

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/146263 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 63/00 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
A61M 1/18 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056989
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 13 日(13.03.2013)
- (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 2012-075381 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 島田 哲也(SHIMADA Tetsuya); 〒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). 住友 ゆう子(SUMITOMO Yuko); 〒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). 今井 政登(IMAI Masato); 〒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, 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, 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, PA, 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, 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: POLYURETHANE RESIN FORMING COMPOSITION FOR USE IN SEALING MEMBRANE MODULE

(54) 発明の名称: 膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polyurethane resin forming composition which is for use in sealing a membrane module and which exhibits a low viscosity and excellent curability and can minimize the odor and peculiar flavor of a treated liquid. This polyurethane resin forming composition for use in sealing a membrane module comprises (A) a polyol component which contains (a) a polyoxyalkylene polyol and/or (b) an ethylene oxide adduct thereof and (B) an organic polyisocyanate component, and is characterized in that: the component (a) bears hydroxypropyl groups at the molecule terminals; the primary hydroxyl content of the groups is 40% or more; the total unsaturation of the components (a) and (b) is 0.010meq/g or less; and the contents of low-boiling by-products (t) in the components (a) and (b) are 0.020wt% or lower relative to the weights of the components (a) and (b) respectively, said low-boiling by-products (t) being by-products which exhibit boiling points of 150°C or lower at normal pressure.

(57) 要約: 本発明の目的は低粘度でかつ硬化性に優れ、処理液の臭気及び特異的な味を抑える膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物を提供することであって、本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、ポリオキシアルキレンポリオール (a) 及び/又はそのエチレンオキサイド付加物 (b) を含有するポリオール成分 (A) と有機ポリイソシアネート成分 (B) とからなる膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物であって、前記 (a) の分子末端がヒドロキシプロピル基で且つその 1 級水酸基含有率が少なくとも 40% であり、前記 (a) 及び前記 (b) の総不飽和度が 0.010meq/g 以下であり、かつ常圧における沸点が 150°C 以下の副生低沸点化合物 (t) の前記 (a) 及び前記 (b) における含有量がそれぞれ前記 (a) 及び前記 (b) の重量に基づき 0.020 重量% 以下であることを特徴とする。

WO 2013/146263 A1

明 細 書

発明の名称：

膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特に中空糸型の血液処理器又は浄水器のシール材用として好適な膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、中空糸等を用いた血液処理器又は浄水器のシール材として用いられる注型ポリウレタン樹脂形成性組成物としては、例えば、ポリオール成分としてヒマシ油系ポリオール及び／又はポリオキシプロピレンポリオールと、N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミンとの混合物を用いたものが知られている(例えば、特許文献1参照)。

また、速硬化性でありかつ低粘度で注型性に優れた膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物として、ポリオキシアルキレンポリオール(a)からなるポリオール成分(A)と有機ポリイソシアネート成分(B)とからなるポリウレタン樹脂形成性組成物において、(a)がヒドロキシプロピル末端で且つその1級水酸基含有率が少なくとも40%であるポリオキシアルキレンポリオール(a)からなることを特徴とする血液処理器又は浄水器のシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物が知られている(例えば、特許文献2参照)。

[0003] しかしながら、従来のヒマシ油系ポリオールやポリオキシプロピレンポリオールとN, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミンとの混合物をポリオール成分に用いた膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物では、注型前の混合液の粘度が高くなり、注型作業がしづらい等の問題があった。

[0004] また、1級水酸基含有率が少なくとも40%であるポリオキシアルキレン

ポリオールを用いるポリウレタン樹脂形成性組成物においては、低粘度であるものの、硬化性や樹脂物性（硬度等）が不十分な場合があり、更に、膜モジュールで処理した液体に臭気が発生したり、浄水器に使用した際に特異的な味になってしまう場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭53-61695号公報

特許文献2：特許第3524509号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、低粘度でかつ硬化性に優れ、膜モジュールによる処理液の臭気が少なく、処理液に特異的な味が発生することが少ない膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記課題に鑑み、鋭意検討した結果、ポリオール成分として副生物に由来する総不飽和度（TU値）を低減させ、かつ常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物の低減を行った特定のポリオキシアルキレンポリオールを用いることにより、前記課題が解決できることを見いだし、本発明に到達した。即ち本発明は、ポリオキシアルキレンポリオール（a）及び／又はそのエチレンオキサイド付加物（b）を含有するポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とからなる膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物であって、前記（a）の分子末端がヒドロキシプロピル基で且つその1級水酸基含有率が少なくとも40%であり、前記（a）及び前記（b）の総不飽和度が0.010meq/g以下であり、かつ常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）の前記（a）及び前記（b）における含有量がそれぞれ前記（a）及び前記（b）の重量に基づき0.020重量%以下であることを特徴とする膜モジュール

ルのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物；前記組成物を用いてなる膜モジュールのシール材；前記シール材を用いてシールされてなる膜モジュール；並びに、前記膜モジュールを用いてなる中空糸型血液処理器及び浄水器である。

発明の効果

[0008] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、用いるポリオキシアルキレンポリオール（a）を製造する際の副反応（転移、酸化等）により生成する末端不飽和基含有モノオールが少ないことから硬化反応が阻害されにくく、また、副反応により生成する常圧（圧力0.1 MPa）における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物が少ないことから、以下の効果を有する。

（1）硬化したポリウレタン樹脂の物性（破断強度及び25℃4日間養生後の硬度等）が高く、耐久性に優れる。

（2）硬化性に優れ、初期硬度が高いため、中空糸型血液処理器及び浄水器等の膜モジュールの生産性が向上する。

（3）硬化樹脂中の低分子量分や低沸点成分が少なく、臭気（特異臭がない）や非溶出性に優れるため、血液処理器に用いた場合、臭気及び安全性に優れ、浄水器に用いた場合、浄水の臭いや味を損なうことがない。

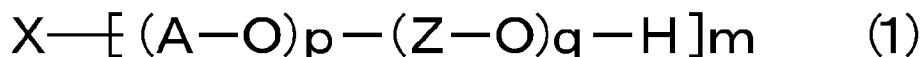
発明を実施するための形態

[0009] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、ポリオキシアルキレンポリオール（a）及び／又はそのエチレンオキサイド付加物（b）を含有するポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とからなる膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物であって、（a）の分子末端がヒドロキシプロピル基で且つその1級水酸基含有率が少なくとも40%であり、（a）及び（b）の総不飽和度が0.010 meq/g以下であり、かつ常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）の（a）及び（b）における含有量がそれぞれ（a）及び（b）の重量に基づき0.020重量%以下であるポリウレタン樹脂形成性

組成物である。

[0010] ポリオキシアルキレンポリオール（a）としては、例えば一般式（1）で示される化合物が挙げられる。

[0011] [化1]



[0012] 一般式（1）におけるXは、m個の活性水素原子を有する化合物から活性水素原子を除いたm価の残基であり、mは2～20の整数である。mが20を超えるとポリオキシアルキレンポリオール（a）の粘度が高くなり、ポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）との混合液の注型前の粘度が高くなる。残基Xを構成するm個の活性水素原子を有する化合物には、水酸基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物及びチオール等の、水酸基、1級又は2級アミノ基、カルボキシル基及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物が挙げられる。

[0013] 前記水酸基含有化合物としては、水酸基当量が160以下の低分子多価アルコール〔脂肪族多価アルコール〔炭素数2～20の脂肪族2価アルコール {アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール及び1,9-ノナンジオール等} ；炭素数3～8の3～8価又はそれ以上の多価アルコール {グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、キシリトール及びマンニトール等} ；これらの分子間又は分子内脱水物、例えばジペンタエリスリトール、ポリグリセリン（重合度2～20）及びソルビタン；糖類及びその誘導体（グリコシド等）、例えばグルコース、フルクトース、ショ糖及び α -メチルグルコシド等；炭素数6～15の（ビ）シクロアルキレンジオール {例えば1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン及び2,2-ビス（4,4'-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン等} 〕；炭素数8～15の芳香環含有多価アルコール〔m-又はp-キシリレングリコール

、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン等〕等〕；後述のヒマシ油系ポリオール(d)；m個の水酸基を有する数平均分子量2,000以下のポリマー又はオリゴマー〔ポリアルカジエン(炭素数4～10)ポリオール、例えばポリブタジエンポリオール及びその水添物；ヒドロキシアルキル(炭素数2～4)(メタ)アクリレートの(共)重合体；ポリビニルアルコール(鹸化度60%以上)等〕；多価フェノール類〔単環多価フェノール類(ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン等)、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等)等〕；リン酸化合物(燐酸、亜燐酸、ホスホン酸等)；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0014] なお、本発明における数平均分子量は、テトラヒドロフランを溶剤として用い、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TSK gel SuperH2000、TSK gel SuperH3000、TSK gel SuperH4000(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。

