

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/125743 A1

(43) 国際公開日

2010年11月4日(04.11.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08J 11/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/002350
- (22) 国際出願日: 2010年3月31日(31.03.2010)
- (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 2009-109835 2009年4月28日(28.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ポリウレタン工業株式会社 (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目1番23号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古川睦久 (FURUKAWA, Mutsuhisa) [JP/JP]; 〒8528065 長崎県長崎市横尾3-53-19 Nagasaki (JP). 小椎尾謙 (OZIO, Ken) [JP/JP]; 〒8512125 長崎県西彼杵郡長与町三根郷53-131-5-42 Nagasaki (JP). 本九町卓 (MOTOKUCHO, Suguru) [JP/JP]; 〒8512121 長崎県西彼杵郡長与町岡郷547-1-403 Nagasaki (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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

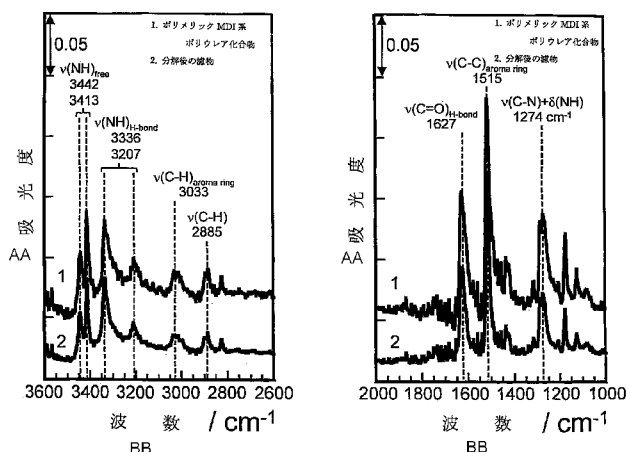
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR DECOMPOSING POLYMETHYLENE-POLYPHENYLENE POLYISOCYANATE-DERIVED POLYUREA COMPOUND

(54) 発明の名称: ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物の分解処理方法

[図1]



AA ABSORBANCE
 BB WAVENUMBER
 1 POLYMERIC MDI-DERIVED POLYUREA COMPOUNDS
 2 FILTER CAKE AFTER DECOMPOSITION

(57) Abstract: A method for decomposing poly-methylene-polyphenylene polyisocyanate (polymeric MDI)-derived polyurea compounds is provided, in which a reusable polymethylene polyphenyl polyamine (PMDA) can be recovered from a polyurea residue which generates as a by-product when polymeric MDI is produced and which has been inevitably discarded so far, without adding a hydrolysis accelerator such as an alkali. The method does not arouse a problem concerning reactor corrosion. The method for decomposing polymeric MDI-derived polyurea compounds is characterized in that the polymeric MDI-derived polyurea compounds are hydrolyzed in supercritical or subcritical carbon dioxide.

(57) 要約: 【課題】 これまで廃棄処分するしかなかったポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート (ポリメリックMDI) 製造時に副生するポリウレア残さに、アルカリ等の加水分解促進剤を添加することなく、再利用可能なポリメチレンポリフェニルポリアミン (PMDA) を回収でき、また、反応装置の腐食性の問題を起こすことのないポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解処理方法を提供する。 【解決手段】 ポリ

メリックMDI系ポリウレア化合物を超臨界状態又は亜臨界状態の二酸化炭素中で加水分解することを特徴とする、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解処理方法により解決する。

WO 2010/125743 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物の分解処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、超臨界状態又は亜臨界状態の二酸化炭素中でポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（以後、ポリメリックMDIと略称する）系ポリウレア化合物を加水分解してポリメチレンポリフェニルポリアミン（以後、PMDAと略称する）を回収する、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解処理方法に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンは、ポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応により合成される高分子材料である。ポリウレタンは、配合、処方、成形方法等により、種々の物性を付与することが可能である。このため、フォーム、エラストマー、塗料、接着剤等多種多様に利用されている。

[0003] ポリウレタンの原料であるポリイソシアネートは、対応するポリアミンをホスゲンと反応させることにより得られているが、この際の副生成物として、ポリウレア残さが生成する。この残さは、常温下で固化するタール状の物質であり、ハンドリングが難しいため、従来はもっぱら焼却処理される廃棄物であった。

この焼却処理では、CO₂だけでなくNO_xが発生することから、環境保護の観点からも問題があった。

[0004] この残さを分解・回収する方法として、超臨界状態又は亜臨界状態の水を用いてポリウレア残さを処理する方法が特許文献1に提案されている。

[0005] しかしながら、特許文献1の方法では、超臨界状態又は亜臨界状態の水とするためには、高温（臨界温度＝374.2℃）・高圧（臨界圧力＝22.1MPa）の下で行うという過酷な条件が必要であるため、重厚な設備を必

