

(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
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/147508 A1

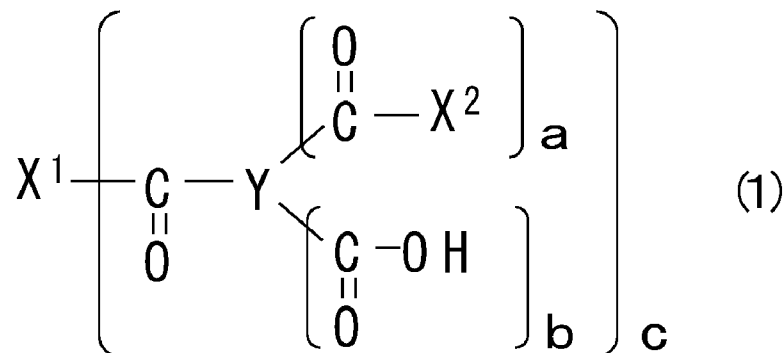
- (51) 国際特許分類:
C08G 18/00 (2006.01) D06N 3/14 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059765
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 10 日(10.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-099606 2011 年 4 月 27 日(27.04.2011) JP
特願 2011-182065 2011 年 8 月 23 日(23.08.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川 雄一 (MAEKAWA Yuichi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 佐藤 康任 (SATO Yasutaka) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELASTIC STRENGTH IMPROVER USED IN POLYURETHANE RESIN FOR SYNTHETIC LEATHER, AND POLYOL COMPOSITION AND POLYURETHANE RESIN USING SAME

(54) 発明の名称: 合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられる強伸度向上剤並びにこれを用いたポリオール組成物及びポリウレタン樹脂



(57) Abstract: Provided is an elastic strength improver used in polyurethane resin for synthetic leather, and represented by formula (1). [In the formula, X^1 is a residual obtained by removing c active hydrogens from an m -valent active hydrogen-containing compound, c is an integer that satisfies $1 \leq c \leq m$ (where m is an integer from 1 to 20), X^2 is a residual obtained by removing 1 active hydrogen from an active hydrogen-containing compound, Y is a residual obtained by removing all carboxyl groups from an aromatic carboxylic acid having a valency of 3 or more (the aromatic ring of Y is made up of carbon atoms, and these carbon atoms may have a substituent other than a carboxyl group and/or a halogen atom bonded thereto, but at least one carbon atom does not have a substituent bonded thereto), a is an integer of 1 or more, b is an integer of 0 or more, and $2 \leq a + b \leq d - 2$ is satisfied (d is the number of hydrogen atoms that have bonded to carbon atoms that make up the aromatic ring, that is to say, the number of substitutable sites on the aromatic ring, in the event that all of the substituents including the carboxyl groups of the aromatic polycarboxylic acid are substituted with hydrogen atoms).]

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/147508 A1



本発明は、式(1)で表される、合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられる強伸度向上剤に関する。〔式中、 X^1 は m 価の活性水素含有化合物から c 個の活性水素を除いた残基、 c は $1 \leq c \leq m$ を満たす整数（ m は $1 \sim 20$ の整数）、 X^2 は活性水素含有化合物から1個の活性水素を除いた残基、 Y は3価以上の芳香族ポリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いた残基（ Y の芳香環は炭素原子から構成され、その炭素原子にはカルボキシル基以外の置換基及び／又はハロゲン原子が結合していてもよいが少なくとも一つの炭素原子は置換基が結合していない）、 a は1以上の整数、 b は0以上の整数、かつ $2 \leq a + b \leq d - 2$ を満たす（ d は前記芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基を含む全ての置換基を水素原子に置換した場合の芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子の数、即ち芳香環上で置換可能な部位の数）〕

明 細 書

発明の名称：

合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられる強伸度向上剤並びにこれを用いたポリオール組成物及びポリウレタン樹脂

技術分野

[0001] 本発明は合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられる強伸度向上剤並びにこれを用いたポリオール組成物及びポリウレタン樹脂に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂はポリオール成分と有機ポリイソシアネート成分を原料とするウレタン結合を有する樹脂であり、一般的には伸縮性に富んだ弾性のある樹脂であり、靴や靴等の製造時の原反等に使用される。ポリウレタン樹脂の特性を示す物性項目として、樹脂を破断するまで伸長させた時の破断時の伸長度合いを表す破断伸びと、破断時の応力を表す破断強度があり、これらの値が大きい樹脂ほど伸びやすく破断しにくい強靱な樹脂であると言える。破断伸びと破断強度の調整は原料であるポリオールの分子量や官能基数を変更する等で実施されるが、破断伸びと破断強度は一般的に相反項目である（例えば非特許文献1参照）。具体的には破断強度の向上策である、ポリオールの分子量低下によるウレタン結合濃度の増加や、ポリオールの官能基数増加による架橋密度の増大では得られる樹脂が剛直になり破断伸びが低下して最終製品の風合いが損なわれてしまう。樹脂の破断強度を向上しつつ破断伸びをも向上できれば最終製品の風合いと耐久性に優れる樹脂が得られ適用範囲が拡大するため、高破断強度と高破断伸びを両立できるポリウレタン樹脂が望まれている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：「最新 ポリウレタンの設計・改質と高機能化 技術全集」、第1版、技術情報協会、2007年3月、p84－85

発明の概要

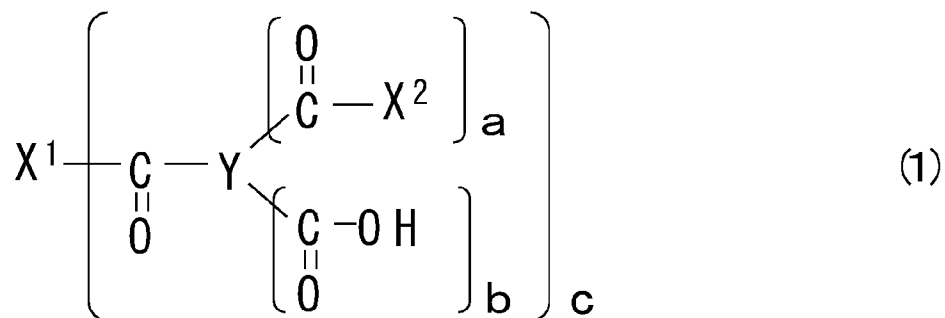
発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、高い機械物性（強伸度：破断強度及び破断伸び）を有する合成皮革用ポリウレタン樹脂及びその製造を可能とする強伸度向上剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する強伸度向上剤を使用することで高い機械物性（破断強度及び破断伸び）を有するポリウレタン樹脂が得られることを見出し本発明に到達した。即ち本発明は、一般式（１）で表される合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられる強伸度向上剤（Ｓ）；前記強伸度向上剤（Ｓ）と、水酸基価が２０～２０００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、モル平均官能基数が２～８である前記強伸度向上剤（Ｓ）以外のポリオール（ａ１）とを含有する合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられるポリオール組成物（Ａ）；前記ポリオール組成物（Ａ）を含有する活性水素成分（Ｈ）と有機ポリイソシアネート成分（Ｉ）とを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、前記ポリオール組成物中の前記一般式（１）で表される強伸度向上剤（Ｓ）が少なくとも一つの活性水素を有する強伸度向上剤（Ｓ１）である合成皮革用ポリウレタン樹脂；前記強伸度向上剤（Ｓ）とポリウレタン樹脂とを含有する合成皮革用ポリウレタン樹脂組成物；である。