[0015] アミノ基含有化合物としては、1級モノアミン〔炭素数1～20のモノ(シクロ)アルキルアミン類(メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン等)、炭素数6～12の芳香族及び芳香脂肪族モノアミン(アニリン、トルイジン、ベンジルアミン等)等〕；活性水素を2個以上有するポリアミン類〔炭素数2～12又はそれ以上の脂肪族ジアミン{アルキレンジアミン、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、及び、モノー又はジ-アルキル(炭素数1～4)アルキレンジアミン(ジメチルプロピレンジアミン等)等}、炭素数6～15の脂環式ジアミン(1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン及び4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン等)、炭素数6～15の芳香族ジアミン{m-又はp-フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノフ

エニルメタン及び2, 2-ビス(4, 4'-ジアミノフェニル)プロパン等}、炭素数8~15の芳香脂肪族ジアミン(m-又はp-キシリレンジアミン等)、炭素数4~10の複素環式ポリアミン{ピペラリジン、アミノアルキル(炭素数2~4)ピペラジン(例えばアミノエチルピペラジン)、アミノアルキル(炭素数2~4)イミダゾール等}、アルキレン基の炭素数2~4のポリアルキレンポリアミン{ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、数平均分子量2,000以下のポリエチレンイミン、及び、モノ-、ジ-又はトリ-アルキル(炭素数1~4)ポリアルキレンポリアミン(例えばジメチルジプロピレントリアミン等)}等]；ヒドロキシアルキル基の炭素数2~4のモノ-又はジ-アルカノールアミン(モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミン等)；アミノ基を1個又は2個以上有する数平均分子量が2,000以下のポリマー又はオリゴマー[アミノアルキル(炭素数2~4)(メタ)アクリレート(共)重合体及びポリエーテル(ポリ)アミン(ポリオキシプロピレンジアミン及びポリオキシプロピレントリアミン等)等]；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0016] カルボキシル基含有化合物としては、炭素数2~36の脂肪族ポリカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸及び二量化リノール酸等)、炭素数8~15の芳香族ポリカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びピロメリット酸等)、不飽和カルボン酸重合体[数平均分子量が2,000以下の(メタ)アクリル酸(共)重合体等]及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0017] チオールとしては、炭素数が2~6又はそれ以上の2~8価のポリチオール(エタンジチオール、プロパンジチオール、1, 3-又は1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジチオール等)等が挙げられる。

[0018] これらの内で好ましいのは、水酸基含有化合物及びアミノ基含有化合物で

あり、更に好ましいのは水酸基当量が160以下の脂肪族多価アルコール及び後述のヒマシ油系ポリオール（d）、特に、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリン（重合度2～10）及びヒマシ油である。

[0019] 一般式（1）におけるAは、フェニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～12のアルキレン基であり、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルキレン基、炭素数6～10のシクロアルキレン基、及び、これらのフェニル基、ハロフェニル基又はハロゲン原子（C l 及びB r 等）で置換されたものが挙げられる。

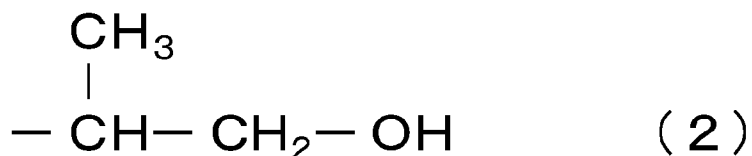
[0020] Aの具体例としては、エチレン基、1，2－又は1，3－プロピレン基、1，2－、2，3－、1，3－又は1，4－ブチレン基、炭素数5～12の1，2－アルキレン基（1，2－ドデシレン基等）、1，2－シクロヘキシレン基、クロロプロピレン基、ブromoプロピレン基、フェニルエチレン基及びクロロフェニルエチレン基等が挙げられる。

[0021] 一般式（1）における（A－O）は後述の通り、残基Xを構成するm個の活性水素原子を有する化合物にアルキレンオキサイド（以下、A Oと略記）を付加して得られる。用いられるA Oとしては、エチレンオキサイド（以下、E Oと略記）、1，2－プロピレンオキサイド（以下、P Oと略記）、1，3－プロピレンオキサイド、1，2－、1，3－、2，3－又は1，4－ブチレンオキサイド（以下、ブチレンオキサイドをB Oと略記）、炭素数5～12の α -オレフィンオキサイド、エピハロヒドリン（エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等）、スチレンオキサイド、1，2－シクロヘキセンオキサイド及びこれらの2種以上の併用が挙げられ、p個の（A－O）が2種以上のオキシアルキレン基で構成される場合の結合様式はブロック又はランダムの内いずれでもよい。これらの内で好ましいのはP O及び1，2－B Oである。

