

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158868 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/66 (2006.01) *F16C 13/00* (2006.01)
B02B 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059950
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016)
- (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 2015-072262 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: バンドー化学株式会社(BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 阿部 勇喜(ABE, Yuki); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 岩崎 成彰(IWASAKI, Nariaki); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 堀内 三生(HORIUCHI, Mitsuo); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所(SUNCREST PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区栄町通四丁目 1 番 1 1 号 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOSETTING URETHANE COMPOSITION, CURED ARTICLE, AND HUSKING ROLL

(54) 発明の名称: 熱硬化性ウレタン組成物、硬化物、及び、糊摺りロール

(57) Abstract: The present invention provides a thermosetting urethane composition for obtaining a cured material having exceptional friction resistance. This thermosetting urethane composition contains a polyol component, an isocyanate component and crosslinking agents, wherein the polyol component is a polyester polyol, the crosslinking agents are 1,4-BD, BHEB and TMP, and the mixing ratio (mol%) of the 1,4-BD, the BHEB and the TMP (1,4-BD:BHEB:TMP) is 5-30:55-85:5-30.

(57) 要約: 本発明は、耐摩耗性に格別優れた硬化物を得るための熱硬化性ウレタン組成物を提供するものであり、本発明の熱硬化性ウレタン組成物は、ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤を含有する熱硬化性ウレタン組成物であって、前記ポリオール成分は、ポリエステルポリオールであり、前記架橋剤は、1, 4-BD、BHEB 及び TMP であり、前記 1, 4-BD、前記 BHEB 及び前記 TMP の配合比率 (mol%) は、1, 4-BD : BHEB : TMP = 5 ~ 30 : 55 ~ 85 : 5 ~ 30 である。



WO 2016/158868 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性ウレタン組成物、硬化物、及び、籾摺りロール

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性ウレタン組成物、この熱硬化性ウレタン組成物の硬化物、及び、この硬化物からなるゴム層を備えた籾摺りロールに関する。

背景技術

[0002] 農業用脱穀機には籾摺りロールが取り付けられている。この籾摺りロールは、2個の籾摺りロールを一对とし、籾摺りロール同士が所定の間隔を有するように配置して使用する。このように配置された一对の籾摺りロールは、各籾摺りロールを異なる周速度で回転させつつ、籾摺りロール同士の隙間に籾米（籾殻が付いた米）を投入することにより、籾殻を脱ぷし、籾殻と玄米とに分離することができる。

[0003] 籾摺りロールは、一般に、円筒状のしん材部と、その周囲に設けられたゴム層とを備える。籾摺りロールのゴム層は、籾殻の脱ぷに伴い徐々に摩耗していくこととなり、ゴム層の厚さが薄くなると籾摺りロールとしての性能を発揮することができなくなる。そのため、ゴム層の厚さが設定値に到達した場合には、籾摺りロールを交換する必要がある。

そこで、長期間に渡って籾摺りロールを交換することなく籾殻を脱ぷするために、耐久性（耐摩耗性）に優れたゴム層を備えた籾摺りロールが求められている。

[0004] 耐久性に優れた籾摺りロールとして、例えば、特許文献1、2には、ウレタン樹脂組成物を用いて作製されたゴム層を備えた籾摺りロールが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭51-107948号公報

特許文献2：特開昭5 1－7 4 8 6 5号公報

特許文献3：特開平8－2 3 1 6 6 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ゴム層がウレタン組成物を用いて形成された靱摺りロールは、N B R製やS B R製のゴム層を備えた靱摺りロールに比べると耐久性に優れる傾向にある。

しかしながら、その耐久性については更なる向上が望まれていた。

[0007] 一方、特許文献3には、耐摩耗性に優れた成形品を提供するための注型用ポリウレタン系エラストマー組成物として、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、短鎖ジオール及び触媒を含有する硬化剤を含む組成物が開示されている。また、この文献にはエラストマー組成物に含まれる上記短鎖ジオールとして、1，4－B D、又は、1，4－B DとB H E B等の他の短鎖ジオールとの混合物を用いることが好ましいことが開示されている。

しかしながら、靱摺りロールのゴム層の耐摩耗性としては、より優れた耐摩耗性が望まれていた。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記要望に応えるべく検討を行った結果、ポリエステルポリオールをポリオール成分とし、特定の3種類の架橋剤を特定の配合比率で含有する熱硬化性ウレタン組成物を用いることにより、耐摩耗性に格別優れた硬化物を提供することができることを見出し、本発明を完成した。

また、本発明者らは、このような熱硬化性ウレタン組成物の硬化物からなるゴム層を備えた靱摺りロールは、耐久性に極めて優れ、長期間に渡って使用することができることも合わせて見出した。

[0009] 本発明の熱硬化性ウレタン組成物は、ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤を含有する熱硬化性ウレタン組成物であって、上記ポリオール成分は、ポリエステルポリオールであり、上記架橋剤は、1，4－B D（1，4－ブタンジオール）、B H E B（1，4－ビス（ β －ヒドロキシエトキ

シ) ベンゼン) 及びTMP (トリメチロールプロパン) であり、上記1, 4-
BD、上記BHEB及び上記TMPの配合比率 (mol%) は、1, 4-
BD : BHEB : TMP = 5 ~ 30 : 55 ~ 85 : 5 ~ 30である、ことを
特徴とする。

[0010] 本発明の熱硬化性ウレタン組成物は、ポリエステルポリオールをポリオール成分とし、かつ、架橋剤として1, 4-BD、BHEB及びTMPの3種類の架橋剤を併用している。上記熱硬化性ウレタン組成物は、3種類の架橋剤を所定の配合比率で含有しているため、極めて耐摩耗性に優れる硬化物を提供することができる。

[0011] 上記熱硬化性ウレタン組成物は、上記BHEBの含有量が、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量1 gあたり、0.32 ~ 0.54 mmolであり、上記TMPの含有量が、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量1 gあたり、0.02 ~ 0.13 mmolである、ことが好ましい。

[0012] 上記熱硬化性ウレタン組成物において、上記熱硬化性ウレタン組成物中のブチレン基濃度は、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量1 gあたり、0.06 ~ 6.79 mmolであることが好ましい。

[0013] 上記ブチレン基濃度は、上記ポリエステルポリオールがブチレン基を含有するポリエステルポリオールである場合には、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量1 gあたり、1.52 ~ 6.79 mmolであることがより好ましい。

また、上記ブチレン基濃度は、上記ポリエステルポリオールが、ブチレン基を含有しないポリエステルポリオールである場合には、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量1 gあたり、0.06 ~ 0.13 mmolであることがより好ましい。

[0014] 本発明の硬化物は、本発明の熱硬化性ウレタン組成物を熱硬化させたものである。

そのため、上記硬化物は極めて耐摩耗性に優れる。

[0015] 本発明の靱摺りロールは、しん材部と、上記しん材部の外周面に積層されたゴム層とを備えた靱摺りロールであって、上記ゴム層が本発明の硬化物からなることを特徴とする。

本発明の靱摺りロールは、本発明の硬化物からなるゴム層を備えており、上記ゴム層は耐摩耗性に優れる。そのため、上記靱摺りロールは耐久性に格別優れ、長期間に渡って使用することができる。

発明の効果

[0016] 本発明の熱硬化性ウレタン組成物は、熱硬化させることにより、耐摩耗性に格別優れる硬化物となる。

本発明の硬化物は、耐摩耗性に格別優れる。

本発明の靱摺りロールは、耐久性に極めて優れ、長期間に渡って交換することなく使用することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] (a) は本発明の靱摺りロールの一例を模式的に示す斜視図であり、(b) は (a) に示した靱摺りロールの正面図であり、(c) は (a) の A-A 線断面図である。

[図2] 本発明の靱摺りロールの使用方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

まず、本発明の熱硬化性ウレタン組成物について説明する。

本発明の熱硬化性ウレタン組成物は、ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤を含有する熱硬化性ウレタン組成物である。

[0019] 上記ポリオール成分は、ポリエステルポリオールである。

ポリオール成分が極性の高いポリエステルポリオールであると、ポリエステルポリオール基により発現する高い分子間力により、耐摩耗性に優れた硬化物を得ることができる。

[0020] 上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、ジカルボン酸とグリコー

ルとを常法に従って反応させることにより得たもの等が挙げられる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸、それらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

