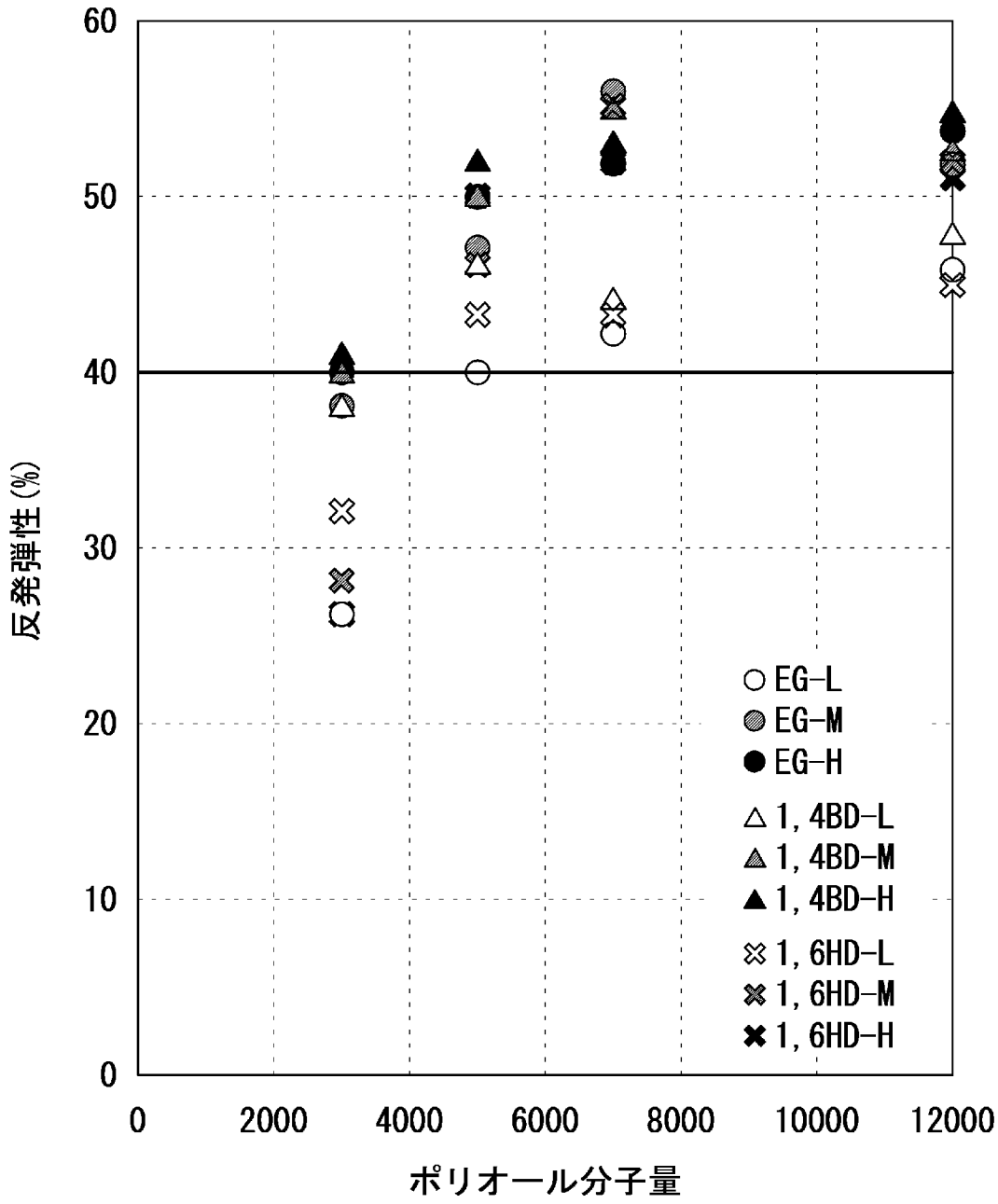
前記ポリイソシアネート成分は、２官能イソシアネートを含む

請求項１に記載のポリウレタンフォーム。