要とする。また超臨界状態又は亜臨界状態の水は、金属腐食の問題を内包しており、反応容器他の装置の維持管理が煩雑となり、多大な費用を要する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-136264号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、これまで廃棄処分するしかなかったポリメリックMDI製造時に副生するポリウレア化合物を含有する残さに、アルカリ等の加水分解促進剤を添加することなく、再利用可能なポリアミンを回収でき、また、反応装置の腐食性の問題を起こすことのないポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物を、超臨界状態又は亜臨界状態の二酸化炭素（超臨界点：31℃、7.4MPa）中にて、加水分解させることにより、PMDAの効率的な回収、及びそのための好適条件を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の（1）～（4）に示されるものである。

[0009] （1）ポリメリックMDI系ポリウレア化合物を超臨界状態又は亜臨界状態の二酸化炭素中で、液体または気体状態の水を用いて加水分解し、PMDAを回収することを特徴とする、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解処理方法。

[0010] （2）加水分解時の圧力が5～11MPaであることを特徴とする、前記（1）のポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解処理方法。

[0011] （3）加水分解時のポリメリックMDI系ポリウレア化合物と水の質量比は、水／ポリメリックMDI系ポリウレア化合物＝10／1～50／1であることを特徴とする、前記（1）、（2）のポリメリックMDI系ポリウレア

化合物の分解処理方法。

[0012] (4) 前記(1)～(3)記載のポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解処理方法により回収されたPMDAを用いて、ポリメリックMDIを製造する方法。

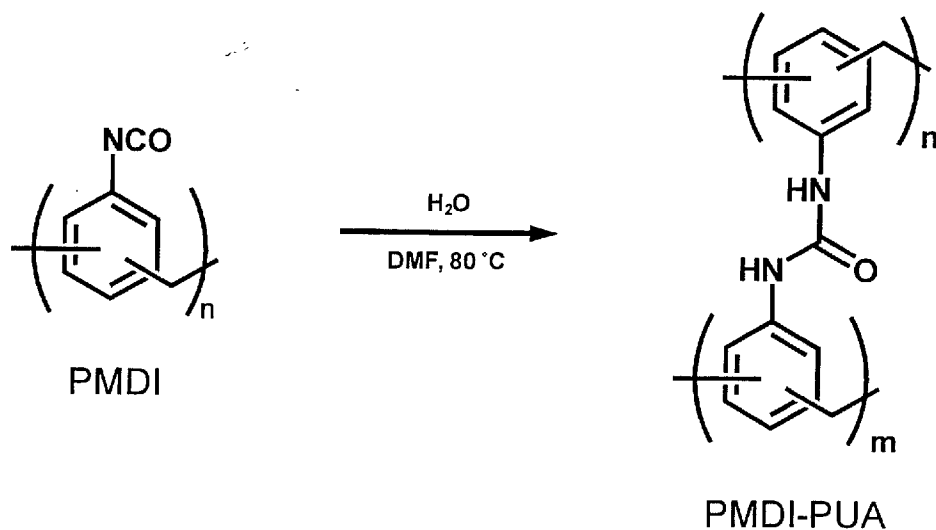
発明の効果

[0013] 本発明の方法により、従来産業廃棄物として処分されていたポリメリックMDI製造時の残さをアルカリ等の添加剤を使うことなく、PMDAに効率よく変換することが可能となった。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明において、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物とは、下記の式(1)に示されるように、 $-NH-CO-NH-$ (ウレア基) が、 $-(C_6H_4)_n-$ (ポリメチレンポリフェニレン基) の間に隣接する化合物であり、前記ウレア基の一部がビウレット基となっているものも含む。具体的には、主にポリメリックMDI製造時に副生する残さとして生成するものである。また残さとは、ポリメリックMDI製造時に発生する残さを意味する。

[化1]



[0015] 本発明の分解に用いられるポリメリックMDI系ポリウレア化合物としてはポリメリックMDI製造時に副生する残さであればいずれの工程で発生し

たものでもよい。具体的には、PMDA製造工程、PMDAとホスゲンの反応工程、ポリメリックMDI精製工程等のいずれかで副生する残さである。これら残さは各工程においては溶融、溶解していてもよい。なお本発明に適用できる残さとしてはホスゲンを用いて製造されるポリメリックMDIには限定されず、非ホスゲン法で製造する場合それらの各工程のいずれかの工程で副生する残さをも分解することができることは言うまでもない。

[0016] 残さとしてはいずれを用いても良いが通常、各工程で発生した残さを固液分離工程、蒸留工程等により液状成分と分離した後に用いられる。

[0017] これらポリメリックMDI製造時に副生する残さは主としてポリアミン、ポリイソシアネート等の熱重縮合物からなる混合物である。熱重縮合物は例えばウレア（ウレタン）、ビウレット、カルボジイミド、イソシアヌレート等の基又は環を有している。特にこれらの基又は環を複数有する複雑な構造を有する化合物が多く含有されている。