これらのなかではアジピン酸が好ましく、グリコールや架橋剤として1,4-ブタンジオールを用いる場合にはアジピン酸が特に好ましい。アジピン酸のC原子配列は、1,4-ブタンジオールと同じ4連配列であるため、配向結晶性に優れ、結晶化構造を有することにより強固な分子間力を発現する。また、アジピン酸は安価であるため、経済的にも優れる。

上記ジカルボン酸は単独で用いても良いし、2種以上併用してもよい。

[0021] 上記グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリエチレングリコール等の脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、p-キシレンジオール等の芳香族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール等が挙げられる。

上記グリコールとしては、脂肪族グリコールが好ましく、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールが更に好ましい。これらは、JIS-A硬さが90°程度の硬化物（靱摺りロールのゴム層に適した硬度の硬化物）を形成するのに適しており、かつ、安価である。

ジカルボン酸及びグリコールの反応物であるポリエステルポリオールは、線状構造であるが、3価以上のエステル形成成分を用いた分枝状ポリエステルであってもよい。

上記グリコールは単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

[0022] 上記ポリエステルポリオールとしては、特に、ポリエチレンアジペート系ポリエステルポリオール、ポリブチレンアジペート系ポリエステルポリオール

ル、及び、ポリエチレンブチレンアジペート系ポリエステルポリオールが好ましい。JIS-A硬さが90°程度の硬化物を形成するのに適した分子構造を有しており、かつ、安価である。

[0023] 上記ポリオールは、数平均分子量が1000～3000であることが好ましい。このようなポリオールを用いることにより、硬化物を糊摺りロールのゴム層に適した硬化物とすることができる。

上記数平均分子量が1000未満では、硬化物にゴム弾性が発現しにくく、剛性が高いものとなることがある。一方、数平均分子量が3000を超えると、硬化物にゴム強度を付与しにくく、柔軟すぎる硬化物となることがある。

上記数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）測定によるポリスチレン換算の測定値である。

[0024] 上記イソシアネート成分は、ウレタン組成物に使用されるイソシアネートであれば特に限定されず、従来公知のイソシアネートを用いることができる。上記イソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート（PDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネートやポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（両者をともにMDIという）、4,4'-トリジンジイソシアネート（TODI）、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等の芳香族ジイソシアネート；シクロペンタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート（NBDI）等の脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。

上記イソシアネート成分としては、MDI又はTDIが好ましい。MDI

及びTDIは、本発明の要求特性を満足しつつ、安価に入手することができる。

上記イソシアネート成分は、TDIとMDIの併用等、複数のイソシアネートを併用してもよい。

[0025] 上記TDI（トリレンジイソシアネート）としては従来公知のTDIを用いることができる。上記TDIにおいて、2, 4-TDIと2, 6-TDIとの配合比（2, 4-TDI／2, 6-TDI）は特に限定されないが、65／35～80／20（重量比）が好ましい。上記TDIとしては、例えば、T-80（2, 4-TDI／2, 6-TDI＝80／20）、T-100（2, 4-TDI／2, 6-TDI＝100／0）、T-65（2, 4-TDI／2, 6-TDI＝65／35）等を用いることができる。

上記TDIとしては各種市販品を使用することもできる。

[0026] 上記MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート又はポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート）は特に限定されるものではなく、その分子量分布の広狭を問わず用いることができる。上記MDIとしては、例えば、ピュアMDI（4, 4'-MDI）、ポリメリックMDI等を用いることができる。

上記MDIとしては各種市販品を使用することもできる。

[0027] 上記熱硬化性ウレタン組成物におけるイソシアネート基含有率は、3.5～10.0重量％が好ましい。

上記イソシアネート基含有率が、3.5重量％未満では硬化物の耐摩耗性が低下してしまうことがある。一方、上記イソシアネート基含有率が10.0重量％を超えると、硬化物が硬度の高すぎるものになってしまうことがあり、硬度が高すぎると糸摺りロールのゴム層として適さないことがある。

上記イソシアネート基含有率（重量％）とは、熱硬化性ウレタン組成物に使用する架橋剤を除いた完全プレポリマー（全てのイソシアネート成分、全てのポリオール成分の合計量）中に含まれるイソシアネート基の重量割合をいう。

[0028] 上記架橋剤は、1, 4-BD、BHEB及びTMPである。

上記熱硬化性ウレタン組成物は、架橋剤として上記3種類の架橋剤を特定の配合比率で併用することが極めて重要である。上記3種類の架橋剤を併用することにより、特異的に耐摩耗性を向上させることができる。

そもそも当業者による熱硬化性ウレタン組成物に設計において、上記3種類の架橋剤を併用することは全く想定されていない。

その理由はいくつかあるが、例えば、熱硬化性ウレタン組成物の設計において重要視される硬化物の硬度の調整において、1, 4-BD及びBHEBは硬化物の硬度を上げる傾向にある硬化剤であり、TMPは硬化物の硬度を下げる傾向にある硬化剤である。そのため、通常、上記3種類の架橋剤を併用しようとする技術思想は存在しなかった。このことが理由の1つである。

また、1, 4-BDとBHEBとは、硬化物の硬度を調整する観点においては同じ傾向（硬化物の硬度を上げる）を示す硬化剤であり、そのため、敢えて併用しないのが通常である。このことも理由の1つである。

[0029] また、例えば、BHEBは融点が105℃と架橋剤の中では比較的高く、BHEBを含む熱硬化性ウレタン組成物を調製する場合には、配合材料を110℃程度にする必要がある。一方、1, 4-BDは架橋剤の中では比較的反応速度の速い架橋剤であり、110℃程度まで加熱すると反応速度が速くなりすぎて金型に注入することが困難になることも理由の1つである。これに対して、上記熱硬化性ウレタン組成物は、1, 4-BDの配合比率を架橋剤の合計量100mol中、30molまでとしており、これにより反応速度が速くなりすぎることを回避している。

このような従来の考え方に対して、本発明は、通常併用することのない架橋剤を敢えて併用することにより、特異的に耐摩耗性が向上するとの新たな知見を見出し、完成させた発明である。

[0030] 上記熱硬化性ウレタン組成物において、上記1, 4-BD、上記BHEB及び上記TMPの配合比率（3種類の架橋剤の合計量（100mol）中に含まれる各架橋剤のmol量）は、1, 4-BD : BHEB : TMP = 5 ~

30 : 55 ~ 85 : 5 ~ 30である。

3種類の架橋剤の合計量に対する1, 4-BDの配合比率が上記範囲を外れると、熱硬化性ウレタン組成物の硬化物の耐摩耗性を優れたものとする事ができない。

[0031] 3種類の架橋剤の合計量に対するBHEBの配合比率（mol%）が上記範囲を外れると、熱硬化性ウレタン組成物の硬化物の耐摩耗性を優れたものとする事ができない。

また、BHEBの配合比率（mol%）が85を超えると、熱硬化性ウレタン組成物の作業性が低下する。具体的には、硬化物を作製するために、熱硬化性ウレタン組成物を金型内に注入し、硬化させた後、脱型しようとする、脱型することができないことがある。

[0032] また、3種類の架橋剤の合計量に対するTMPの配合比率が上記範囲を外れる場合も、熱硬化性ウレタン組成物の硬化物の耐摩耗性を優れたものとする事ができない。

[0033] 上記熱硬化性ウレタン組成物において、上記BHEBの含有量（BHEB濃度）は、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量（以下、ウレタン重量ともいう）1gあたり、0.32~0.54mmolが好ましい。

上記BHEBの含有量が、ウレタン重量1gあたり0.32mmol未満では、硬化物の硬度が低くなる。そのため、糊摺りロールのゴム層を形成するための熱硬化性ウレタン組成物としては適さなくなることがある。