[0006] [化１]



[0007] [一般式（１）中、 X^1 はｍ価の活性水素含有化合物からｃ個の活性水素を除

いた残基を表し； c は $1 \leq c \leq m$ を満たす整数を表し； m は $1 \sim 20$ の整数を表し； X^2 は活性水素含有化合物から1個の活性水素を除いた残基を表し、複数の X^2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 X^2 と X^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく； Y は3価以上の芳香族ポリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いた残基を表し、 Y の芳香環は炭素原子から構成され、その炭素原子にはカルボキシル基以外の置換基及び／又はハロゲン原子が結合していてもよいが少なくとも一つの炭素原子は置換基が結合しておらず； a は1以上の整数を表し、 b は0以上の整数を表し、かつ、 $2 \leq a + b \leq d - 2$ を満たし； d は前記芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基を含む全ての置換基を水素原子に置換した場合の芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子の数、即ち芳香環上で置換可能な部位の数を表す。]

発明の効果

[0008] 一般式(1)で表される強伸度向上剤(S)をポリウレタン樹脂骨格に導入することにより、破断伸度及び破断強度等の機械物性に優れる合成皮革用ポリウレタン樹脂を得ることができる。

また、一般式(1)で表される強伸度向上剤(S)をポリウレタン樹脂に添加することにより、破断伸度及び破断強度等の機械物性に優れる合成皮革用ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の強伸度向上剤(S)は一般式(1)で表され、少なくとも1つの活性水素を有する強伸度向上剤(S1)と活性水素を有しない強伸度向上剤(S2)とからなる。

[0010] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられるポリオール組成物(A)は、一般式(1)で表される強伸度向上剤(S)及び(S)以外のポリオール(a1)を含有してなり、このポリオール組成物(A)を含有する活性水素成分(H)と有機ポリイソシアネート成分(I)とを反応させることにより本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂が得られる。

[0011] ポリオール組成物(A)に強伸度向上剤(S1)を使用した場合は、(A

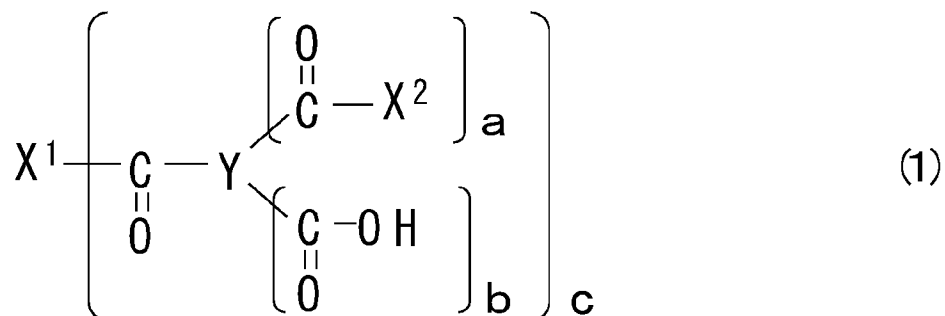
）を用いたポリウレタン樹脂の分子骨格に強伸度向上剤（S 1）が組み込まれることにより前記所定の効果を奏する。また、（A）に強伸度向上剤（S 2）を使用した場合、（A）を用いてポリウレタン樹脂を製造するとポリウレタン樹脂の分子骨格に（S 2）は組み込まれず、ポリウレタン樹脂と強伸度向上剤（S 2）とを含有する本発明のポリウレタン樹脂組成物が得られる。

[0012] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂と一般式（1）で表される強伸度向上剤（S）を含有する。一般式（1）で表されかつ少なくとも一つの活性水素を有する強伸度向上剤（S 1）が組み込まれていないポリウレタン樹脂に、一般式（1）で表される強伸度向上剤（S）を添加しても、強伸度向上剤（S 1）を組み込んだポリウレタン樹脂と同様の効果を奏する。本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂組成物には強伸度向上剤（S 1）、強伸度向上剤（S 2）いずれも用いることができる。強伸度向上剤（S 1）及び（S 2）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0013] 以下、一般式（1）で表される強伸度向上剤（S）について説明するが、強伸度向上剤（S）として好ましい範囲として記載している組成及び数値等は、ポリウレタン樹脂に組み込まれる少なくとも一つの活性水素を有する強伸度向上剤（S 1）の場合も、ポリウレタン樹脂組成物に用いられる強伸度向上剤（S）の場合も、特に規定しない限り同じである。

[0014] 強伸度向上剤（S）は、一般式（1）で表される。強伸度向上剤（S）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0015] [化2]



- [0016] 一般式(1)における X^1 は、 m 価の活性水素含有化合物から c 個の活性水素を除いた残基を表す。
- [0017] 活性水素含有化合物としては、水酸基含有化合物、アンモニア、アミノ基含有化合物及びチオール基含有化合物等が挙げられる。活性水素含有化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0018] 水酸基含有化合物としては、炭素数1～20の1価のアルコール、炭素数2～20の多価アルコール及びフェノール類；これらのアルキレンオキサイド（以下、AOと略記）付加物；アンモニア、アミノ基含有化合物及びチオール基含有化合物のAO付加物；等が挙げられる。
- [0019] 炭素数1～20の1価アルコールとしては、炭素数1～20のアルカノール（メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール及びステアリルアルコール等）、炭素数2～20のアルケノール（オレイルアルコール及びリノリルアルコール等）及び炭素数7～20の芳香脂肪族アルコール（ベンジルアルコール及びナフチルエタノール等）等が挙げられる。
- [0020] 炭素数2～20の多価アルコールとしては、炭素数2～20の2価アルコール〔脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-又は1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール及び1, 10-デカンジオール、等）、脂環式ジオール（シクロヘキサングリコール及びシクロヘキサングリメタノール等）及び芳香脂肪族ジオール〔1, 4-ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン等〕等〕、炭素数3～20の3価アルコール〔脂肪族トリオール（グリセリン及びトリメチロールプロパン等）等〕及び炭素数5～20の4～8価アルコール〔脂肪族ポリオール（ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリン及びジペンタエリスリトール等）及び糖類（ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド及びその誘導体）〕等が挙げられる。
- [0021] フェノール類としては、例えば1価のフェノール（フェノール、1-ヒド

ロキシナフタレン、アントロール及び1-ヒドロキシピレン等)及び多価フェノール〔フロログルシン、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシナフタレン、1, 4, 5, 8-テトラヒドロキシアントラセン、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物(ノボラック)及び米国特許3 2 6 5 6 4 1号明細書に記載のポリフェノール等〕等が挙げられる。