[0018] 上記の残さのようなポリメリックMDI系ポリウレア化合物は、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素中で、液体または気体状態の水を用いて、PMDAに加水分解される。

[0019] 加水分解時のポリメリックMDI系ポリウレア化合物と水の質量比は、水／ポリメリックMDI系ポリウレア化合物＝10／1～50／1であることが好ましく、20／1～40／1が特に好ましい。水の量が少なすぎる場合は、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物への水の拡散が不十分になり、水が多すぎる場合は二酸化炭素の拡散が不十分になる。

[0020] 加水分解時の温度は180℃以上、374℃未満が好ましく、特に190℃以上、374℃未満がより好ましい。温度が180℃よりも低い場合は分解速度が遅くなる。

なお、圧力は5MPa～11MPaが好ましく、特に7.4～9.2MPaがより好ましい。圧力が低い時は二酸化炭素がポリメリックMDI系ポリウレア化合物に十分浸透しておらず、圧力が高い時は水がポリメリックMDI系ポリウレア化合物に十分浸透していないため、分解率は低下する。

- [0021] ポリメリックMD I系ポリウレア化合物の加水分解時間は、特に制限されないが、所定温度に達した後、1分～300分、好ましくは1分～150分の範囲で行う。
- [0022] 水と、ポリメリックMD I系ポリウレア化合物の混合加熱は、以下のいずれの方法によっても良いが、3)が好ましい。
- 1) 水とポリメリックMD I系ポリウレア化合物とを予め所定の温度にしておいて混合する。
 - 2) 水を、ポリメリックMD I系ポリウレア化合物と混合したときに所定温度になるように加熱しておき、加熱された水とポリメリックMD I系ポリウレア化合物とを混合することにより分解温度とする。
 - 3) 水とポリメリックMD I系ポリウレア化合物を予めスラリー調製ドラム等において所定濃度になるように混合してスラリーを調製した後、分解温度まで加熱する。
- [0023] このようにしてポリメリックMD I系ポリウレア化合物を分解して得られた水溶液中には、PMDAが主成分として含まれていることは言うまでもなく、PMDAを通常の蒸留や抽出等の方法によって容易に回収することができる。回収されたPMDAは、必要によりさらに精製されたのち、ポリメリックMD I製造工程に原料として用いることができる。
- [0024] PMDAが分離された水溶液中には二酸化炭素を主成分とする軽沸点成分が溶解しているが、これをスチームストリッピング等を実施することにより除去したのち、あるいは除去することなく、加水分解用の水として循環使用することもできる。あるいは、通常の廃水処理をしたのち排水することもできる。
- [0025] ポリメリックMD I製造時の蒸留残さとは、ポリメリックMD Iの製造設備のいずれかの工程において蒸留することによって発生した蒸留残さであればいずれでもよい。通常、主にアミン製造工程又はアミンとカルボニル源例えばホスゲンとを反応する工程で得られた反応液を蒸留することにより生じる。

- [0026] この蒸留残さの副生量はその製造方法によって異なるが、製造されるポリメリックMD Iに対して約10質量%程度の量である。この蒸留残さは通常は液状である。
- [0027] 本発明において、上記蒸留残さから揮発成分を実質的に含有しない状態までに回収する装置としては薄膜蒸発器、ニーダー等攪拌及び加熱手段を有する装置等通常の揮発回収工程において用いられるものが挙げられる。これらの中で特にピストンフロー性を有する二相流型蒸発装置を用いることが好ましい。
- [0028] ピストンフロー性を有する蒸発装置とは、装置の上流から下流への一定方向に向かって被蒸発体が流れる設備のことを意味する。二相流型蒸発装置とは、少なくとも気液、気固のいずれかの二相の流れを有する蒸発装置であり、気液固の三相が共存してもよい。
- [0029] これらの代表例としてはニーダーや二重管型熱交換器等が挙げられる。これらのなかでも波状流、スラグ流、環状流、噴霧流の少なくともいずれか一つの流動状態を形成する管型蒸発装置が特に好ましい。前記流動状態が蒸発装置内部で発生する気体により形成される装置が最も好ましく、例えば二重管型熱交換器等が好適に用いられる。

実施例

- [0030] 以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を何等制限するものではない。

- [0031] [ポリメリックMD I系ポリウレア化合物の合成]

メカニカルスターラーをつけた500mlセパラブルフラスコ中、窒素気流下でポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックMD I）（日本ポリウレタン工業（株）製「MR-200」）16.35gをジメチルホルムアミド（DMF）（和光純薬（株）製）50mlに溶解させた。ポリメリックMD IのDMF溶液を攪拌しながら、80℃のオイルバスにて蒸留水2.49g/DMF50mlの混合液を、滴下ロートを用いて、約30分かけてポリメリックMD IのDMF溶液に加えた。その後、80℃の