一方、上記BHEBの含有量が、ウレタン重量1gあたり0.54mmolを超えると、硬化物の耐摩耗性が低下し、更には、硬化物を製造する際の作業性が低下することもある。また、BHEBの含有量が多くなると、硬化物の硬度が高くなるため、上記含有量が0.54mmolを超えると、硬化物を糊摺りロールのゴム層として使用することが困難になる場合がある。

上記BHEBの含有量は、ウレタン重量1gあたり0.38~0.54mmolがより好ましい。

[0034] 上記熱硬化性ウレタン組成物において、上記TMPの含有量（TMP濃度）は、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量（ウレタン重量）1 gあたり、0.02～0.13 mmolが好ましい。

上記TMPの含有量がウレタン重量1 gあたり0.02 mmol未満では、熱硬化性ウレタン組成物を硬化させ、金型から脱型するまでに長時間を要し、硬化物を製造する際の作業性が低下することがある。

一方、上記TMPの含有量がウレタン重量1 gあたり0.13 mmolを超えると、硬化物の硬度を高くするのが困難となる。そのため、例えば、上記熱硬化性ウレタン組成物を用いて糊摺りロールのゴム層を形成する際に、十分な硬度を有するゴム層を形成することが難しい。

上記TMPの含有量は、ウレタン重量1 gあたり0.04～0.11 mmolがより好ましい。

[0035] 上記熱硬化性ウレタン組成物は、熱硬化性ウレタン組成物中のブチレン基濃度が、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量（ウレタン重量）1 gあたり、0.06～6.79 mmolであることが好ましい。

上記ブチレン基濃度が0.06 mmol以下では、高硬度の硬化物を得るのが困難になることがある。また、熱硬化性ウレタン組成物を硬化させ、金型から脱型するまでに長時間を要し、硬化物を製造する際の作業性が低下することがある。一方、上記ブチレン基濃度が6.79 mmolを超えると、硬化物の硬度が低くなりすぎて、糊摺りロールのゴム層として使用するのに適さなくなることがある。ここで、硬化物の硬度が低くなる理由は、架橋点以外のブチレン基濃度が増加する、すなわち架橋点間距離が増大するためと考えられる。

[0036] 上記熱硬化性ウレタン組成物において、上記ブチレン基濃度は、上記ポリエステルポリオールが、ブチレン基を含有しないポリエステルポリオールである場合には、上記ウレタン重量1 gあたり、0.06～0.13 mmol

であることがより好ましい。

この場合、上記ブチレン基の濃度は、架橋剤である 1, 4-BD の上記熱硬化性ウレタン組成物中の配合量に依存することになる。

即ち、上記熱硬化性ウレタン組成物に含まれる 3 種類の架橋剤に関しては、ウレタン重量 1 g あたりのブチレン基濃度が 0.06~0.13 mmol となるように、1, 4-BD を含有することが好ましい。

これに対して、1, 4-BD の含有量が、上記ブチレン基濃度が 0.06 mmol 未満となるような量であると、熱硬化性ウレタン組成物を硬化させ、金型から脱型するまでに長時間を要し、硬化物を製造する際の作業性が低下することがある。一方、1, 4-BD の含有量が、上記ブチレン基濃度が 0.13 mmol を超えるような量であると、熱硬化性ウレタン組成物の反応速度が速すぎて、熱硬化性ウレタン組成物を調製した後、金型に投入して硬化物を作製する際の作業性が低下してしまうことがある。また、ブチレン基濃度が高くなる（1, 4-BD の含有量が多くなる）に伴い、上記 BHEB の含有量及び／又は上記 TMP の含有量が減少することとなるが、上記 BHEB の含有量が減少すると、硬化物の硬度を高くすることが難しくなり、TMP の含有量が減少すると、硬化物の耐摩耗性が低下する傾向にある。

[0037] また、上記熱硬化性ウレタン組成物において、上記ポリエステルポリオールがブチレン基を含有するポリエステルポリオールである場合には、上記ブチレン基濃度は、上記ポリオール成分、上記イソシアネート成分及び上記架橋剤の合計重量 1 g あたり、1.52~6.79 mmol であることがより好ましい。

この場合、上記ブチレン基は、架橋剤の 1, 4-BD のみならず、ポリエステルポリオールにも由来することとなる。具体的には、上記ポリエステルポリオールの単量体成分である、ブタンジオール等のジオールや、アジピン酸等のジカルボン酸等に由来する。

この場合も、上述した理由で、架橋剤の 1, 4-BD に由来するブチレン基濃度の好ましい範囲は、上記ウレタン 1 g あたり、0.06~0.13 m

mmolである。

そのため、上記ポリエステルポリオールに由来するブチレン基濃度の好ましい範囲は、1.46～6.66mmolとなる。

[0038] 上記ブチレン基濃度は、熱硬化性ウレタン組成物に含有されるポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤の種類及び配合量が明らかである場合には、当業者であれば計算により算出することができる。

[0039] 一方、原材料が明らかでない、熱硬化性ウレタン組成物の硬化物から上記ブチレン基濃度を算出する場合には、例えば、下記の手法によりブチレン基濃度を測定すればよい。

(1) まず、下記(a)及び(b)の処理により、ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤のそれぞれの種類を明確にする。

(a) 上記硬化物をFT-IR法で分析する。

(b) 上記ポリウレタンを熱分解ガスクロマトグラフマス法(熱分解-GCMS)で分析する。

また、熱硬化性ウレタン組成物の硬化物の硬度と配合的知見から、ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤の配合比率を算出する。

[0040] (2) 次に、下記の手法により、ポリオール成分の分子量を同定する。

まず、熱硬化性ウレタン組成物の硬化物を細かく裁断した後、ピリジン分解処理を施す。

続いて、得られた分解物を蒸留し、ポリオール成分を分取する。

その後、得られたポリオール成分を液体クロマトグラフィー(LC)法で分析し、ポリスチレン換算にてポリオール成分の分子量を同定する。

(3) その後、上記(1)及び(2)で取得した情報に基づいて、上記ブチレン基濃度を算出する。

[0041] 上記熱硬化性ウレタン組成物は、上述した3種類の架橋剤以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の架橋剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

上記他の架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリ

コール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、4, 4'-
ーメチレンビス(2-クロロアニリン)、ヒドラジン、エチレンジアミン、
ジエチレントリアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-
ジアミノジシクロヘキシルメタン、N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)
アニリン、水等が挙げられる。

[0042] 上記熱硬化性ウレタン組成物は、シリコンオイルを含有していてもよい。
。

シリコンオイルを配合することにより、上記熱硬化性ウレタン組成物の
硬化物の耐摩耗性がより向上する。

また、シリコンオイルを含有する熱硬化性ウレタン組成物の硬化物から
なるゴム層を備えた糊摺りロールは、耐水性を向上させることもできる。こ
れは、ゴム層表面の疎水性が強まるため、ゴム層が吸湿しにくく、ポリウレ
タンの加水分解による劣化が生じにくくなるからと考えられる。

[0043] 上記シリコンオイルとしては特に限定されず、例えば、ジメチルシリ
コンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリ
コンオイル、これらのシリコンオイルの側鎖及び／又は末端に有機基を
導入した変性シリコンオイル（例えば、シラノール基末端変性シリコン
オイルなど）等が挙げられる。

これらのなかでは、ジメチルシリコンオイルが好ましい。ジメチルシリ
コンオイルは、シリコンオイルの中では比較的構造が単純であり、立体
的に大きな障害が無いため、ウレタン組成物中に分散させた際に、ポリウレ
タン分子中に分散しやすく、熱硬化性ウレタン組成物の硬化物を均質にする
のに適している。

[0044] 上記シリコンオイルは、25℃での動粘度が10～3000mm²/sで
あることが好ましい。この場合、上記熱硬化性ウレタン組成物の硬化物の耐
摩耗性を更に向上させるとともに、上記硬化物の耐水性を長期間に渡って向
上させるのに適している。

[0045] 上記熱硬化性ウレタン組成物において、上記シリコンオイルの含有量は

、ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤の合計量に対して、0.3～10.0重量%であることが好ましい。