[0022] アミノ基含有化合物としては、炭素数1~20のモノハイドロカルビルアミン〔アルキルアミン(ブチルアミン等)、ベンジルアミン及びアニリン等〕、炭素数2~20の脂肪族ポリアミン(エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びジエチレントリアミン等)、炭素数6~20の脂環式ポリアミン(ジアミノシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジアミン及びイソホロンジアミン等)、炭素数2~20の芳香族ポリアミン(フェニレンジアミン、トリレンジアミン及びジフェニルメタンジアミン等)、炭素数2~20の複素環式ポリアミン(ピペラジン及びN-アミノエチルピペラジン等)、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等)、ジカルボン酸と過剰のポリアミンとの縮合により得られるポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ヒドラジン(ヒドラジン及びモノアルキルヒドラジン等)、ジヒドラジッド(コハク酸ジヒドラジッド及びテレフタル酸ジヒドラジッド等)、グアニジン(ブチルグアニジン及び1-シアノグアニジン等)及びジシアンジアミド等が挙げられる。

[0023] チオール基含有化合物としては、炭素数1~20の1価のチオール化合物(エチルチオール等のアルキルチオール、フェニルチオール及びベンジルチオール)及び多価のチオール化合物(エチレンジチオール及び1, 6-ヘキサンジチオール等)等が挙げられる。

[0024] 上記水酸基含有化合物に用いられるAOとしては、炭素数2~4のAO、例えば、エチレンオキサイド(以下、EOと略記)、1, 2-プロピレンオキサイド(以下、POと略記)、1, 3-プロピレンオキサイド、1, 2-

、1, 3-又は2, 3-ブチレンオキサイド及びテトラヒドロフラン（以下、THFと略記）等が挙げられる。これらの内、破断強度の観点からEO、PO及びTHFが好ましい。AOは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよく、AOを2種以上併用する場合の付加方法としては、ブロック付加であってもランダム付加であってもよく、これらの併用であってもよい。

[0025] AOの付加モル数は破断強度の観点から、8～100が好ましく、更に好ましくは10～80である。また、AO付加物の水酸基価は18～360 mg KOH/gであることが好ましい。本発明において、水酸基価はJIS K 1557-1に準拠して測定される。

[0026] 尚、活性水素含有化合物として、分子内に2種以上の活性水素含有官能基（水酸基、アミノ基及びチオール基等）を有する化合物も使用できる。

[0027] 強伸度向上剤（S）にX¹を導入するための活性水素含有化合物として、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から好ましいのは、水酸基含有化合物、アミノ基含有化合物及びこれらのAO付加物であり、更に好ましいのは、炭素数2～20の多価アルコール、炭素数2～20の多価アルコールにAOを付加したポリエーテルポリオール及び炭素数2～20の脂肪族ポリアミン、特に好ましいのは炭素数2～20の多価アルコール及び炭素数2～20の多価アルコールにAOを付加したポリエーテルポリオール、最も好ましいのは炭素数2～20の多価アルコールにAOを付加したポリエーテルポリオールである。

[0028] 活性水素含有化合物の価数mは、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、通常1～20であり、好ましくは1～8、更に好ましくは1～4、特に好ましくは2である。

[0029] 一般式（1）におけるcは、1～20でかつ $1 \leq c \leq m$ を満たす整数を表し、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、好ましくは1～8、更に好ましくは1～4、特に好ましくは2である。

[0030] 一般式（1）におけるX²は、1～20価の活性水素含有化合物から1個の活性水素を除いた残基を表し、複数のX²はそれぞれ同一でも異なっても

よい。

X^2 を構成するために用いられる活性水素含有化合物としては、上述の X^1 で示した活性水素含有化合物と同様の物が挙げられ、 X^2 と X^1 はそれぞれ同一でも異なってもよいが、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、 X^1 と少なくとも1つの X^2 とは異なる基であることが好ましい。

また、 X^2 の価数はポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、通常1～20であり、好ましくは1～8、更に好ましくは1～4、特に好ましくは1～2、最も好ましくは2である。

[0031] 尚、後述のYを構成するために用いる3価以上のポリカルボン酸に前記活性水素含有化合物を反応させることにより X^1 及び X^2 を強伸度向上剤(S)に導入することができるが、活性水素含有化合物が特に炭素数2～4のジオール又は繰り返し単位の炭素数が2～4のポリエーテルポリオールの場合、ポリカルボン酸のカルボキシル基に前記炭素数2～4のAOを付加することによっても同等の化合物を得ることができる。例えば、活性水素含有化合物がエチレングリコールの場合、ポリカルボン酸のカルボキシル基にEOを1モル反応させることにより、エチレングリコールから1個の活性水素を除いた残基を導入することができる。

[0032] 一般式(1)におけるYは、3価以上の芳香族ポリカルボン酸からすべてのカルボキシル基を除いた残基を表す。Yの芳香環は炭素原子から構成され、その炭素原子にはカルボキシル基以外の置換基及び／又はハロゲン原子が結合していてもよいが、少なくとも一つの炭素原子は置換基が結合しておらず水素原子と結合している必要がある。

[0033] カルボキシル基以外の置換基とは、アルキル基、ビニル基、アリル基、シクロアルキル基、アミノ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、チオール基、アリール基及びシアノ基等が挙げられる。

[0034] Yを構成するために用いられる3価以上の芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数9～30の芳香族ポリカルボン酸、例えばトリメリット酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、トリメシン酸、ヘミリット酸、1, 2, 4

一、1, 3, 6-又は2, 3, 6-ナフタレントリカルボン酸及び2, 3, 6-アントラセントリカルボン酸等のトリカルボン酸；ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、4, 4'-オキシビスフタル酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレントテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレントテトラカルボン酸及び4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビスフタル酸等のテトラカルボン酸；等が挙げられる。芳香族ポリカルボン酸は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

尚、強伸度向上剤（S）の製造に当たっては、これらのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキル（炭素数1～4）エステル（メチルエステル、エチルエステル及びイソプロピルエステル等）及び酸ハライド（酸のクロライド等）〕を用いることもできる。

[0035] これらの芳香族ポリカルボン酸の内、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から好ましいのは、2個のカルボキシル基が、芳香環を構成し置換基が結合していない炭素原子に隣接しかつ芳香環を形成する2個の炭素原子にそれぞれ結合した構造を有するものが好ましく、更に好ましいのは、前記カルボキシル基が結合した炭素原子に隣接する炭素原子の少なくとも一方に更に1個のカルボキシル基が結合した構造を有するものである。

[0036] ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、Yを構成するために用いる芳香族ポリカルボン酸として特に好ましいのは単環式化合物であり、最も好ましいのはトリメリット酸及びピロメリット酸である。

[0037] 一般式（1）におけるaは1以上の整数を表し、bは0以上の整数を表し、かつ、 $2 \leq a + b \leq d - 2$ を満たし、dは前記芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基を含む全ての置換基を水素原子に置換した場合の芳香環を構成

する炭素原子に結合した水素原子の数、即ち芳香環上で置換可能な部位の数を表す。例えば、芳香環が炭素原子6個から構成されるベンゼン環の場合、 d は6であり、 $a + b$ は2～4の値を取り得、芳香環が炭素原子10個から構成されるナフタレン環の場合、 d は8であり、 $a + b$ は2～6の値を取り得る。芳香環が単環の芳香環の場合、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、 $a + b$ は2又は3が好ましい。また、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、 b は a の $1/2$ 以下であることが好ましく、特に好ましいのは0である。