オイルバスにて8時間、攪拌しながら加熱混合を続け、反応させたところ褐色固体が生成された。反応終了後、得られた褐色固体を吸引濾過により回収し、ソックスレー抽出により精製した。精製後、デシケーター内で減圧乾燥して褐色固体のポリメリックMDI系ポリウレア化合物12.83gを収率97.9%で得た。

得られたポリメリックMDI系ポリウレア化合物は、DMF、ジメチルスホキサイド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMA)に膨潤し、メタノールおよびクロロホルムなどの有機溶剤には溶解しなかった。

[0032] [ポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解]

実施例1~8、比較例1~3

マグネットスターラーを入れた容量:200mlのステンレス製オートクレーブに、前記ポリメリックMDI系ポリウレア化合物0.5g及び所定量の水(比較例1は不使用)を仕込み、容器内の空気を二酸化炭素ガスで置換した。その後、オートクレーブに液化炭酸ガスを仕込み、バンドヒーターを取り付けて30分加熱し、所定の内圧及び温度に達したところで、2時間攪拌した。その後、氷浴にオートクレーブを浸けて、すばやく冷却した後、常圧に戻し、反応混合物をメタノールで濾過して、メタノールへの可溶物と不溶物に分けて回収した。可溶物は、ロータリーエバポレータを用いて濃縮し、残った残さを回収した。分解率(Decomposition ratio(%))は、仕込量からの重量減少率とした。

実施例の結果(実施例1~8、比較例1~3、比較例3は水を用いず)を表1に示す。メタノール不溶物(濾物)(褐色粉末)をFT-IR測定したところ(図1)、分解前のポリメリックMDI系ポリウレア化合物(褐色固体)のチャートと大きな差は見られなかった。

また、ロータリーエバポレータを用いて濃縮して得られた、メタノールへ可溶性成分は褐色の粘稠物であった。該可溶物を¹H-NMR測定したところ(図2)、当該物質はポリメチレンポリフェニルポリアミン(PMDA)と同一定できた。

熱重量損失 (TGA) 測定装置を用いて測定した、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物の重量損失温度は、5%重量損失 (T_{d5}) が296.6°C、10%重量損失 (T_{d10}) が320.5°Cであった。分解試験後に得られたメタノール不溶解成分も同様の結果が得られた。

[0033] [表1]

Run		温度 (°C)	圧力 (MPa)	水添加量 (ml)	分解率 (%)
1	比較例1	120	7.2	20	6.8
2	実施例1	160	7.3	20	68.2
3	比較例2	190	1.3	20	72.0
4	実施例2	190	5.6	20	96.5
5	実施例3	190	7.4	20	99.9
6	実施例4	190	9.2	20	99.9
7	実施例5	190	11.8	20	89.2
8	比較例3	190	7.0	0	7.9
9	実施例6	190	7.4	10	93.3
10	実施例7	190	7.2	40	98.6
11	実施例8	190	7.1	80	78.9

[0034] FT-IR測定条件

測定機器 : FTS3000型FT-IR測定装置 (Bio-Rad社製)

測定法 : KBr法

検出器 : MCT

測定範囲 : 400~4000 cm^{-1}

感度 : 2

分解能 : 4 cm^{-1}

積算回数 : 32

[0035] $^1\text{H-NMR}$ 測定条件

溶媒 : 重クロロホルム (CDCl_3)

測定装置 : 超伝導多核種磁気共鳴装置JNM-GC400 (400MHz, 日本電子(株)製)

積算回数：16回

[0036] 熱重量損失 (TGA) 測定条件

測定機器：Thermo Plus ステーション及びTG8120 (理学電気 (株) 製)

標準試料：アルミナ (Al_2O_3)

温度範囲：30~450°C

昇温速度：10°C/分

窒素流量：20ml/分

[0037] 表1に示されている温度と圧力は、水の臨界条件 (374°C、22.1 MPa) に達していないので、水は超臨界状態にはなっていないと判断できる。表1の比較例3 (水添加なし)、および実施例3, 6~8 (水添加量 (ml) 10, 20, 40, 80) は、温度190°C、圧力7.3 MPaで2時間反応させた時のポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解率に対する水添加量の影響を図3に示す。比較例3 (水添加なし) ではほとんど分解せず、水を20~40ml添加するとほぼ完全に分解する。水添加量が10ml以下、もしくは40ml以上になると分解率は低下した。水の量が少なすぎる場合は、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物への水の拡散が不十分になり、水が多すぎる場合は二酸化炭素の拡散が不十分になる。

[0038] 表1の比較例1、実施例1, 3について、縦軸に分解率、横軸に温度をとったグラフを図4に示す。一定の圧力下で温度を120°C (比較例1)、160°C (実施例1)、190°C (実施例3) に加熱したところ、120°C (比較例1) の重量減少率は6.8%と低かったのに対して、加熱に伴って分解率は顕著に上昇した。図4から、ポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解反応は加熱により促進される。