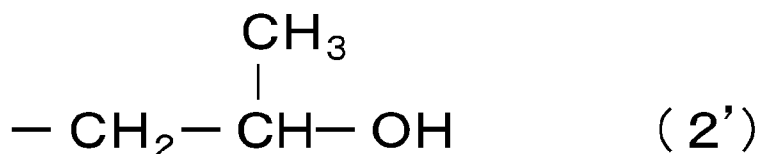
[0022] 一般式（1）におけるZはプロピレン基であり、pは0又は1～199の整数、qは1～200の整数であって、 $p + q \leq 200$ を満たす。

[0023] ポリオキシアルキレンポリオール（a）は、末端にヒドロキシプロピル基を有する。ヒドロキシプロピル基末端を有することの確認は、例えば $^1\text{H-NMR}$ 法により行うことができる。ヒドロキシプロピル基には下記の化学式（2）で表される1級水酸基（1級炭素に結合した水酸基）含有基と、化学式（2'）で表される2級水酸基（2級炭素に結合した水酸基）含有基とが含まれるが、1級水酸基含有基と2級水酸基含有基の合計数に対する1級水酸基含有基の数の割合である1級水酸基含有率（以下、1級化率という）は、通常40%以上、好ましくは70%以上である。1級化率が40%未満では十分な速硬化性が得られない。

[0024] [化2]



[0025] [化3]



[0026] 1級化率は、予め試料を前処理（エステル化）した後に、 $^1\text{H-NMR}$ 法により測定して求めることができる。

[0027] $^1\text{H-NMR}$ 法の詳細を以下に説明する。

<試料調製法>

測定試料約30mgを直径5mmのNMR用試料管に秤量し、約0.5mLの重水素化溶媒を加え溶解する。その後、約0.1mLの無水トリフルオロ酢酸を添加し分析用試料とする。前記重水素化溶媒としては、例えば、重水素化クロロホルム、重水素化トルエン、重水素化ジメチルスルホキシド、重水素化ジメチルホルムアミド等から、試料を溶解させることのできる溶媒を適宜選択する。

<NMR測定>

通常の条件で ^1H -NMR測定を行う。

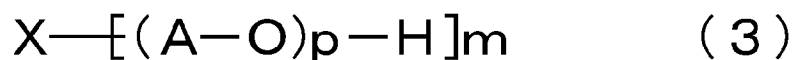
＜１級化率の計算方法＞

上に述べた前処理の方法により、ポリオキシアルキレンポリオール末端の水酸基は、添加した無水トリフルオロ酢酸と反応してトリフルオロ酢酸エステルとなる。その結果、１級水酸基が結合したメチレン基由来の信号は４．３ ppm付近に観測され、２級水酸基が結合したメチン基由来の信号は５．２ ppm付近に観測される。１級化率は次の計算式により算出する。

１級化率（％）＝ $\left[x / (x + 2 \times y) \right] \times 100$ [但し、 x は４．３ ppm付近の１級水酸基の結合したメチレン基由来の信号の積分値であり、 y は５．２ ppm付近の２級水酸基の結合したメチン基由来の信号の積分値である。]

[0028] (a) は、例えば特開２０００－３４４８８１号公報に記載の方法で製造することができる。(a)として好ましい例としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒（以下、TPBと略記）の存在下で、下記一般式（３）で表される活性水素含有化合物（a0）に、POを開環付加重合させたもの等が挙げられる。

[0029] [化4]



[0030] 一般式（３）におけるX、A及びmは、前記一般式（１）におけるものと同じであり、pは0又は１～１９９の整数である。

[0031] (a0)の具体例としては、pが0の場合は、一般式（１）の残基を構成するm個の活性水素原子を有する化合物として例示したものと同様のものが挙げられる。

[0032] pが１以上の場合の(a0)は、残基Xを構成する化合物に、AOを従来公知の触媒（アルカリ金属水酸化物等）を用いて（共）付加させて得られるポリオールであり、好ましい例としてはプロピレングリコールのPO付加物、グリセリンのPO付加物、ポリグリセリンのPO付加物、プロピレングリコールの１，２－BO付加物、グリセリンの１，２－BO付加物、ポリグリ