[0038] 本発明における強伸度向上剤(S)の水酸基価は、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、好ましくは0又は70～500mg KOH/g、(S)が水酸基を有する場合、更に好ましくは75～350mg KOH/gである。(S)が水酸基を有する場合、水酸基価が70mg KOH/g未満ではポリウレタン樹脂の破断強度が低下する傾向にあり、500mg KOH/gを超えるとポリウレタン樹脂の破断伸びが低下する傾向にある。

尚、強伸度向上剤(S)の水酸基価が0とは、一般式(1)における X^1 、 X^2 及び Y が全て水酸基を有しないことを意味する。

[0039] 強伸度向上剤(S)における Y の濃度は、強伸度向上剤(S)1g中の残基 Y のミリモル数を意味し、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、好ましくは1.0～3.5mmol/g、更に好ましくは1.1～3.4mmol/g、特に好ましくは1.2～3.3mmol/gである。 Y の濃度が1.0mmol/g未満ではポリウレタン樹脂の破断強度が低下する傾向にあり、3.5mmol/gを超えるとポリウレタン樹脂の破断伸びが低下する傾向にある。

[0040] 強伸度向上剤(S)のカルボニル基濃度は、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、好ましくは3.0～10.0mmol/g、更に好ましくは3.0～9.7mmol/g、特に好ましくは3.0～9.5mmol/gである。カルボニル基濃度が3.0mmol/g未満ではポリウレタン樹脂の破断強度が低下する傾向にあり、カルボニル基濃度が10.0

$m \text{ mol} / g$ を超えると破断伸びが低下する傾向にある。本発明におけるカルボニル基濃度におけるカルボニル基とは、一般式（１）におけるＹに結合するカルボニル基、即ちＹを導入するために用いられる３価以上の芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基並びにこれから誘導されるエステル基、チオエステル基及びアミド基等の官能基中のカルボニル基を意味する。

[0041] 強伸度向上剤（Ｓ）のモル平均官能基数は、ポリウレタン樹脂の機械強度の観点から、２～８が好ましく、更に好ましくは２～６、特に好ましくは２～４である。

本発明におけるモル平均官能基数は、組成物中の各成分の活性水素を有する官能基の数に各成分のモル数を乗じた値の総和を各成分のモル数の総和で除した値であり、各成分のモル数は各成分の重量を各成分の分子量で除した値である。計算に用いる分子量としては、低分子化合物の様に分子量に分布がない場合は化学式量を、分子量に分布がある場合は数平均分子量（以下、 M_n と略記）を用いる。本発明における強伸度向上剤（Ｓ）及びポリオールは、 M_n は、ＴＨＦを溶剤として用い、ポリオキシプロピレングリコールを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される。サンプル濃度は０．２５重量％、カラム固定相はＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ Ｈ２０００、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ Ｈ３０００、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ Ｈ４０００（いずれも東ソー株式会社製）を各１本連結したもの、カラム温度は４０℃とすればよい。

[0042] 少なくとも１つの活性水素を有する強伸度向上剤（Ｓ１）は、一般式（１）における X^1 、 X^2 及びＹの内の少なくとも１種が活性水素を有する化合物である。更に詳しくは、少なくとも、 X^1 の価数 m と c が $m > c$ を満たすか、Ｙがアミノ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアミノ基及びチオール基等の活性水素を有する置換基で置換されているか、 X^2 を構成する活性水素含有化合物が２価以上であるか、 b が１以上であることにより強伸度向上剤（Ｓ１）は少なくとも１つの活性水素を有する。

[0043] 本発明のポリオール組成物（Ａ）は、強伸度向上剤（Ｓ）と、水酸基価が

20～2000 mg KOH/g であり、モル平均官能基数が2～8である前記(S)以外のポリオール(a1)とを含有し、合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられる。

[0044] ポリオール組成物(A)が含有するポリオール(a1)としては、水酸基価が20～2000 mg KOH/g であり、モル平均官能基数が2～8である、前記炭素数2～20の多価アルコール、前記炭素数2～20の多価アルコールに前記炭素数2～4のAOを付加したポリエーテルポリオール、(S)以外のポリエステルポリオール及びその他のポリオール等が挙げられる。ポリオール(a1)は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0045] ポリオール(a1)としてのポリエーテルポリオールの内、破断強度の観点から好ましいのは、AOが、EO、PO、1,2-ブチレンオキサイド及び／又はTHFであるものである。

[0046] ポリエステルポリオールとしては、前記炭素数2～20の多価アルコール及び／又は前記ポリエーテルポリオールと2～4価の芳香族ポリカルボン酸及び／又は脂肪族ポリカルボン酸並びにこれらの無水物又は低級アルキル(アルキル基の炭素数が1～4)エステル等のエステル形成性誘導体との縮合反応物であって、上記強伸度向上剤(S)以外のもの；これらのAO付加物；ポリラクトンポリオール[例えば前記炭素数2～20の多価アルコールを開始剤としてラクトン(ε-カプロラクトン等)を開環重合させることにより得られるもの]；並びにポリカーボネートポリオール(例えば前記炭素数2～20の多価アルコールとアルキレンカーボネートとの反応物)；等が挙げられる。

[0047] 2～4価の芳香族ポリカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテ

ルジカルボン酸及び4, 4'-ビナフチルジカルボン酸等の炭素数8～30の芳香族ジカルボン酸並びに上記3価又は4価の芳香族ポリカルボン酸等が挙げられる。

[0048] 2～4価の脂肪族ポリカルボン酸としては、例えばシュウ酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリカルバリル酸及びヘキサントリカルボン酸等の炭素数2～30の脂肪族ポリカルボン酸等が挙げられる。

[0049] その他のポリオールとしては、単環多価フェノール（ピロガロール、ハイドロキノン及びフロログルシン等）又はビスフェノール（ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等）の水酸基にAOが水酸基1個当たり1モル付加したポリオール、シリコーンポリオール、重合体ポリオール、ポリジエンポリオール（ポリブタジエンポリオール等）、ポリジエンポリオールの水添物、アクリル系ポリオール、天然油系ポリオール（ヒマシ油等）及び天然油系ポリオールの変性物等が挙げられる。

[0050] ポリオール（a1）の水酸基価は、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、通常20～2000mg KOH/gであり、好ましくは25～1900mg KOH/gである。水酸基価が20mg KOH/g未満ではポリウレタン樹脂の破断強度が低下し、2000mg KOH/gを超えるとポリウレタン樹脂の破断伸びが悪化する。

[0051] ポリオール（a1）のモル平均官能基数は、ポリウレタン樹脂の破断伸びの観点から、2～8が好ましく、更に好ましくは2～6、特に好ましくは2～4、最も好ましくは2である。

[0052] 強伸度向上剤（S）の含有量は、ポリオール組成物（A）の重量を基準として、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、好ましくは0.01～10重量%、更に好ましくは0.015～8重量%、特に好ましくは0.02～6重量%、とりわけ好ましくは0.025～3重量%、最も好ましくは0.03～1.5重量%である。

[0053] ポリオール（a 1）の含有量は、ポリオール組成物（A）の重量を基準としてポリウレタン樹脂の破断伸びの観点から、90～99.99重量%が好ましく、更に好ましくは92～99.985重量%、特に好ましくは94～99.98重量%である。