[0039] 表1の比較例2、実施例2~5を基に、縦軸に分解率、横軸に圧力をとったグラフを図5に示す。これは190°C、水20ml、反応時間2時間における種々の圧力下での重量減少率を示している。

圧力の上昇に伴い、分解率も増加し、7.4~9.2 MPaでは100%に

近い分解率を示したが、11.8 MPaでは分解率は89.2%と低下した。これは、圧力が低いときは二酸化炭素がポリメリックMDI系ポリウレア化合物に十分浸透しておらず、圧力が高いときは水がポリメリックMDI系ポリウレア化合物に十分浸透していないため分解率が低下したと考えられる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]実施例1における、分解前のポリメリックMDI系ポリウレア化合物及び分解後の濾物のFT-IRスペクトルである。

[図2]重クロロホルム(CDCI₃)可溶物の¹H-NMRチャートである。

[図3]温度一定下(190°C)、圧力ほぼ一定下(7.0~7.4 MPa)、反応時間2時間における水添加量を変化させたときのポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解結果である。

[図4]圧力ほぼ一定下(7.2~7.4 MPa)、水添加量一定下(20 ml)、反応時間2時間における温度を変化させたときのポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解結果である。

[図5]温度一定下(190°C)、水添加量一定下(20 ml)、反応時間2時間における圧力を変化させたときのポリメリックMDI系ポリウレア化合物の分解結果である。