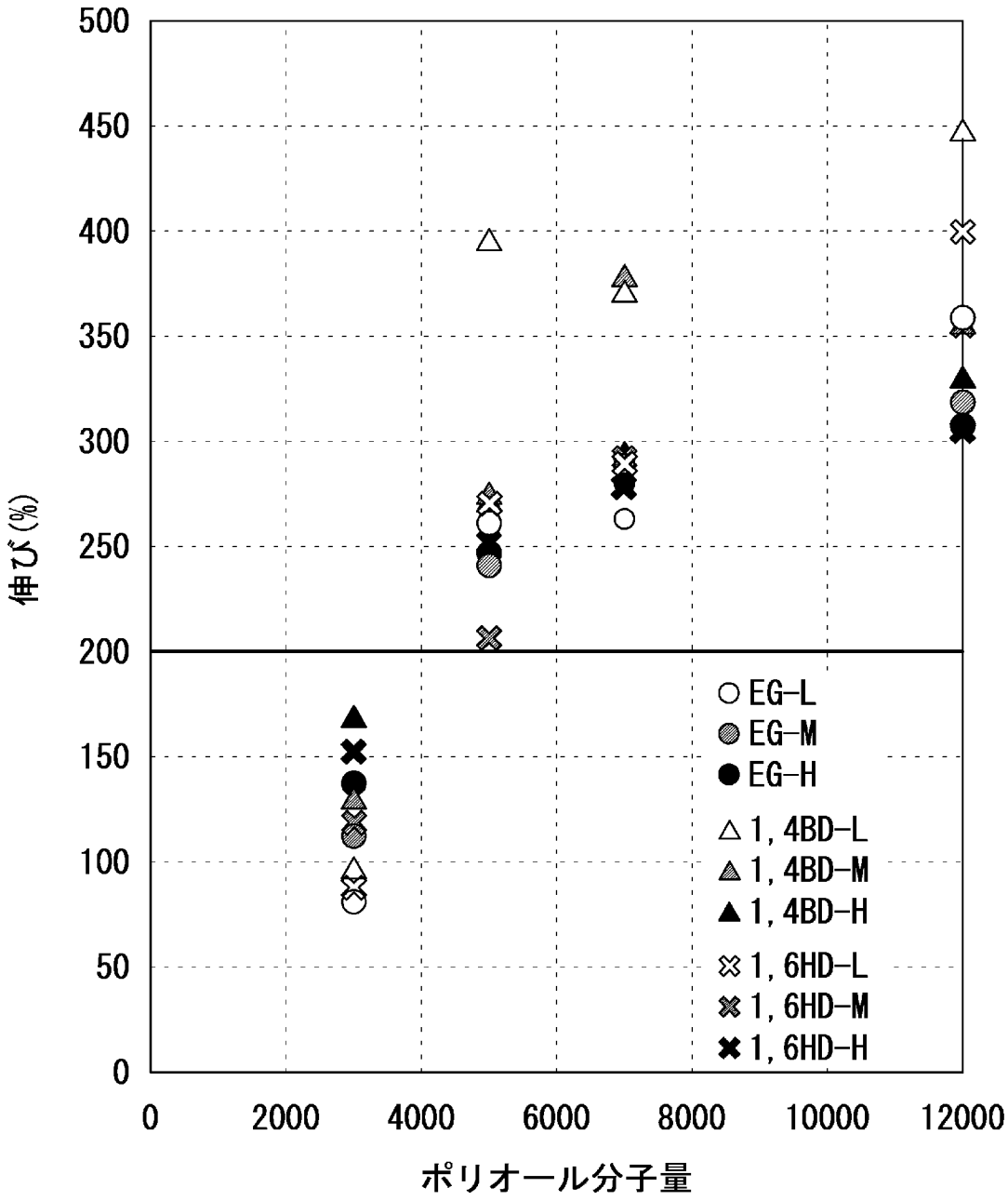
[請求項4] 前記原料混合物は、造核剤及び／又は吸湿剤をさらに含む請求項３に記載のポリウレタンフォーム。