上記シリコンオイルの含有量が0.3重量%未満では、シリコンオイルを配合することによる効果（耐摩耗性及び耐水性の向上）を享受しにくい。

一方、上記シリコンオイルの含有量が10重量%を超えると、上記熱硬化性ウレタン組成物に硬化物において、シリコンオイルのブリードが発生することがある。シリコンオイルのブリードが発生すると、例えば、上記硬化物を粉摺りロールのゴム層に用いた場合には、粉摺り時に、玄米を汚してしまったり、粉殻が粉摺り機に付着してしまったりすることがある。

上記シリコンオイルの含有量は、ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤の合計量に対して、0.5～5.0重量%が好ましく、0.7～2.5重量%がより好ましい。

[0046] 上記熱硬化性ウレタン組成物は、更に、鎖延長剤、架橋促進剤や架橋遅延剤等の反応助剤、加水分解防止剤、無機繊維や無機フィラー等の補強材、着色剤、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、防黴剤、難燃剤、充填剤（増量剤）等の各種添加剤などを必要に応じて含有していてもよい。

[0047] 上記熱硬化性ウレタン組成物は、熱硬化性させることにより硬化物を得ることができる。

上記硬化物の製造は、例えば、上記熱硬化性ウレタン組成物を金型に注型し、所定の条件で硬化処理を行えばよい。

上記硬化条件は特に限定されず、上記熱硬化性ウレタン組成物の組成に応じて適宜設定すればよい。上記硬化条件は、通常、100～160℃で30～90分間加熱する条件を採用することができる。

また、上記条件で硬化処理を行い、金型から脱型した後、例えば、100～160℃で3～48時間の条件で後硬化を行ってもよい。

[0048] 上記硬化物は、耐摩耗性に優れるため、種々の用途に用いることができる。

具体的には、例えば、靱摺りロールのゴム層、産業用搬送機のソリッドタイヤやガイドロール、ロープウェーやケーブルカーのガイドロール、OA機器用ローラー、通貨処理機のローラー、ワイヤーソーマシンのガイドローラー等に用いることができる。上記硬化物もまた本発明の1つである。

[0049] 次に、本発明の靱摺りロールについて、図面を参照しながら説明する。

本発明の靱摺りロールは、しん材部と、上記しん材部の外周面に積層されたゴム層とを備えた靱摺りロールであって、上記ゴム層が本発明の硬化物からなることを特徴とする。

[0050] 図1(a)は本発明の靱摺りロールの一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は(a)に示した靱摺りロールの正面図であり、(c)は(a)のA-A線断面図である。

図1(a)～(c)に示す靱摺りロール10は、金属製のしん材部11と、しん材部11の外周面に積層された、本発明の硬化物からなるゴム層12とを備える。

しん材部11は、筒内に靱摺りロール10を靱摺り機に取り付けるための取付用フランジ11aが設けられた円筒状の部材である。

しん材部11に外周面の全体には均一な厚さでゴム層12が形成されている。

[0051] 上記しん材部としては、従来公知の靱摺りロールで使用されているしん材部と同様のものを用いることができる。上記しん材部に材質としては、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、モリブデン、チタン等が挙げられる。

また、上記しん材部の形状やサイズも特に限定されず、従来品と同様、靱摺りロールを取り付ける靱摺り機の仕様や、JIS規格(JIS B 9214:もみすり用ゴムロール)に合わせて適宜設定すればよい。

[0052] 上記ゴム層は、本発明の熱硬化性ウレタン組成物の硬化物からなる。そのため、靱摺りロールを使用した際に、ゴム層が摩耗しにくく耐久性に優れ、長期間に渡って交換することなく使用することができる。

[0053] 上記ゴム層(上記熱硬化性ウレタン組成物の硬化物)は、20℃における

J I S - A 硬さが 85° 以上であることが好ましい。上記 J I S - A 硬さが 85° 未満では、上記ゴム層が柔らかすぎるため、耐摩耗性が低下することがある。

上記 J I S - A 硬さは、 88° 以上がより好ましく、 90° 以上が更に好ましい。

一方、上記ゴム層の 20°C における J I S - A 硬さは、 99° 未満が好ましい。 99° を超えると、籾摺り時に米が破損し、いわゆる碎米の発生率が増加するおそれがある。

また、上記ゴム層の J I S - A 硬さは、籾摺りの対象となる米が比較的柔らかいジャポニカ米等である場合には $88 \sim 92^{\circ}$ 程度が好ましく、籾摺りの対象となる米が比較的固いインディカ米等である場合は $92 \sim 96^{\circ}$ 程度が好ましい。

上記 J I S - A 硬さは、J I S K 6253 に準拠して測定すればよい（但し、測定温度は 20°C ）。

[0054] 上記ゴム層（上記熱硬化性ウレタン組成物の硬化物）は、 $\tan \delta$ のピーク温度（ T_g ）が、 10°C 以下である好ましい。使用時のゴム層の温度である $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ において適切なゴム弾性を発現するからである。

[0055] 上記ゴム層（上記熱硬化性ウレタン組成物の硬化物）は、D I N 摩耗減量が、 $40 \sim 100 \text{ mm}^3$ であることが好ましい。

上記 D I N 摩耗減量が 40 mm^3 未満では、籾摺り時に碎米の発生率が高くなることがある。一方、上記 D I N 摩耗減量が 100 mm^3 を超えると、耐久性が不十分となる。

上記 D I N 摩耗減量は、J I S K 6264 の D I N 摩耗試験に準拠して測定すればよい。

上記 D I N 摩耗減量は、 $40 \sim 85 \text{ mm}^3$ がより好ましい。

[0056] 上記ゴム層の厚さは特に特に限定されず、従来品と同様、籾摺りロールを取り付ける籾摺り機の仕様や、J I S 規格（J I S B 9214）に合わせて適宜設定すればよい。

上記ゴム層の厚さ（図 1（b）中、Tで示す）とは、未使用時のゴム層の外径と内径との差の $1/2$ の値をいう。

[0057] 上記粉摺りロールは、上記しん材部と上記ゴム層との密着性をより向上させるべく、両者の間にプライマー層及び／又は接着剤層を形成したり、上記しん材部の外周面にゴム層との密着性を高めるための表面処理を施したりしてもよい。

上記接着剤の形成は、例えば、フェノール系接着剤等を用いて行うことができる。また、上記プライマー層の形成は、例えば、ウレタン系、ポリエステル系、シラン系、ポリアミド系、フェノール系のプライマーや、シランカップリング剤等を用いて行うことができる。

上記表面処理としては、例えば、粗化面の形成等が挙げられ、上記粗化面の形成は、例えば、ブラスト処理、研削処理、エッチング処理、メッキ処理、研磨処理、酸化処理等により行えばよい。

[0058] 上記粉摺りロールは、その断面（使用時の回転軸に垂直な断面）の真円度が 0.5 mm 以下であることが好ましい。上記真円度が 0.5 mm を超えると、使用時に粉摺りロール同士の間隔のバラツキが大きくなり、脱ぶ率が低下したり、碎米の発生率が増加したりすることがある。

[0059] 次に、上記粉摺りロールの製造方法について説明する。

上記粉摺りロールは、例えば、下記（1）及び（2）の工程を経ることにより製造することができる。

（1）まず、しん材部を作製する。上記しん材部は、従来公知の方法により作製することができ、例えば、アルミダイキャスト等により作製することができる。

その後、必要に応じて、しん材部の外周面に接着剤層及び／又はプライマー層を形成したり、しん材部に外周面に表面処理を施したりする。

[0060] （2）次に、上記しん材部の周囲にゴム層を形成する。ここでは、しん材部を円筒形の金型内に載置し、その後、しん材部の外周面と金型の内壁面との間隙に、上記熱硬化性ウレタン組成物を注入し、所定の条件で硬化させるこ

とによりゴム層を形成する。上記熱硬化性ウレタン組成物の硬化条件は既に説明した通りである。

[0061] このような方法により、しん材部の外周面にゴム層を積層することにより、全体に渡って均一な密度を有するゴム層が形成された靱摺りロールを製造することができる。