符号の説明

[0041] 図1において

1. : 分解前のポリメリックMDI系ポリウレア化合物のFT-IRチャートである。
2. : 分解後の濾物のFT-IRチャートである。

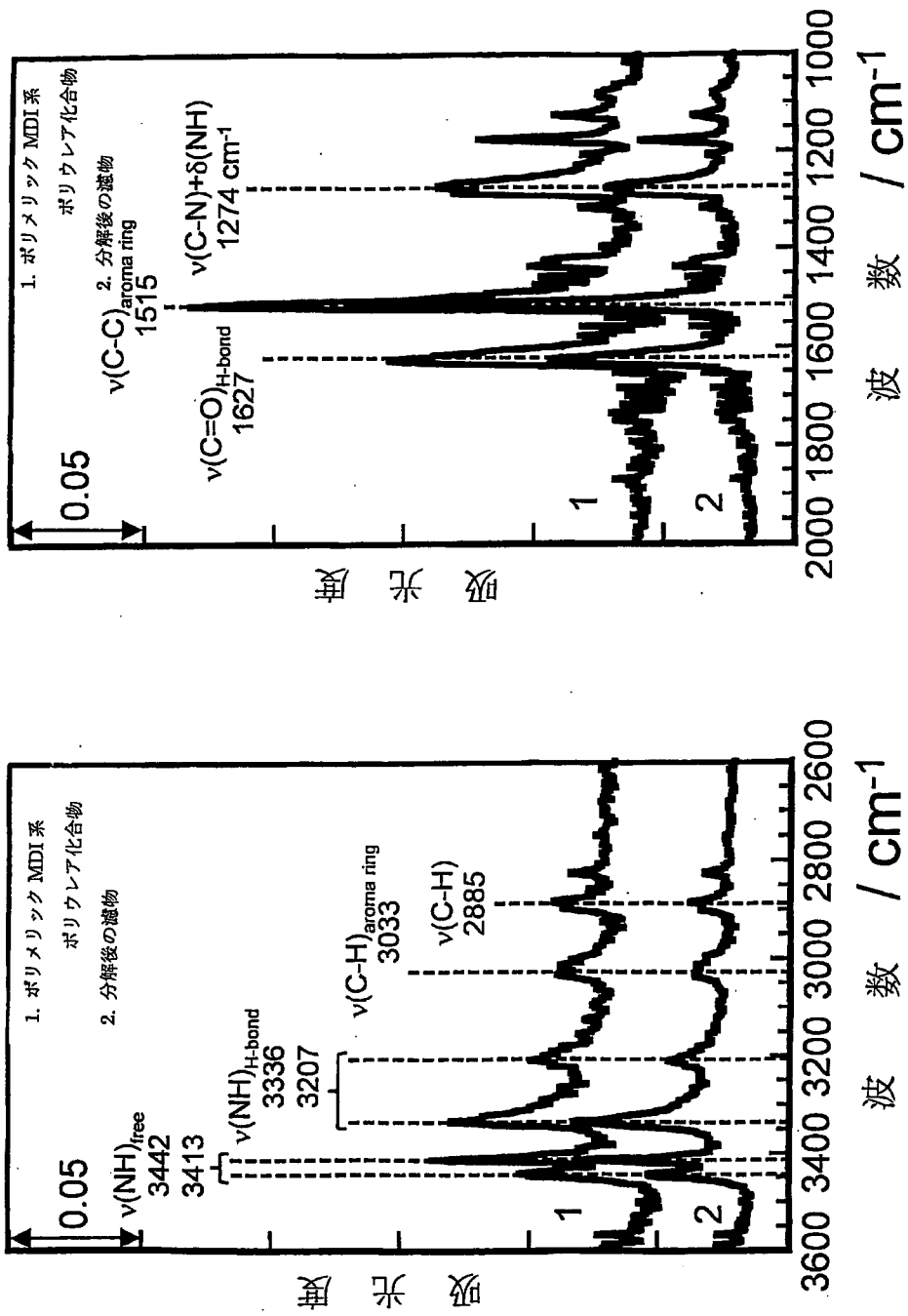
図2において

- a : アミノ基に隣接するメチレン基の水素のピークである。
- b : メチル基に隣接するメチレン基の水素のピークである。

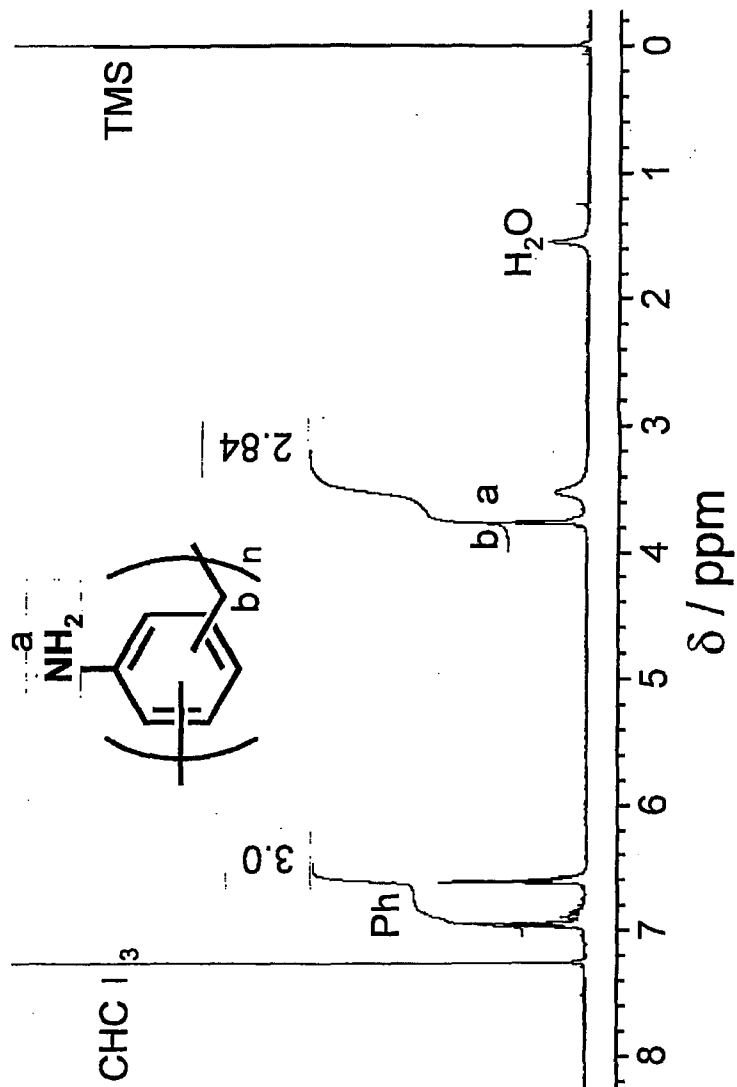
請求の範囲

- [請求項1] ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物を超臨界状態又は亜臨界状態の二酸化炭素中で、液体または気体状態の水を用いて加水分解し、ポリメチレンポリフェニルポリアミンを回収することを特徴とする、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物の分解処理方法。
- [請求項2] 加水分解時の圧力が5～11MPaであることを特徴とする、請求項1記載のポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物の分解処理方法。
- [請求項3] 加水分解時のポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物と水の質量比は、水/ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物=10/1～50/1であることを特徴とする、請求項1又は2記載のポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物の分解処理方法。
- [請求項4] 請求項1～3記載のポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート系ポリウレア化合物の分解処理方法により回収されたポリメチレンポリフェニルポリアミンを用いて、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートを製造する方法。