[0054] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂は、前記ポリオール組成物（A）を含有する活性水素成分（H）と有機ポリイソシアネート成分（I）とを反応させることにより得られ、（A）中の一般式（1）で表される強伸度向上剤（S）が少なくとも一つの活性水素を有する強伸度向上剤（S 1）であることにより、強伸度向上剤（S 1）がポリウレタン樹脂の分子骨格に組み込まれる。

[0055] 活性水素成分（H）は、ポリオール組成物（A）以外に、鎖伸長剤及び反応停止剤等を含有することができる。

[0056] 鎖伸長剤としては、水、炭素数2～10のジアミン類（例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、トルレンジアミン及びピペラジン）、ポリアルキレンポリアミン類（例えばジエチレントリアミン及びトリエチレントトラミン）、ヒドラジン又はその誘導体（例えばアジピン酸ジヒドラジド等の二塩基酸ジヒドラジド）並びに炭素数2～10のアミノアルコール類（例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール及びトリエタノールアミン等）等が挙げられる。鎖伸長剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

尚、上記ポリオール（a 1）における炭素数2～20の多価アルコール等も鎖伸長剤として機能する。

[0057] 反応停止剤としては、炭素数1～8のモノアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、セロソルブ類及びカルビトール類等）及び炭素数1～10のモノアミン類（モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノオクチルアミン等のモノ又はジアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノール

ルアミン等のモノ又はジアルカノールアミン等)等が挙げられる。反応停止剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0058] 有機ポリイソシアネート成分(1)としては、一般にポリウレタン樹脂の製造に使用される有機ポリイソシアネートはすべて使用でき、例えば芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基含有変性物等)等が挙げられる。有機ポリイソシアネート成分(1)は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0059] 芳香族ポリイソシアネートとしては、炭素数(NCO基中の炭素を除く;以下の有機ポリイソシアネートも同様)が6~16の芳香族ジイソシアネート、炭素数6~20の芳香族トリイソシアネート及びこれらのイソシアネートの粗製物等が挙げられる。具体例としては、1,3-又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート(粗製MDI)、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート及びトリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート等が挙げられる。

[0060] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数6~10の脂肪族ジイソシアネート(1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びリジンジイソシアネート等)等が挙げられる。

[0061] 脂環式ポリイソシアネートとしては、炭素数6~16の脂環式ジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネート等)等が挙げられる。

[0062] 芳香脂肪族イソシアネートとしては、炭素数8~12の芳香脂肪族ジイソ

シアネート（キシリレンジイソシアネート及び α 、 α' 、 α' ーテトラメチルキシリレンジイソシアネート等）等が挙げられる。

変性ポリイソシアネートの具体例としては、カルボジイミド変性MDI等が挙げられる。

[0063] これらの中で破断強度の観点から好ましいのは、芳香族ポリイソシアネートであり、更に好ましいのは、TDI、粗製TDI、MDI、粗製MDI及びこれらのイソシアネートの変性物であり、特に好ましいのは、MDI、粗製MDI及びこれらの変性物の合計含有量が10重量%以上（特に15～80重量%）で、TDI、粗製TDI及びこれらの変成物（特にTDI）の含有量が90重量%以下（特に20～85重量%）のものである。イソシアネート成分（I）全体としてのイソシアネート基含有量（NCO%）は25～45重量%が好ましい。

[0064] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂は、必要により有機溶剤に溶解して用いることができ、また添加剤を添加して使用することができる。

[0065] 有機溶剤としては活性水素基を含まない溶剤が挙げられる。具体例としては、アミド系溶剤（N，Nージメチルホルムアミド、N，Nージメチルアセトアミド及びNーメチルピロリドン等）、スルホキシド系溶剤（ジメチルスルホキシド等）、ケトン系溶剤（メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等）、エーテル系溶剤（ジオキサン及びTHF等）、エステル系溶剤（酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸ブチル等）、芳香族系溶剤（トルエン及びキシレン等）等が挙げられる。有機溶剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0066] 添加剤としては、可塑剤（フタル酸エステル及びアジピン酸エステル等）、フィラー（炭酸カルシウム等）、着色剤（染料及び顔料）、難燃剤（リン酸エステル及びハロゲン化リン酸エステル等）、老化防止剤（トリアゾール及びベンゾフェノン等）及び酸化防止剤（ヒンダードフェノール及びヒンダードアミン等）等の公知の補助成分が挙げられる。

[0067] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂の製造に際してのイソシアネート指

数（インデックス） $\left[\left(\text{NCO基の当量} / \text{活性水素原子含有基の当量} \right) \times 100 \right]$ は、ポリウレタン樹脂の破断強度及び破断伸びの観点から、70～135が好ましく、更に好ましくは75～130、特に好ましくは80～125である。

[0068] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂における構成単位としてのポリオール組成物（A）の含有量は、破断強度及び破断伸びの観点から、強伸度向上剤（S1）の含有量がポリウレタン樹脂の重量を基準として0.005～7重量%となる量であることが好ましく、更に好ましくは0.007～5.5重量%となる量、特に好ましくは0.01～4重量%となる量である。

[0069] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂の製造方法は特に限定されず、公知の方法等で製造できる。例えば、活性水素成分（H）、有機ポリイソシアネート成分（I）、有機溶剤及び必要により添加剤を一括して仕込んで反応させてもよいし、活性水素成分（H）と有機ポリイソシアネート成分（I）とを反応させてイソシアネート基末端のプレポリマーを得た後、鎖伸長剤により伸長反応を行ってもよい。更に、反応装置としてニーダー等を用いることにより、上記反応を無溶剤下で行うこともできる。

[0070] 本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂と一般式（1）で表される強伸度向上剤（S）を含有する。本発明のポリウレタン樹脂組成物に用いられるポリウレタン樹脂は特に限定されず、その分子の構成成分として強伸度向上剤（S1）を有していてもよいし有していなくてもよく、例えば前記ポリオール（a1）並びに必要により前記鎖伸長剤、反応停止剤及び強伸度向上剤（S1）を含有する活性水素成分（H2）と前記有機ポリイソシアネート成分（I）とを反応させて得られる。

[0071] 強伸度向上剤（S）をポリウレタン樹脂に添加して使用する場合、その添加量は破断強度及び破断伸びの観点からポリウレタン樹脂の重量を基準として、好ましくは0.005～7重量%、更に好ましくは0.007～5.5重量%、特に好ましくは0.01～4重量%である。

[0072] ポリウレタン樹脂組成物を製造する際のポリウレタン樹脂への強伸度向上

剤（S）の添加時期は特に限定されず、ポリウレタン樹脂を製造後、強伸度向上剤（S）と混合してもよいし、強伸度向上剤（S）が活性水素を有しない強伸度向上剤（S2）の場合は、（S2）の存在下でポリウレタン樹脂を製造してもよい。本発明のポリオール組成物（A）における強伸度向上剤（S）が（S2）である場合、このポリオール組成物（A）を用いてポリウレタン樹脂を製造することは、（S2）の存在下でポリウレタン樹脂を製造することを意味する。

[0073] 本発明のポリウレタン樹脂組成物は、更に前記有機溶剤及び前記添加剤を含有することができる。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下において部は重量部を表す。