本発明で用いられる熱硬化性ウレタン組成物は、調製後の硬化の進行が比較的緩やかだからである。

また、上記靱摺りロールの製造方法では、必要に応じて、研削加工によってゴム層の表面を形成してもよい。勿論、金型から脱型したまま、上記研削加工を行わなくてもよい。

[0062] 次に、上記靱摺りロールの使用方法について説明する。

図2は、本発明の靱摺りロールの使用方法を説明するための模式図である。

上記靱摺りロールは、2個の靱摺りロールを1組にして、従来公知のゴムロール式の靱摺り機に取り付けて使用する。

即ち、図2に示すように、一对の靱摺りロール10A、10Bを所定の間隔Lを有するように平行に取り付け、靱摺りロール10A、10Bのそれぞれを互いに逆方向に、かつ、異なる回転速度（靱摺りロール10Aの回転速度 $V_a \neq$ 靱摺りロール10Bの回転速度 V_b ）で回転させる。そして、この状態で靱摺りロール10A、10B同士の上に籾米1を投入すると、靱摺りロール10Aと靱摺りロール10Bとの周速差により籾米1から籾殻が脱ぶされることとなる。

[0063] 上記靱摺りロールの使用時における、靱摺りロール10Aと靱摺りロール10Bとの隙間の距離Lや、靱摺りロール10A及び靱摺りロール10Bのそれぞれの回転速度（周速度） V_a 、 V_b は特に限定されず、靱摺り機の仕様、投入する籾米の種類や乾燥率、処理速度、脱ぶ率等の各種条件に応じて適宜設定すればよい。

実施例

[0064] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0065] (原材料)

実施例及び比較例は、表 1 に示した原材料を使用した。

[0066] [表1]

	原材料の表記	メーカー名	商品名
架橋剤	1,4-BD	三菱化学(株)	1,4-ブタンジオール
	BHEB	三菱化学ファイン(株)	BHEB
	TMP	三菱ガス化学(株)	トリメチロールプロパン
	pure-MDI	東ソー(株)	ミリオネートMT
イソシアネート成分	NDI	住化バイエルウレタン(株)	デスモジュール15
	PEA500	三洋化成工業(株)	サンエスター2605
	PEA1000	三洋化成工業(株)	サンエスター2610
	PEA1500	三洋化成工業(株)	サンエスター2615
ポリオール成分	PEA2000	三洋化成工業(株)	サンエスター2620
	PEA3000	三洋化成工業(株)	サンエスター2630
	PEA4000	三洋化成工業(株)	サンエスター2640
	PBA2000	三洋化成工業(株)	サンエスター4620
	PBA3000	三洋化成工業(株)	サンエスター4630
	PEBA2000(E/B=5/5)※1	三洋化成工業(株)	サンエスター24620
	試作品A ※2	三洋化成工業(株)	
	試作品B ※3	三洋化成工業(株)	
	PCL2000	DIC(株)	ポリライト OD-X-640

※1:ポリオールの製造に使用する粗原料のエチレングリコールと1,4-ブタンジオールのモル比が5:5

※2:PEBA2000(※1)の製造において、粗原料のエチレングリコールと1,4-ブタンジオールのモル比を3:7に変更

※3:PEBA2000(※1)の製造において、粗原料のエチレングリコールと1,4-ブタンジオールのモル比を7:3に変更

[0067] (プレポリマーの調製)

(プレポリマーAの調製)

それぞれ70℃に加熱溶解させたポリオール成分(PEA2000)とイソシアネート成分(pure-MDI)とを、両者の重量比(ポリオール成

分：イソシアネート成分）が73.8：26.2となるように計量して、丸底セパラブルフラスコに投入し、乾燥空気を還流しつつオイルバスにて温調し、液温70℃にて6時間攪拌し、反応させた。これにより約1000gのウレタンプレポリマーA（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

なお、上記ウレタンプレポリマーAのイソシアネート基含有率は、JISK 1603-1（2007）A法の電位差滴定法により測定した。ここでは、京都電子工業社製の自動電位差滴定装置AT-710Bを用いた。

[0068]（プレポリマーBの調製）

110℃に加熱したポリオール成分（PEA2000）と室温のままのイソシアネート成分（NDI）とを、両者の重量比（ポリオール成分：イソシアネート成分）が80.3：19.7となるように計量して、丸底セパラブルフラスコに投入し、乾燥空気を還流しつつ120℃設定のオイルバスにて温調し、発熱反応で液温が125℃に到達するまで反応させた。これにより約1000gのウレタンプレポリマーB（イソシアネート基含有率4.5重量%）を得た。なお、反応時間は約30分間であった。

[0069]（プレポリマーCの調製）

ポリオール成分（PBA2000）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が73.8：26.2となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーC（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0070]（プレポリマーDの調製）

ポリオール成分（PBA3000）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が75.1：24.9となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーD（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0071]（プレポリマーEの調製）

ポリオール成分（PEBA2000）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が73.8：26.2となるように計量した以外はプ

レポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーE（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0072] （プレポリマーFの調製）

ポリオール成分（試作品A）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が73.8：26.2となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーF（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0073] （プレポリマーGの調製）

ポリオール成分（試作品B）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が73.8：26.2となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーG（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0074] （プレポリマーHの調製）

ポリオール成分（PCL2000）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が73.8：26.2となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーH（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0075] （プレポリマーIの調製）

ポリオール成分（PEA500）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が54.2：45.8となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーI（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0076] （プレポリマーJの調製）

ポリオール成分（PEA1000）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が65.1：34.9となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーJ（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0077] （プレポリマーKの調製）

ポリオール成分（PEA1500）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が69.8：30.2となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーK（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0078]（プレポリマーLの調製）

ポリオール成分（PEA3000）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が75.1：24.9となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーL（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0079]（プレポリマーMの調製）

ポリオール成分（PEA4000）とイソシアネート成分（pure-MDI）とを、重量比が76.6：23.4となるように計量した以外はプレポリマーAの調製と同様にして、約1000gのウレタンプレポリマーM（イソシアネート基含有率6.3重量%）を得た。

[0080]（実施例1～22）

表2に示した配合量（重量部）のウレタンプレポリマー、1,4-BD、BHEB及びTMPをそれぞれ110℃に加温した後、素早く攪拌、混合して熱硬化性ウレタン組成物を調製した。得られた各熱硬化性ウレタン組成物について、下記の評価を行った。結果を表2に示した。

[0081]（1）JIS-A硬さ

熱硬化性ウレタン組成物を金型に注入し、下記の条件で硬化処理を行い、直径16mm×厚さ6mmの硬化物を作製した。

上記硬化処理は、熱硬化性ウレタン組成物の温度110℃で金型内に注入し、金型温度125℃で60分間硬化させ、その後、金型から脱型し、110℃で12時間後硬化させる条件で行った。

次に、作製した硬化物のJIS-A硬さをJIS K 6253に準拠して測定した。但し、測定温度は20℃とし、測定箇所は3か所とした。

[0082]（2）DIN摩耗減量

上記（１）の評価と同様にして作製した直径１６mm×厚さ６mmの硬化物を試験片とし、この試験片を用いてDIN摩耗減量を測定する試験を行った。この試験は、JIS K 6264に準拠した方法において、試験片の回転：無し（Ａ法）、試験片の付加力：１０Nで行った。

[0083] （３）反応性

熱硬化性ウレタン組成物について、調製直後から粘度が３０００mPa・sに到達するまでの時間を測定した。

[0084] （４）作業性

熱硬化性ウレタン組成物を約２mmの厚さで１３０℃の熱板上に垂らした後、塑性変形が無くなるまでの時間を測定した。

[0085]

[表2]