[請求項5] 請求項１から４までのいずれか１項に記載のポリウレタンフォームを備える靴用インソール。

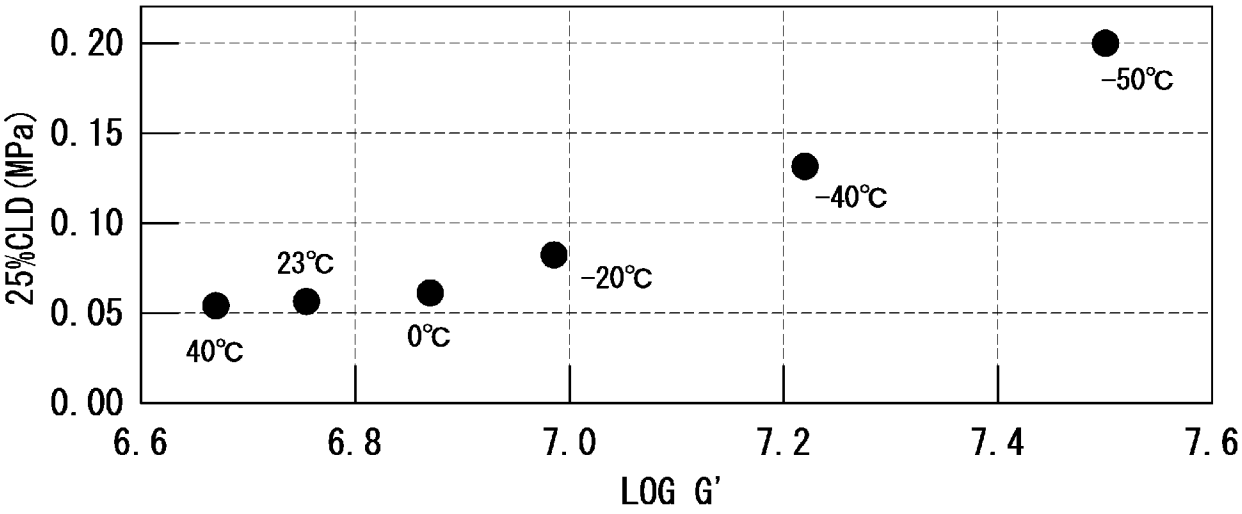
[図1]


60
50
40
30
20
10
0
反発弾性(%)
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
ポリオール分子量
EG-L
EG-M
EG-H
1,4BD-L
1,4BD-M
1,4BD-H
1,6HD-L
1,6HD-M
1,6HD-H

[図2]


500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
伸び(%)
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
ポリオール分子量
EG-L
EG-M
EG-H
1,4BD-L
1,4BD-M
1,4BD-H
1,6HD-L
1,6HD-M
1,6HD-H

[図3]


0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
25%CLD(MPa)
6.6
6.8
7.0
7.2
7.4
7.6
LOG G'
40℃
23℃
0℃
-20℃
-40℃
-50℃

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/001741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/00(2006.01)i; ***C08G 18/66***(2006.01)i; *C08G 101/00*(2006.01)n
FI: C08G18/00 F; C08G18/66 074; 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)

C08G18/00-18/87; C08G71/00-71/04

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.
X	JP 2011-038005 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO., LTD.) 24 February 2011 (2011-02-24) claims 1-7, paragraphs [0002], [0027]-[0029], examples, tables 1-2	1-4
Y		3-5
X	JP 2011-513568 A (BASF SE) 28 April 2011 (2011-04-28) claims 1-28, paragraphs [0030], [0035], [0038], [0187]-[0188], examples, table 1	1-2
Y		3-5
X	JP 2022-532665 A (BASF SE) 15 July 2022 (2022-07-15) claims 1-11, examples, table 3	1-2, 5
Y		5
A		3-4