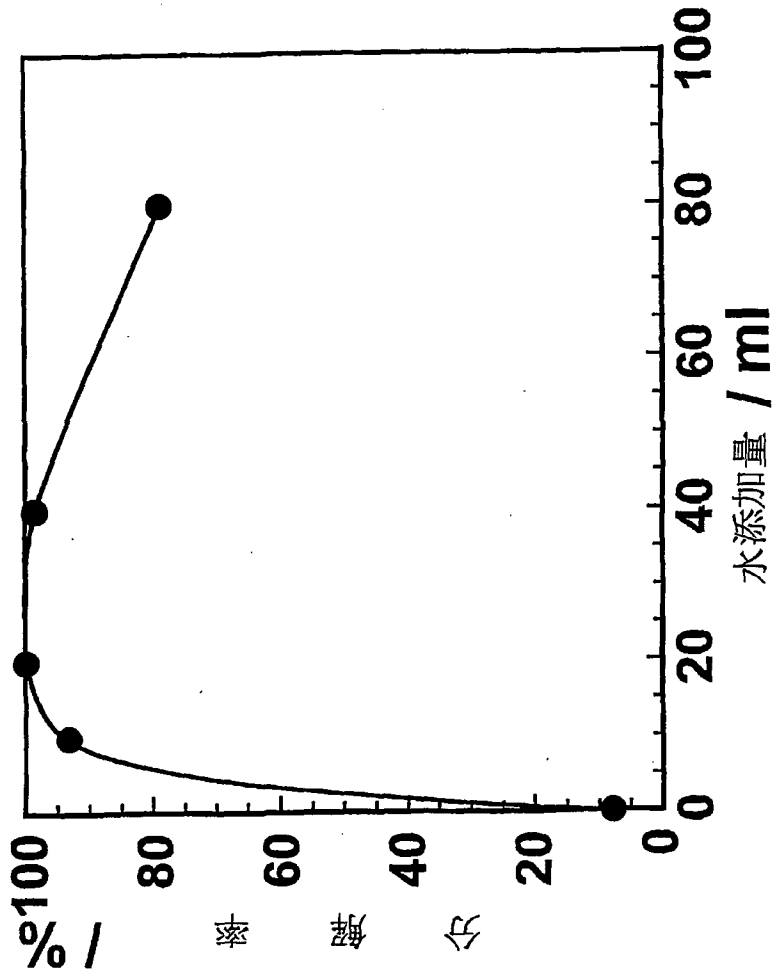
[図1]



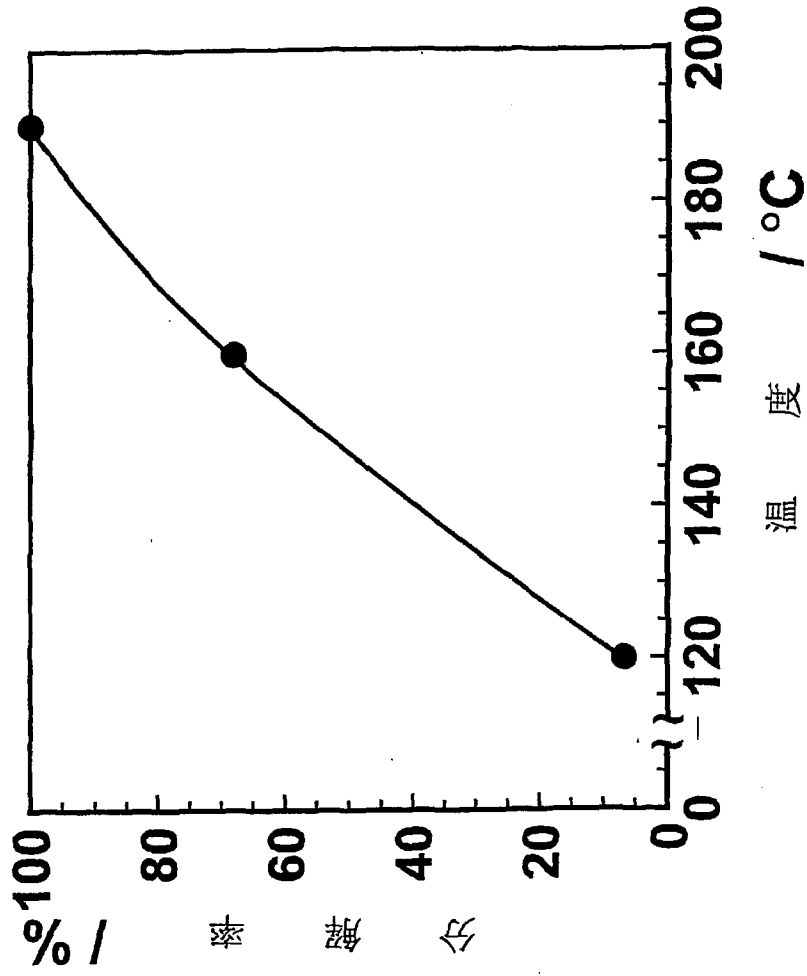
[図2]