		実施例																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ウレタンプレポリマーの種類	ブレポリマー	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D	E	F	G	H	H	I	J	K	L	M	
	配合量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	14-BD	1.28	0.96	1.28	0.96	0.32	1.93	0.51	0.64	0.46	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	1.28	0.96	0.64	0.64	0.64	0.64	
	BHEB	10.61	7.78	9.90	8.49	9.90	8.49	8.49	9.90	7.07	9.90	9.90	9.90	9.90	9.90	9.90	13.61	7.78	9.90	9.90	9.90	9.90	
	TMP	0.32	1.93	0.64	1.60	1.60	0.84	0.96	1.28	0.92	1.28	1.25	1.28	1.28	1.28	1.28	0.32	1.93	1.28	1.25	1.28	1.28	
	14-BD	20	15	20	15	5	30	9.6	10	10	10	10	10	10	10	10	20	15	10	10	10	10	
	BHEB	75	55	70	60	70	60	72.3	70	70	70	70	70	70	70	70	75	55	70	70	70	70	
	TMP	5	30	10	25	25	10	18.1	20	20	20	20	20	20	20	20	5	30	20	20	20	20	
	BHEB濃度[mmol/g]	0.476	0.354	0.446	0.385	0.446	0.355	0.389	0.446	0.328	0.446	0.446	0.446	0.446	0.446	0.446	0.476	0.354	0.446	0.446	0.446	0.446	
	TMP濃度[mmol/g]	0.021	0.130	0.043	0.108	0.107	0.043	0.065	0.086	0.063	0.086	0.086	0.086	0.086	0.086	0.086	0.021	0.130	0.086	0.086	0.086	0.086	
ブチレン基濃度[mmol/g]	3.744	3.764	3.757	3.751	3.661	3.947	3.743	3.693	4.120	5.663	6.781	5.013	4.363	5.673	0.064	0.127	0.097	1.519	2.974	3.390	3.870	4.002	
架橋密度[mmol/g]	0.0892	0.1976	0.1099	0.1753	0.1741	0.1106	0.1335	0.1527	0.1125	0.1527	0.1527	0.1527	0.1527	0.1527	0.1527	0.0392	0.1976	0.1527	0.1527	0.1527	0.1527	0.1527	
硬度[JIS-A硬さ]	88	80	87	80	85	88	88	90	93	90	77	90	90	90	90	89	88	80	84	88	78	74	
磨耗減量[mm ²]	62	72	63	77	67	60	63	70	75	80	88	72	74	73	52	60	74	53	55	62	80	90	
反応性[min]	7.0	10.5	6.5	9.0	6.3	6.2	9.0	6.5	4.2	6.6	8.0	6.5	6.5	6.5	6.5	6.9	7.0	10.5	3.5	6.5	7.0	8.0	
作業性[min]	45	45	45	40	35	25	80	35	45	35	40	35	35	35	35	40	40	40	25	25	30	40	

[0086] (比較例1～15)

表3に示した配合量（重量部）のウレタンプレポリマー、1,4-BD、BHEB及びTMPをそれぞれ110℃に加温した後、素早く攪拌、混合して熱硬化性ウレタン組成物を調製した。得られた各熱硬化性ウレタン組成物について、実施例と同様にして、（1）JIS-A硬さ、（2）DIN摩耗減量、（3）反応性、及び、（4）作業性、の評価を行った。結果を表3に示した。

[0087]

[表3]

	比較例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ウレタンプレポリマーの種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	H	H	H	A	A
配合量 (重量部)															
プレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1,4-BD	0.0	5.46	1.60	0.13	2.57	0.32	1.60	1.67	0.64	1.15	1.67	1.60	0.32	0.0	0.0
BHEB	12.02	0.0	10.61	10.18	7.78	12.73	7.07	10.18	7.07	7.58	10.18	10.61	7.78	14.14	8.49
TMP	0.96	0.96	0.0	1.67	0.32	0.32	1.60	0.13	2.57	0.0	0.13	0.0	2.57	0.0	2.57
架橋剤の 配合比率 (モル比率)															
1,4-BD	0	85	25	2	40	5	25	26	10	25	26	25	5	0	0
BHEB	85	0	75	72	55	90	50	72	50	75	72	75	55	100	60
TMP	15	15	0	26	5	5	25	2	40	0	2	0	40	0	40
BHEB濃度[mmol/g]	0.536	0.0	0.476	0.458	0.354	0.565	0.323	0.458	0.323	0.351	0.458	0.476	0.354	0.624	0.385
TMP濃度[mmol/g]	0.064	0.068	0.0	0.111	0.022	0.021	0.109	0.009	0.174	0.0	0.009	0.0	0.173	0.0	0.173
ブチレン基濃度[mmol/g]	3.592	4.383	3.776	3.637	3.925	3.611	3.842	3.790	3.745	4.180	0.166	0.159	0.032	3.556	3.655
架橋密度[mmol/g]	0.1299	0.1380	0.0668	0.1782	0.0894	0.0872	0.1766	0.0755	0.2417	0.0492	0.0755	0.0668	0.2409	0.0657	0.2400
硬さ[JIS-A硬さ]	91	75	90	85	86	92	80	89	72	94	89	90	70	93	74
摩耗減量[mm ³]	104	125	115	119	137	110	158	105	125	124	105	105	135	111	116
反応性[min.]	25.0	2.5	5.1	23.0	15.0	20.0	8.0	5.5	17.0	2.8	5.5	7.2	17.0	20.0	13.0
作業性[min.]	65	25	45	25	30	70	35	40	60	50	40	45	65	70	50

[0088] (実施例23、24及び比較例16)

表4に示した配合量(重量部)のウレタンプレポリマー、1,4-BD、BHEB、TMP及びシリコンオイルをそれぞれ110℃に加温した後、素早く攪拌、混合して熱硬化性ウレタン組成物を調製した。得られた各熱硬

化性ウレタン組成物について、実施例と同様にして、（１）ＪＩＳ－Ａ硬さ、（２）ＤＩＮ摩耗減量、（３）反応性、及び、（４）作業性、の評価を行った。結果を表４に示した。

[0089] 更に、調製した熱硬化性ウレタン組成物を用いて下記の方法により靱摺りロールを作製し、その靱摺り性能を評価した。

（靱摺りロールの作製）

ここでは、形式：統合大１００型の靱摺りロールを作製した。

まず、アルミダイキャストにより、図１に示した形状のしん材部を鋳造した。

次に、円筒形の金型内に、上記しん材部の外周面と上記金型の内周面との間隔が全周に渡ってほぼ等間隔になるように上記しん材部を設置した。

その後、上記しん材部の外周面と上記金型の内周面との間隙に、熱硬化性ウレタン組成物を注入し、硬化させた後、外径寸法と幅寸法を切削により調整し、上記しん材部の外周面にゴム層が積層された靱摺りロールを作製した。

ここで採用した硬化条件は、上述したＪＩＳ－Ａ硬さの評価において、硬化物を作製する際の採用した硬化条件と同様である。

[0090] （靱摺り性能の評価）

[実施例２３の靱摺りロール]

日高カンントリーエレベーター（たじま農業協同組合）にて、靱摺り量とゴム層の摩耗量との関係性を評価した。

靱摺り機は、株式会社サタケ製、統合１００型ロール使用もみすり機（１９７２年導入）を使用した。

粳米は、銘柄：コシヒカリ、水分率（玄米基準）：１４．２～１４．６％、投入もみ温度５～１５℃とした。

処理速度は、約２．８トン／時間とした。

なお、本実施例の脱ぶ率は７８％であった。

[0091] 本評価では、約１７５トンの粳米を処理し、そのときの靱摺りロールのゴ

ム層の摩耗量を計測した。このとき摩耗量は、一对の靱摺りロール（主ロール及び副ロール）のそれぞれの端面に定規を押し当て、残存するゴム層の厚さを計測し、初期のゴム層の厚さ（25 mm）との差として算出した。結果を表4に示した。

なお、表4において、主ロール前及び副ロール前の摩耗量とは、靱摺りロールを靱摺り機に取り付けた際に手前に位置する端面で計測した摩耗量を行い、主ロール後及び副ロール後の摩耗量とは、靱摺りロールを靱摺り機に取り付けた際に奥側に位置する端面で計測した摩耗量をいう。

[0092] 更に、上記摩耗量の計測結果に基づいて、靱摺りロールを使用寿命まで（ゴム層の厚さが5 mmになるまで）使用した際の予想限界靱摺り量（靱摺り可能な粳米の重量の予想値）を算出した。結果を表4に示した。

なお、予想限界靱摺り量は、上述した方法で計測した4か所の摩耗量の平均値（平均摩耗量）を算出し、平均摩耗量（A）、及び、実際に処理した粳米の重量（B）に基づき、下記計算式（1）より算出した。

$$\text{予想限界靱摺り量} = \text{粳米の重量（B）} \div [\text{平均摩耗量（A）} / 20] \cdots (1)$$

[0093] [実施例24の靱摺りロール]