[0075] 実施例1 [強伸度向上剤（S1-1）の製造]

攪拌装置、温度制御装置付きのステンレス製オートクレーブに、プロピレングリコールのPO/EOブロック付加物（三洋化成工業株式会社製「サンニックスPL-910」；Mn900、水酸基価124.7）900.0部、無水トリメリット酸384.0部及びアルカリ触媒（N-エチルモルホリン）2.0部を仕込み、窒素雰囲気下、0.20MPa、130±10℃で5時間反応させ酸無水物基部分のハーフエステル化を行い、プロピレングリコールのPO/EOブロック付加物1モルに無水トリメリット酸が2モル反応したエステル化合物を得た。続いてEO198.0部を100±10℃で、圧力が0.50MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、100±10℃で1時間熟成して、前記エステル化合物のカルボキシル基にEOを付加させた強伸度向上剤（S1-1）を得た。

[0076] 実施例2 [強伸度向上剤（S1-2）の製造]

プロピレングリコールPO/EOブロック付加物900.0部をポリテトラメチレンエーテルグリコール（三菱化学株式会社製「PTMG1000」；Mn1000、水酸基価112.2）1000.0部に変更する以外は実

施例 1 と同様にして強伸度向上剤 (S 1 - 2) を得た。

[0077] 実施例 3 [強伸度向上剤 (S 1 - 3) の製造]

プロピレングリコールの PO/E O ブロック付加物 9 0 0 . 0 部をポリオキシプロピレントリオール (三洋化成工業株式会社製「サンニックス G P - 1 5 0 0」; M_n 1 5 0 0、水酸基価 1 1 2 . 2) 1 5 0 0 . 0 部に、無水トリメリット酸の仕込量を 5 7 6 . 0 部に、E O の仕込み量を 2 9 7 . 0 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして強伸度向上剤 (S 1 - 3) を得た。

[0078] 実施例 4 [強伸度向上剤 (S 1 - 4) の製造]

プロピレングリコールの PO/E O ブロック付加物 9 0 0 . 0 部をポリプロピレングリコール (三洋化成工業株式会社製「サンニックス P P - 1 0 0 0」; M_n 1 0 0 0、水酸基価 1 1 2 . 2) 1 0 0 0 . 0 部に、E O の仕込み量を 1 0 1 . 2 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして強伸度向上剤 (S 1 - 4) を得た。

[0079] 実施例 5 [強伸度向上剤 (S 1 - 5) の製造]

攪拌装置、温度制御装置付きのステンレス製オートクレーブに、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 3 2 4 . 0 部、無水ピロメリット酸 2 1 8 . 0 部、溶媒としてのジメチルホルムアミド 5 4 2 . 0 部、及びアルカリ触媒 (N - エチルモルホリン) 2 . 0 部を仕込み、窒素雰囲気下、0 . 2 0 M P a、 $25 \pm 10^\circ\text{C}$ で 5 時間反応させ酸無水物基部分のハーフエステル化を行い無水ピロメリット酸 1 モルにジエチレングリコールモノブチルエーテルが 2 モル反応したエステル化合物を得た。続いて E O 1 9 8 . 0 部を $50 \pm 10^\circ\text{C}$ で、圧力が 0 . 5 0 M P a 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $50 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間熟成し、ジメチルホルムアミドを、 $100^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ で、圧力が - 0 . 1 M P a となるように制御しながら 5 時間かけて除去して、前記エステル化合物のカルボキシル基に E O を付加させた強伸度向上剤 (S 1 - 5) を得た。

[0080] 実施例 6 [強伸度向上剤 (S 1 - 6) の製造]

攪拌装置、温度制御装置付きのステンレス製オートクレーブに、エチレン

ジアミン 60.0 部、無水トリメリット酸 384.0 部、アルカリ触媒（N-エチルモルホリン）1.0 部及び溶媒としての THF 219 部を仕込み、窒素雰囲気下、 $80 \pm 10^\circ\text{C}$ で 2 時間反応させ酸無水物基部分のハーフアミド化を行い、エチレンジアミン 1 モルに無水トリメリット酸が 2 モル反応したアミド化合物を得た。続いて EO 198.0 部を $80 \pm 10^\circ\text{C}$ で、圧力が 0.50 MPa 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $80 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間熟成し、 $80 \pm 10^\circ\text{C}$ 、10 kPa で溶媒を留去することにより、前記アミド化合物のカルボキシル基に EO を付加させた強伸度向上剤（S1-6）を得た。

[0081] 実施例 7 [強伸度向上剤（S2-1）の製造]

攪拌装置、温度制御装置付きのステンレス製オートクレーブに、プロピレングリコールの PO/EO ブロック付加物（三洋化成工業株式会社製「サンニックス PL-910」；Mn 900、水酸基価 124.7）900.0 部、無水トリメリット酸 384.0 部、アルカリ触媒（N-エチルモルホリン）1.0 部及びトルエン 460 部を仕込み、窒素雰囲気下、0.20 MPa、 $130 \pm 10^\circ\text{C}$ で 5 時間反応させ酸無水物基部分のハーフエステル化を行い、プロピレングリコールの PO/EO ブロック付加物 1 モルに無水トリメリット酸が 2 モル反応したエステル化合物を得た。続いてベンジルアルコール 432.0 部を加え、 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 、0.06 MPa 以下となるように制御し、揮発するトルエンと水を冷却器で凝縮させ、トラップで分離したトルエンを反応容器に連続的に戻しながら 6 時間反応させた。反応後、 $80 \pm 10^\circ\text{C}$ 、10 kPa で溶媒を留去することにより、前記エステル化合物のカルボキシル基をベンジルオキシカルボニル基とした強伸度向上剤（S2-1）を得た。

[0082] 実施例 8 [強伸度向上剤（S2-2）の製造]

ベンジルアルコール 432.0 部を、ベンジルアミン 428.0 部に変更する以外は実施例 7 と同様にして強伸度向上剤（S2-2）を得た。

[0083] 実施例 9 [強伸度向上剤（S2-3）の製造]

ベンジルアルコール 432.0 部を、ベンジルチオール 496.0 部に変更する以外は実施例 7 と同様にして強伸度向上剤 (S2-3) を得た。

[0084] 実施例 10 [強伸度向上剤 (S2-4) の製造]

攪拌装置、温度制御装置付きのステンレス製オートクレーブに、エチレンジアミン 60.0 部、無水トリメリット酸 384 部、アルカリ触媒 (N-エチルモルホリン) 1.0 部及び溶媒としてのトルエン 460 部を仕込み、窒素雰囲気下、 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で 2 時間反応させ酸無水物基部分のハーフアミド化を行い、エチレンジアミン 1 モルに無水トリメリット酸が 2 モル反応したアミド化合物を得た。続いてベンジルアルコール 432.0 部を加え、 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、0.06 MPa 以下となるように制御し、揮発するトルエンと水を冷却器で凝縮させ、トラップで分離したトルエンを反応容器に連続的に戻しながら 6 時間反応させた。反応後、 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10 kPa で溶媒を留去することにより、前記アミド化合物のカルボキシル基をベンジルオキシカルボニル基とした強伸度向上剤 (S2-4) を得た。

[0085] 比較例 1 [比較用の強伸度向上剤 (S1'-1) の製造]