セリンの1, 2-BO付加物、グリセリンのPO/1, 2-BO共付加物（ブロック又はランダム）等が挙げられる。

[0033] (aO)にPOを開環付加重合させて(a)を製造する際のTPBの使用量は特に限定されないが、(a)の重量に基づいて通常0.00005～10重量%、好ましくは0.0001～1重量%である。

[0034] POの付加モル数は、(aO)の活性水素原子1個当たり、通常1～200モル、好ましくは2～100モル、更に好ましくは3～30モルである。残基Xを構成する化合物の活性水素原子1個当たりの全AO（第1段階のAO及び第2段階のPOの合計）の付加モル数は通常1～200モル、好ましくは3～100モルである。これらの付加モル数が200モルを超えるとポリオキシアルキレンポリオール(a)の粘度が高くなり、注型前のポリオール成分(A)と有機ポリイソシアネート成分(B)との混合液の粘度が高くなる。

[0035] 従って、一般式(1)におけるqは、通常1～200、好ましくは2～100、更に好ましくは3～30である。また、一般式(1)におけるp+qは、通常1～200、好ましくは3～100である。

[0036] POを開環付加重合させる際の反応温度は、通常0～250℃、好ましくは20～180℃である。反応温度制御の観点から(aO)とTPBの混合物にPOを滴下するか、あるいは(aO)にPOとTPBとの混合物を滴下する方法が好ましい。

[0037] 製造された付加重合物はTPBを含んでいるため、合成珪酸塩（マグネシウムシリケート及びアルミニウムシリケート等）及び活性白土等の吸着剤を用いて吸着除去処理される。

[0038] 本発明におけるポリオキシアルキレンポリオール(a)の総不飽和度(TU値)は、通常0.010meq/g以下、好ましくは0.005meq/g以下、更に好ましくは0.003meq/g以下である。総不飽和度が0.010meq/gを超えるとウレタン硬化樹脂の物性が低下し、臭気や非溶出性が悪化すると共に、膜モジュールによる処理液に臭気や特異的な味が

発生する。

[0039] なお、TPBの存在下で活性水素含有化合物(aO)に、POを開環付加重合させる方法により総不飽和度を低減することができる。また、本発明における総不飽和度は、JIS K 1557-3に記載の方法により測定することができる。

[0040] 常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物(t)の除去は、通常知られているいずれの方法で実施してもよい。

例えば、下記の方法が挙げられる。

(1) カチオン触媒の存在下で、POを付加させる際に、常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物(t)を連続的又は断続的に除去する方法。

(2) 更に低減させるために周期表第5又は第6周期の遷移金属を含有する触媒(C)を用いて(t)をより低沸点物(u)へと分解し除去する方法。

(3) PO付加反応後に(t)及び／又は(u)を反応系外に除去する場合は、(t)及び／又は(u)を反応混合物から加熱及び／又は減圧して除去する方法。

(4) 更に水又はスチームを連続的又は断続的に投入し、(t)及び／又は(u)を反応混合物から加熱及び／又は減圧して、水又はスチームとの共沸にて除去する方法。

これらの内で(t)の除去効率の観点から(2)の方法、(4)の方法及びこれらの併用が好ましい。

[0041] 触媒(C)は周期表第5周期又は第6周期の遷移金属と、配位子とから構成される金属錯体触媒であり、中心金属にはモリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、アンチモン、タングステン、イリジウム及び白金等を用いることができるが、触媒(C)の触媒活性の観点から、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金及びイリジウムが好ましく、更に好ましくはロジウムである。

[0042] これらの遷移金属に配位し、触媒(C)を形成する配位子としては、ホス

フィンやホスファイトといったリン含有化合物、アルコール、二重結合含有化合物及びアミン、アミドといった窒素含有化合物があるが、触媒（C）の触媒活性の観点から、ホスフィンが好ましく、更に好ましくはトリメチルホスフィン、ジフェニルホスフィノプロパン、クロロジフェニルホスフィノプロパン及びジフェニルホスフィノブタン、特に好ましくはクロロジフェニルホスフィノプロパンである。

[0043] 触媒（C）の使用量は特に限定されないが、製造するポリオキシアルキレンポリオール（a）の重量を基準として、0.0001～10重量%が好ましく、更に好ましくは0.0005～1重量%である。