日高カンントリーエレベーターにて、靱摺り量とゴム層の摩耗量との関係性を評価した。

靱摺り機は、株式会社サタケ製、統合100型ロール使用もみすり機（1972年導入）を使用した。

粳米は、銘柄：コシヒカリ、水分率（玄米基準）：14.2～14.6%、投入もみ温度5～15℃とした。

処理速度は、約2.8トン／時間とした。

なお、本実施例の脱ぶ率は78%であった。

[0094] 本評価では、約145トンの粳米を処理し、そのときの靱摺りロールのゴム層の摩耗量を計測した。更に、上記摩耗量の計測結果に基づいて、予想限界靱摺り量を算出した。

結果を表 4 に示した。

[0095] [比較例 16 の粳摺りロール]

出石カントリエレベーター（たじま農業協同組合）にて、粳摺り量とゴム層の摩耗量との関係进行评估した。

粳摺り機は、株式会社サタケ社製、統合 100 型ロール使用もみすり機（1972 年導入）を使用した。

粳米は、銘柄：コシヒカリ、水分率（玄米基準）14.8～15.0%、投入もみ温度 5～18℃とした。

処理速度は、約 2.5 トン／時間とした。

なお、本比較例の脱ぷ率は 79%であった。

[0096] 本評価では、約 220 トンの粳米を処理し、そのときの粳摺りロールのゴム層の摩耗量を計測した。更に、上記摩耗量の計測結果に基づいて、予想限界粳摺り量を算出した。

結果を表 4 に示した。

[0097]

[表4]

			実施例		比較例
			23	24	16
ウレタンプレポリマーの種類			A	A	A
配合量 (重量部)	プレポリマー		100	100	100
	1,4-BD		0.32	0.32	6.42
	BHEB		10.61	12.02	0
	TMP		1.28	0.64	0
	シリコンオイル		1.02	1.03	0
架橋剤の 配合比率 (モル比率)	1,4-BD		5	5	100
	BHEB		75	85	0
	TMP		20	10	0
BHEB濃度[mmol/g]			0.476	0.536	0
TMP濃度[mmol/g]			0.085	0.042	0
ブチレン基濃度[mmol/g]			3.649	3.624	0.670
架橋密度[mmol/g]			0.1522	0.1087	0.0704
硬さ[JIS-A硬さ]			90	90	85
摩耗減量[mm ³]			61	55	140
反応性[min.]			7.0	7.0	2.0
作業性[min.]			35	40	25
評価施設			日高カントリー エレベーター	日高カントリー エレベーター	出石カントリー エレベーター
撓摺り量(トン)			175	145	220
摩耗量 (mm)	主ロール	前	0.5	1.0	6.0
		後	1.0	1.0	8.0
	副ロール	前	1.0	0.6	4.5
		後	1.5	0.7	5.5
	平均摩耗量		1.00	0.82	6.00
予想限界撓摺り量(トン)			4667	3515	732

符号の説明

[0098] 10、10A、10B 撚摺りロール

11 しん材部

11a 取付用フランジ

12 ゴム層

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール成分、イソシアネート成分及び架橋剤を含有する熱硬化性ウレタン組成物であって、
- 前記ポリオール成分は、ポリエステルポリオールであり、
- 前記架橋剤は、1, 4-BD、BHEB及びTMPであり、
- 前記1, 4-BD、前記BHEB及び前記TMPの配合比率（mol%）は、1, 4-BD：BHEB：TMP＝5～30：55～85：5～30である、
- ことを特徴とする熱硬化性ウレタン組成物。
- [請求項2] 前記BHEBの含有量は、前記ポリオール成分、前記イソシアネート成分及び前記架橋剤の合計重量1 gあたり、0.32～0.54 mmolであり、
- 前記TMPの含有量は、前記ポリオール成分、前記イソシアネート成分及び前記架橋剤の合計重量1 gあたり、0.02～0.13 mmolである、請求項1に記載の熱硬化性ウレタン組成物。
- [請求項3] 前記熱硬化性ウレタン組成物中のブチレン基濃度は、前記ポリオール成分、前記イソシアネート成分及び前記架橋剤の合計重量1 gあたり、0.06～6.79 mmolである請求項1又は2に記載の熱硬化性ウレタン組成物。
- [請求項4] 前記ポリエステルポリオールは、ブチレン基を含有するポリエステルポリオールであり、
- 前記熱硬化性ウレタン組成物中のブチレン基濃度は、前記ポリオール成分、前記イソシアネート成分及び前記架橋剤の合計重量1 gあたり、1.52～6.79 mmolである請求項3に記載の熱硬化性ウレタン組成物。
- [請求項5] 前記ポリエステルポリオールは、ブチレン基を含有しないポリエステルポリオールであり、
- 前記熱硬化性ウレタン組成物中のブチレン基濃度は、前記ポリオール

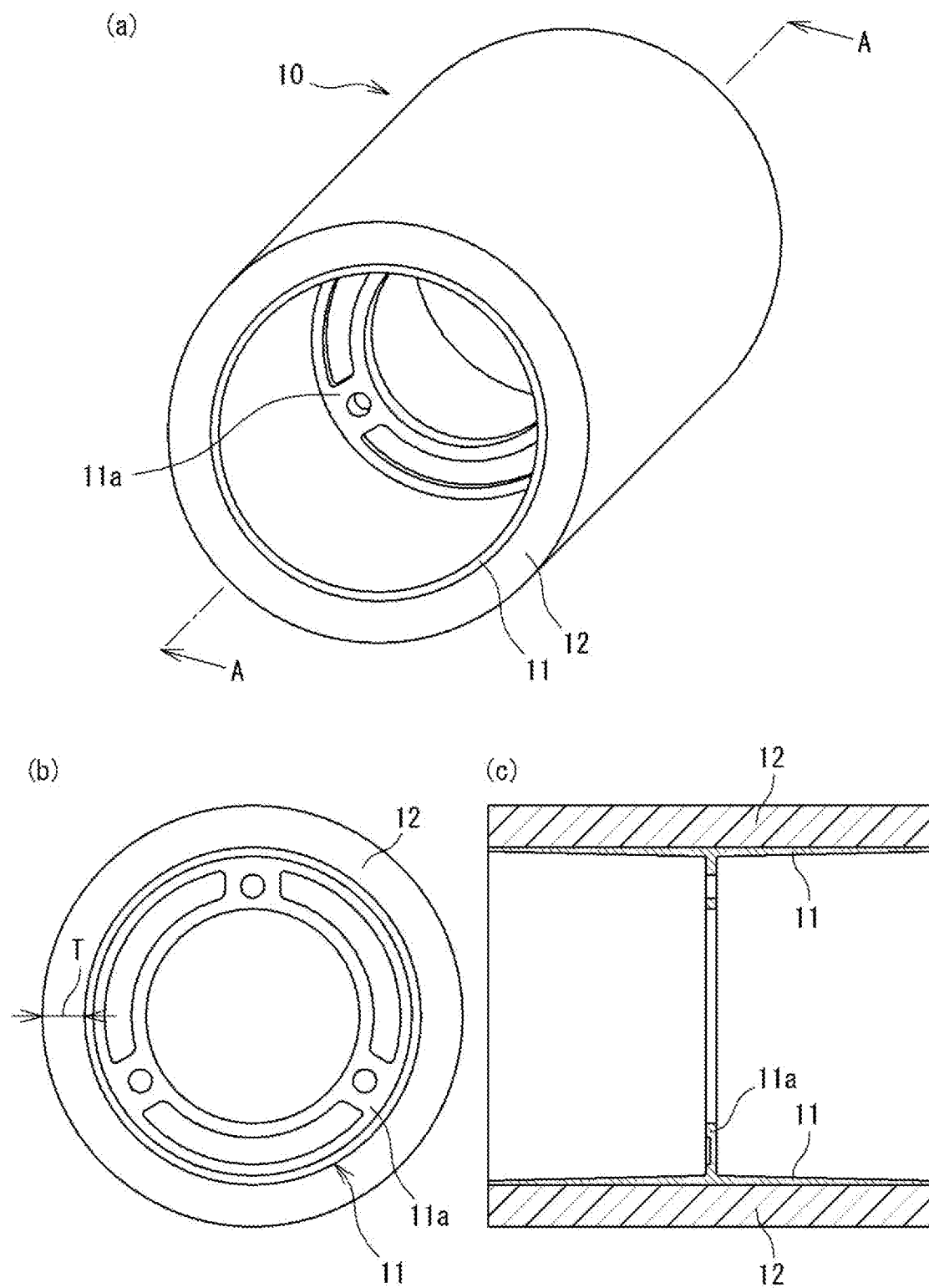
ル成分、前記イソシアネート成分及び前記架橋剤の合計重量 1 g あたり、0.06～0.13 mmol である請求項 3 に記載の熱硬化性ウレタン組成物。