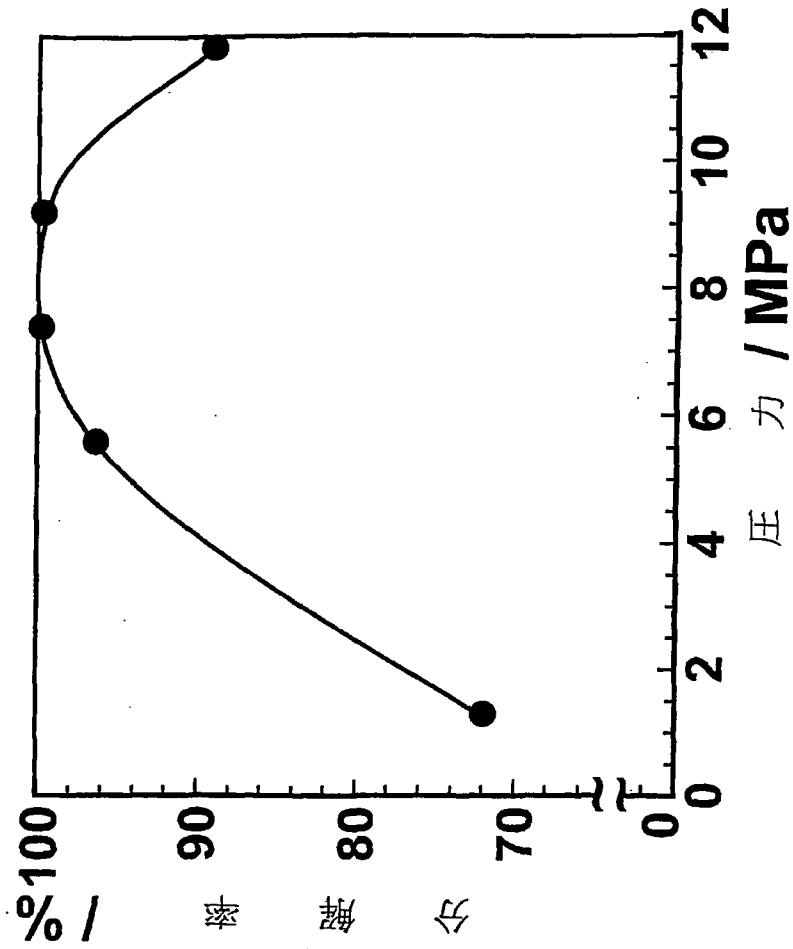
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J11/16 (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)

C08J11/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-192495 A (Chubu Electric Power Co., Inc.), 17 July 2001 (17.07.2001), claims 1, 6; paragraphs [0001], [0008] to [0012], [0015], [0017], [0018], [0021]; fig. 1 (Family: none)	1-4
A	WO 2003/35592 A1 (Teijin Ltd.), 01 May 2003 (01.05.2003), claims 1, 3; page 3, lines 49 to 50; page 5, lines 22 to 26; page 6, line 16 to page 7, line 46; page 13, lines 12 to 36; fig. 1 & US 2004/0054238 A1 & EP 1439158 A1 & TW 229100 B & CN 1481347 A	1-4

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

* Special categories of cited documents:

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

"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
28 June, 2010 (28.06.10)Date of mailing of the international search report
06 July, 2010 (06.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002350

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 2005-82710 A (Keio University), 31 March 2005 (31.03.2005), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0006], [0009], [0024], [0026], [0030] to [0039] & WO 2005/026245 A1	1-4
A	JP 2004-43744 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claim 1; paragraphs [0001], [0006] to [0009], [0023] (Family: none)	1-4
A	JP 2006-248998 A (Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims 8, 9; paragraphs [0001], [0014], [0015], [0017] to [0026]; fig. 1, 2 & US 2008/0154066 A1 & EP 1857438 A1 & WO 2006/095761 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J11/16(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. C08J11/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-192495 A (中部電力株式会社) 2001.07.17, 【請求項1】、【請求項6】、【0001】、【0008】～【0012】、【0015】、【0017】、【0018】、【0021】、【図1】 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2003/35592 A1 (帝人株式会社) 2003.05.01, 【請求項1】、【請求項3】、第3頁第49～50行、第5頁第22～26行、第6頁第16行～第7頁第46行、第13頁第12～36行、【図1】 & US 2004/0054238 A1 & EP 1439158 A1 & TW 229100 B & CN 1481347 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日
28.06.2010

国際調査報告の発送日
06.07.2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 増田 健司
 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 2005-82710 A (学校法人慶應義塾) 2005. 03. 31, 【請求項 1】、【請求項 2】、【0001】、【0006】、【0009】、【0024】、【0026】、【0030】～【0039】 & WO 2005/026245 A1	1 - 4
A	JP 2004-43744 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2004. 02. 12, 【請求項 1】、【0001】、【0006】～【0009】、【0023】 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2006-248998 A (三井化学ポリウレタン株式会社) 2006. 09. 21, 【請求項 8】、【請求項 9】、【0001】、【0014】、【0015】、【0017】～【0026】、【図 1】、【図 2】 & US 2008/0154066 A1 & EP 1857438 A1 & WO 2006/095761 A1	1 - 4