プロピレングリコールの PO/EO ブロック付加物 900.0 部をポリオキシプロピレントリオール (三洋化成工業株式会社製「サンニックス G P-3000」; Mn 3200、水酸基価 52.6) 3200.0 部に、無水トリメリット酸 384.0 部を無水フタル酸 444 部に、EO の仕込み量を 149.0 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして比較用の強伸度向上剤 (S1'-2) を得た。

[0086] 比較例 2 [比較用の強伸度向上剤 (S1'-2) の製造]

無水トリメリット酸 384.0 部を無水フタル酸 296 部に、EO の仕込み量を 99.0 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして比較用の強伸度向上剤 (S1'-2) を得た。

[0087] 実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 2 で得られた化合物の分析結果を表 1 に示す。

[0088]

[表1]

	強伸度向上剤(S)	水酸基価 (mgKOH/g)	Yの濃度 (mmol/g)	カルボニル基濃度 (mmol/g)	モル平均 官能基数	Mn	一般式(1)における		
							a	b	c
実施例1	(S1-1)	151.4	1.4	4.1	4	1482	2	0	2
実施例2	(S1-2)	141.8	1.3	3.8	4	1582	2	0	2
実施例3	(S1-3)	141.8	1.3	3.8	6	2373	2	0	3
実施例4	(S1-4)	80.4	1.4	2.9	4	1395	1	1	2
実施例5	(S1-5)	148.8	1.3	4.0	2	1508	3	0	1
実施例6	(S1-6)	349.5	3.1	9.3	4	642	2	0	2
実施例7	(S2-1)	0.0	1.2	3.5	0	1716	2	0	2
実施例8	(S2-2)	0.0	1.2	3.5	0	1712	2	0	2
実施例9	(S2-3)	0.0	1.1	3.4	0	1780	2	0	2
実施例10	(S2-4)	0.0	2.3	6.8	0	876	2	0	2
比較例1	(S1'-1)	46.9	0.8	1.7	3	3593	1	0	3
比較例2	(S1'-2)	86.6	1.5	3.1	2	1295	1	0	2

[0089] <実施例1 1 ~ 2 6 及び比較例3 ~ 7>

表2-1 及び表2-2 に示す配合処方に従って、強伸度向上剤(S) とポ

リオール（a 1）を容器に仕込み、60℃で15分攪拌して、本発明のポリオール組成物（A-1）～（A-16）及び比較用のポリオール組成物（A'-1）～（A'-5）を得た。強伸度向上剤（S）とポリオール（a 1）の分析値を表2-1及び表2-2に示す。

[0090] 尚、表2-1及び表2-2中のPP-2000、PTMG2000及びP-2010の組成は以下の通りである。

- ・PP-2000：プロピレングリコールにPOを付加させて得られたモル平均官能基数2.0、水酸基価56.1のポリオキシプロピレンポリオール（三洋化成工業株式会社製「サンニックスPP-2000」）

- ・PTMG2000：ポリテトラメチレンエーテルグリコール、モル平均官能基数2.0、水酸基価56.1（三菱化学株式会社製「PTMG2000」）

- ・P-2010：ポリエステルポリオール、モル平均官能基数2.0、水酸基価56.1（株式会社クラレ製「クラレポリオールP-2010」）

[0091]

[表2-1]

[illegible]

[0092] [表2-2]

[illegible]

[0093] <実施例 27～42 及び比較例 8～12>

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、表 3-1 及び表 3-2 に示す部数の活性水素成分 (H) の内のポリオール組成物 (A)、有機ポリイソシアネート成分 (I) 及び有機溶剤を仕込み、乾燥窒素雰囲気下、70℃で12時間反応後、反応停止剤を仕込んで1時間末端停止反応を行うことにより本発明のポリウレタン樹脂 (P-1)～(P-11) の溶液、ポリウレタン樹脂組成物 (W-1)～(W-5) 及び比較用のポリウレタン樹脂 (P'-1)～(P'-5) の溶液を得た。

[0094]

[表3-1]

		実施例											
ポリウレタン樹脂又は組成物の記号		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	
各成分の 仕込量 (部)	ポリオール組 成物(A)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	
		21.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			—	21.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	21.89	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	21.89	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	21.89	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	21.89	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	21.89	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	21.89	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	21.89	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	21.89	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21.89
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—											

[0095] [表3-2]

			実施例					比較例				
			38	39	40	41	42	8	9	10	11	12
ポリウレタン樹脂又は組成物の記号			W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	P'-1	P'-2	P'-3	P'-4	P'-5
各成分の 仕込量 (部)	活性水素 成分(H)	ポリオール組 成分(A)	(A-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-12)	21.89	—	—	—	—	—	—	—	—
			(A-13)	—	21.89	—	—	—	—	—	—	—
			(A-14)	—	—	21.89	—	—	—	—	—	—
			(A-15)	—	—	—	21.89	—	—	—	—	—
	(A-16)	—	—	—	—	21.89	—	—	—	—		
	有機ホリイソシアネ- ト成分(I)	(A-1) (比較用)	—	—	—	—	—	21.88	—	—	—	—
		(A-2) (比較用)	—	—	—	—	—	—	21.88	—	—	—
		(A-3) (比較用)	—	—	—	—	—	—	—	21.88	—	—
		(A-4) (比較用)	—	—	—	—	—	—	—	—	21.88	—
(A-5) (比較用)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	21.89	
有機溶剤	反応停止剤	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネ- ート	8.11	8.11	8.11	8.11	8.11	8.11	8.11	8.11	8.11	8.11	
	ジメチルフォルムアミド	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	
	ポリオール組成物(A)中の強伸度向上剤(S)の含有量(重 量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	5.14	0.00	0.00	0.00	0.00	
	ポリウレタ樹脂の重量に対する強伸度向上剤(S)の重量の割 合(重量%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	3.80	0.00	0.00	0.00	0.00	
分析値	破断伸び(%)	破断強度(kgf/cm ²)	580	570	570	590	620	800	450	500	500	750
			520	530	520	530	490	220	600	650	400	230

[0096] <実施例4 3 ~ 4 4 及び比較例1 3>

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、表 4 に示す部数の活性水素成分（H 2）の内のポリオール（a 1）、鎖伸長剤、有機ポリイソシアネート成分（I）及び有機溶剤を仕込み、乾燥窒素雰囲気下、70℃で10時間反応後、反応停止剤を仕込んで1時間末端停止反応を行った。その後、表 4 に示す添加剤としての強伸度向上剤（S）を添加して、ポリウレタン樹脂組成物（W-6）～（W-7）及び比較用のポリウレタン樹脂組成物（W'-1）を得た。

[0097]

[表4]