[請求項 6] 請求項 1～5 のいずれかに記載の熱硬化性ウレタン組成物を熱硬化させた硬化物。

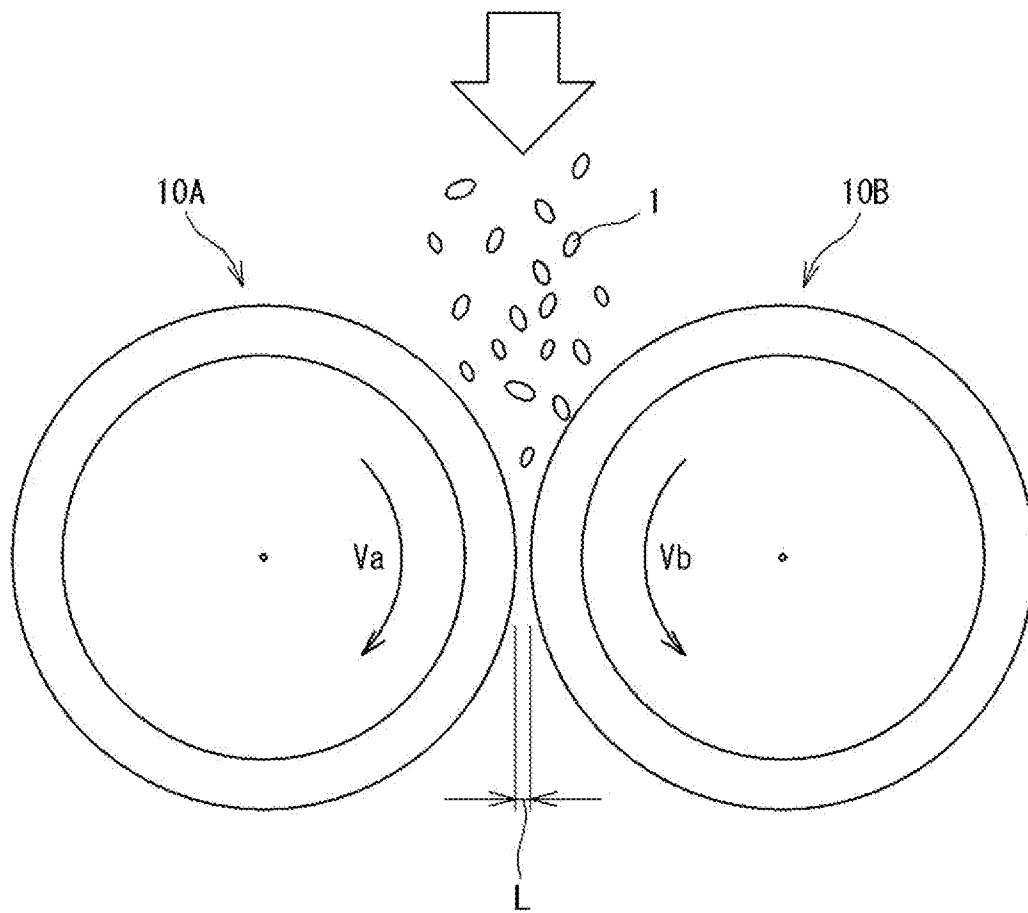
[請求項 7] しん材部と、前記しん材部の外周面に積層されたゴム層とを備えた
 ねじりロールであって、

 前記ゴム層は、請求項 6 に記載の硬化物からなることを特徴とする
 ねじりロール。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/66(2006.01)i, B02B3/04(2006.01)i, F16C13/00(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, C08L1/00-101/14, B02B3/04, F16C13/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS (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 A	JP 11-334915 A (Hokushin Corp.), 07 December 1999 (07.12.1999), claims 1 to 8; paragraph [0034] (Family: none)	1-3, 5, 6 4, 7
A	JP 2011-173310 A (DIC Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0094], [0095] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-275233 A (Hokushin Corp.), 25 September 2002 (25.09.2002), claims 1 to 11; paragraphs [0026], [0033] & US 2002/0037990 A1 claims 1 to 26; paragraphs [0030], [0039] & EP 1180731 A2 & CN 1347015 A	1-7

☒ 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
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-151230 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 10 June 1997 (10.06.1997), claims 1 to 3; paragraphs [0019], [0030] (Family: none)	1-7
A	CN 1160723 A (XU GUANGYU), 01 October 1997 (01.10.1997), claims 1 to 14; examples (Family: none)	1-7
A	JP 9-104733 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 22 April 1997 (22.04.1997), claims 1 to 3; paragraphs [0021], [0022] (Family: none)	1-7
A	JP 7-113039 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 02 May 1995 (02.05.1995), claims 1 to 3; paragraphs [0029], [0030] (Family: none)	1-7
A	JP 7-26137 A (Nippon Mektron, Ltd.), 27 January 1995 (27.01.1995), claims 1, 2; paragraphs [0014], [0016] (Family: none)	1-7
A	JP 5-295067 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 09 November 1993 (09.11.1993), claims 1 to 6; paragraph [0012] & US 5496496 A claim 1; column 6, examples & EP 556758 A2	1-7
A	JP 3-164254 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 16 July 1991 (16.07.1991), claims; page 3, upper right column; page 4, lower column (Family: none)	1-7
A	JP 1-126318 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 18 May 1989 (18.05.1989), claims 1, 2; page 3, upper right column & US 5021534 A claims 1 to 18; column 2, line 66 to column 3, line 15 & EP 316150 A2	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/66(2006.01)i, B02B3/04(2006.01)i, F16C13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G 18/00-18/87, C08L 1/00-101/14, B02B3/04, F16C13/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus (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 請求項の番号
X A	JP 11-334915 A (北辰工業株式会社) 1999.12.07, 請求項1-8, [0034] (ファミリーなし)	1-3, 5, 6 4, 7
A	JP 2011-173310 A (DIC株式会社) 2011.09.08, 請求項1-6, [0094], [0095] (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

06.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

4 J

3776

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-275233 A (北辰工業株式会社) 2002.09.25, 請求項 1-11, [0026], [0033] & US 2002/0037990 A1, 請求の範囲 1-26, [0030], [0039] & EP 1180731 A2 & CN 1347015 A	1-7
A	JP 9-151230 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1997.06.10, 請求項 1-3, [0019], [0030] (ファミリーなし)	1-7
A	CN 1160723 A (XU GUANGYU) 1997.10.01, 請求の範囲 1-14, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 9-104733 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1997.04.22, 請求項 1-3, [0021], [0022] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-113039 A (バンダー化学株式会社) 1995.05.02, 請求項 1-3, [0029], [0030] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-26137 A (日本メクトロン株式会社) 1995.01.27, 請求項 1, 2, [0014], [0016] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-295067 A (武田薬品工業株式会社) 1993.11.09, 請求項 1-6, [0012] & US 5496496 A, 請求の範囲 1, 第6欄実施例 & EP 556758 A2	1-7
A	JP 3-164254 A (バンダー化学株式会社) 1991.07.16, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄, 第4頁下欄 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 1-126318 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1989.05.18, 特許請求の範囲 1, 2, 第3頁右上欄 & US 5021534 A, 請求の範囲 1-18, 第2欄第66行-第3欄第15行 & EP 316150 A2	1-7