☑ 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	Date of mailing of the international search report
26 February 2024	**12 March 2024**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/155372 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 30 August 2018 (2018-08-30) claims 1-10, paragraphs [0089], [0102]-[0104], [0107], examples, tables 1-3	1-2, 5
Y		5
A		3-4
Y	JP 2015-013985 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22 January 2015 (2015-01-22) claims 10-11, paragraph [0038]	3-5
A		1-2
A	JP 2009-167285 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 30 July 2009 (2009-07-30) claims 1-6, examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/001741

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-038005 A	24 February 2011	(Family: none)	
JP 2011-513568 A	28 April 2011	US 2011/0021652 A1 claims 1-28, paragraphs [0029], [0034], [0037], [0223]-[0238], examples, table 1 WO 2009/112576 A1 EP 2254925 A1 CA 2716792 A1 CN 102027030 A	
JP 2022-532665 A	15 July 2022	US 2022/0227917 A1 claims 1-15, examples, table 3 WO 2020/229170 A1 EP 3969492 A1 CN 113906074 A TW 202106742 A CA 3140514 A1	
WO 2018/155372 A1	30 August 2018	US 2019/0367667 A1 claims 1-10, paragraphs [0089], [0102]-[0104], [0107], examples, tables 1-3 EP 3587466 A1 CN 110248978 A KR 10-2019-0102258 A TW 201840623 A	
JP 2015-013985 A	22 January 2015	(Family: none)	
JP 2009-167285 A	30 July 2009	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/001741

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/66(2006.01)i; C08G 101/00(2006.01)n
FI: C08G18/00 F; C08G18/66 074; 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））

C08G18/00-18/87; C08G71/00-71/04

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
X	JP 2011-038005 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 24.02.2011 (2011-02-24) 請求項1-7,[0002],[0027]-[0029],実施例,表1-2	1-4
Y		3-5
X	JP 2011-513568 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 28.04.2011 (2011-04-28) 請求項1-28,[0030],[0035],[0038],[0187]-[0188],実施例,表1	1-2
Y		3-5
X	JP 2022-532665 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 15.07.2022 (2022-07-15) 請求項1-11,実施例,表3	1-2,5
Y		5
A		3-4

☑ 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	国際調査報告の発送日
26.02.2024	12.03.2024

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）

中川　裕文 4J 5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2018/155372 A1（三井化学株式会社）30.08.2018（2018-08-30） 請求項1-10,[0089],[0102]-[0104],[0107],実施例,表1-3	1-2,5
Y		5
A		3-4
Y	JP 2015-013985 A（三洋化成工業株式会社）22.01.2015（2015-01-22） 請求項10-11,[0038]	3-5
A		1-2
A	JP 2009-167285 A（株式会社ブリヂストン）30.07.2009（2009-07-30） 請求項1-6,実施例	1-5

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/JP2024/001741

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-038005 A	24.02.2011	（ファミリーなし）	
JP 2011-513568 A	28.04.2011	US 2011/0021652 A1 請求項1-28,[0029],[0034],[0037],[0223]-[0238],実施例,表1 WO 2009/112576 A1 EP 2254925 A1 CA 2716792 A1 CN 102027030 A	
JP 2022-532665 A	15.07.2022	US 2022/0227917 A1 請求項1-15,実施例,表3 WO 2020/229170 A1 EP 3969492 A1 CN 113906074 A TW 202106742 A CA 3140514 A1	
WO 2018/155372 A1	30.08.2018	US 2019/0367667 A1 請求項1-10,[0089],[0102]-[0104],[0107],実施例,表1-3 EP 3587466 A1 CN 110248978 A KR 10-2019-0102258 A TW 201840623 A	
JP 2015-013985 A	22.01.2015	（ファミリーなし）	
JP 2009-167285 A	30.07.2009	（ファミリーなし）	