ポリウレタン樹脂組成物の記号			実施例43	実施例44	比較例13
ポリウレタン樹脂組成物の記号	ポリオール (a1)	PP-2000	W-6	W-7	W'-1
	鎖伸長剤	エチレングリコール	20.47	20.47	20.47
	反応停止剤	n-ブタノール	1.31	1.31	1.31
有機ポリイソシアネート成分 (I) (部)		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	0.50	0.50	0.50
有機溶剤 (部)		ジメチルフォルムアミド	8.06	8.06	8.06
添加剤としての強伸度向上剤 (S) (部)		強伸度向上剤 (S1-1)	69.64	69.64	69.64
		強伸度向上剤 (S2-1)	0.015	-	-
		比較用の強伸度向上剤 (S1'-1)	-	0.015	-
分析値	ポリウレタン樹脂の重量に対する強伸度向上剤 (S) の重量の割合 (重量%)		-	-	0.015
測定値	破断伸び (%)		0.05	0.05	0.05
	破断強度 (kgf/cm ²)		750	760	820
			500	510	190

[0098] 上記で得られたポリウレタン樹脂の溶液及びポリウレタン樹脂組成物を、乾燥後の膜厚が200 μm になるようにガラス板上に流延し、60℃で3時間循環風乾燥し、更に60℃、ゲージ圧約-0.1 MPaで3時間減圧乾燥後、25℃、湿度50%の恒温恒湿器内で一昼夜静置して樹脂の破断強度及び破断伸びをJIS K 7311に準拠して測定した。測定結果を、ポリオ

ール組成物（A）中の強伸度向上剤（S）の含有量及びポリウレタン樹脂の重量に対する強伸度向上剤（S）の重量〔比較用の強伸度向上剤（S'）の重量は除く〕の割合（重量％）と共に表3－1、表3－2及び表4に示す。

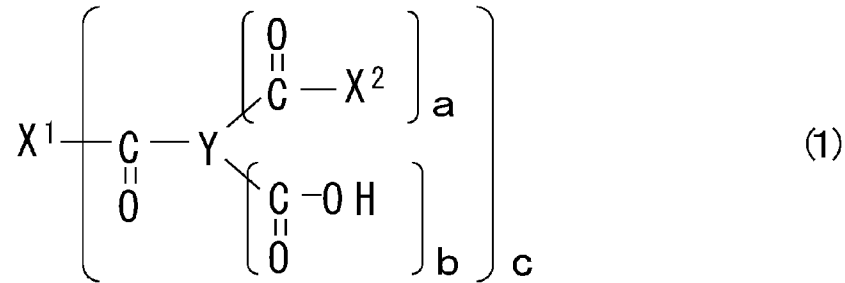
産業上の利用可能性

[0099] 本発明の強伸度向上剤（S）を用いたポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂組成物は、従来のものに比べて、強伸度（破断強度及び破断伸び）に優れている。従って、鞆や靴の製造に使用される合成皮革用として特に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられる強伸度向上剤（Ｓ）。

[化1]



[一般式（１）中、 X^1 は m 価の活性水素含有化合物から c 個の活性水素を除いた残基を表し； c は $1 \leq c \leq m$ を満たす整数を表し； m は $1 \sim 20$ の整数を表し； X^2 は活性水素含有化合物から 1 個の活性水素を除いた残基を表し、複数の X^2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 X^2 と X^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく； Y は 3 価以上の芳香族ポリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いた残基を表し、 Y の芳香環は炭素原子から構成され、その炭素原子にはカルボキシル基以外の置換基及び／又はハロゲン原子が結合していてもよいが少なくとも一つの炭素原子は置換基が結合しておらず； a は 1 以上の整数を表し、 b は 0 以上の整数を表し、かつ、 $2 \leq a + b \leq d - 2$ を満たし； d は前記芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基を含む全ての置換基を水素原子に置換した場合の芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子の数、即ち芳香環上で置換可能な部位の数を表す。]

[請求項2] 前記 3 価以上の芳香族ポリカルボン酸が、前記芳香環を構成し置換基が結合していない炭素原子に隣接する 2 個の炭素原子にカルボキシル基が結合した構造を有する請求項 1 記載の強伸度向上剤。

[請求項3] 前記カルボキシル基が結合した炭素原子に隣接する炭素原子の少なくとも一方に更にカルボキシル基が結合した構造を有する請求項 2 記

載の強伸度向上剤。

[請求項4] 前記3価以上の芳香族ポリカルボン酸が、トリメリット酸及び／又はピロメリット酸である請求項1記載の強伸度向上剤。

[請求項5] 前記一般式(1)におけるcが2である請求項1～4のいずれか記載の強伸度向上剤。

[請求項6] 水酸基価が0又は70～500mg KOH/gである請求項1～5のいずれか記載の強伸度向上剤。

[請求項7] 前記強伸度向上剤(S)におけるYの濃度が、1.0～3.5mmol/gである請求項1～6のいずれか記載の強伸度向上剤。

[請求項8] 前記強伸度向上剤(S)のカルボニル基濃度が、2.0～10.0mmol/gである請求項1～7のいずれか記載の強伸度向上剤。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか記載の強伸度向上剤(S)と、水酸基価が20～2000mg KOH/gであり、モル平均官能基数が2～8である前記強伸度向上剤(S)以外のポリオール(a1)とを含有することを特徴とする合成皮革用ポリウレタン樹脂に用いられるポリオール組成物(A)。

[請求項10] 前記強伸度向上剤(S)の含有量が、前記ポリオール組成物(A)の重量を基準として0.01～10重量%である請求項9記載のポリオール組成物。

[請求項11] 前記ポリオール(a1)が、炭素数2～20の多価アルコール、単環多価フェノール又はビスフェノールの水酸基に炭素数2～4のアルキレンオキサイドが水酸基1個当たり1モル付加したポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、シリコンポリオール、重合体ポリオール、ポリジエンポリオール、ポリジエンポリオールの水添物、アクリル系ポリオール、天然油系ポリオール及び天然油系ポリオールの変性物からなる群から選ばれる少なくとも1種類のポリオールである請求項9又は10記載のポリオール組成物。

[請求項12] 前記ポリオール(a1)のモル平均官能基数が2である請求項9～

1 1 のいずれか記載のポリオール組成物。

[請求項13] 請求項 9 ～ 1 2 のいずれか記載のポリオール組成物を含有する活性水素成分（H）と有機ポリイソシアネート成分（I）とを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、前記ポリオール組成物中の前記一般式（1）で表される強伸度向上剤（S）が少なくとも一つの活性水素を有する強伸度向上剤（S 1）である合成皮革用ポリウレタン樹脂。

[請求項14] 請求項 1 ～ 8 のいずれか記載の強伸度向上剤（S）とポリウレタン樹脂とを含有する合成皮革用ポリウレタン樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/00(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, D06N3/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/00-18/87, C08L75/00-75/16, D06N3/14

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2011/105028 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims (Family: none)	1-14
A	JP 51-31747 A (Toray Industries, Inc.), 18 March 1976 (18.03.1976), example 2 (Family: none)	1-14
A	JP 7-165860 A (BASF AG.), 27 June 1995 (27.06.1995), claims; paragraphs [0015], [0037] & US 5342915 A & EP 546375 A2	1-14

☐ 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
10 July, 2012 (10.07.12)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/00(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, D06N3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08L75/00-75/16, D06N3/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P A	WO 2011/105028 A1 (三洋化成工業株式会社) 2011.09.01, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 51-31747 A (東レ株式会社) 1976.03.18, [実施例2] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 7-165860 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1995.06.27, 特許請求の範囲, [0015], [0037] & US 5342915 A & EP 546375 A2	1-14

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
「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

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7