[0044] 常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）の具体例としては、ホルムアルデヒド（沸点-19℃）、アセトアルデヒド（沸点20℃）、プロピオンアルデヒド（沸点48℃）、並びに、アリルアルコール又は1-プロペニルアルコール及びこれらのAO1～2モル付加物等が挙げられる。

[0045] 常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）の分解物である低沸点化合物（u）の具体例としては、一酸化炭素（沸点-192℃）、メタン（沸点-162℃）、エタン（沸点-89℃）、ブタン（沸点-0.5℃）が挙げられる。

[0046] POを活性水素含有化合物（a0）に付加させる際には、（a0）とPOと触媒（TPB）の3種類を一括で仕込んで反応させてもよいし、（a0）とTPBと触媒（C）の混合物にPOを滴下して反応させてもよいし、あるいは（a0）にPOとTPBとを滴下したり、（a0）とTPBの混合物に（C）とPOを滴下することで反応しても良い。また、常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）と（C）の接触は連続でも断続でも構わない。反応温度の制御の観点から、（a0）とTPBと（C）の混合物にPOを滴下する、あるいは、（a0）と（C）の混合物にPOとTPBとを滴下する方法が好ましい。

[0047] 常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）の含有量は、

ポリオキシアルキレンポリオール（a）の重量に基づき、通常0.020重量%以下、好ましくは0.015重量%以下、更に好ましくは0.010重量%以下、最も好ましくは0.005重量%以下である。（t）の含有量が0.020重量%を超えると硬化したポリウレタン樹脂の臭気や非溶出性が悪化すると共に、膜モジュールによる処理液に臭気や特異的な味が発生する。（t）の内、特にアリルアルコール又は1-プロペニルアルコール及びこれらのAO1～2モル付加物については、芳香族イソシアネートと反応した場合、芳香環を有する分子量300～600の有害なオリゴマーが溶出される可能性が高くなるため低減させることが好ましい。安全性、味覚及び臭気の観点からは、アリルアルコール又は1-プロペニルアルコール及びこれらのAO1～2モル付加物の含有量の合計が（a）の重量に基づき0.0006重量%以下であることが好ましい。

[0048] なお、本発明における副生低沸点化合物（t）の含有量は、ガスクロマトグラフィーにて以下の条件で測定することができる。

<測定法>

ポリオキシアルキレンポリオール（a）3gをエチレングリコール7g（沸点198℃）に溶解し、ブロモベンゼン（沸点156℃）を内部標準として0.05g加え、ブロモベンゼンのピークと、副生低沸点化合物（t）の合計ピーク（ブロモベンゼンのピークより早く検出されるピークの合計）との面積比より含有量を測定する。

<測定機器>

機器：島津製作所製 GC-2010

検出器：FID

カラム：キャピラリカラム ZB-5（長さ15m、内径0.25mm ID、液相の膜厚：0.25μm、PHENOMENEX社製）

サンプル注入量：1.0μL

注入口温度：220℃

キャリアーガスHe圧力：63kPa

キャリアーガスHe全流量：18 mL/min

キャリアーガスHeカラム流量：1.4 mL/min

線速度：38.5 cm/sec

スプリット比：10.0

検出器温度：280℃

メイクアップガスHe圧力：10.0 kPa

H₂圧力：60 kPa

Air圧力：50 kPa

カラム温度：50℃で3分保持し10℃/minで昇温；

最高到達温度280℃（保持時間7分）

[0049] 本発明におけるポリオール成分（A）を構成する（a）の好ましい具体例としては、プロピレングリコールのPO付加物、ポリプロピレングリコール（末端2級水酸基）のPO付加物、グリセリンのPO付加物、ポリグリセリンのPO付加物、プロピレングリコールの1, 2-BO付加物（末端2級水酸基）のPO付加物、グリセリンの1, 2-BO付加物（末端2級水酸基）のPO付加物、ポリグリセリンの1, 2-BO付加物（末端2級水酸基）のPO付加物及びヒマシ油のPO付加物等が挙げられる。

[0050] 本発明におけるポリオキシアルキレンポリオール（a）のEO付加物（b）は、（a）に通常の方法でEOを付加させて得ることができる。付加されるオキシエチレン基の量は、（b）が有するオキシアルキレンの総重量に基づいて40重量%以下、好ましくは30重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。

[0051] （b）は（a）を原料として用いるため、その総不飽和度及び常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）の量は、（a）におけるそれぞれの前記範囲の範囲内となる。

[0052] 即ち、（b）の総不飽和度（TU値）は、通常0.010 meq/g以下、好ましくは0.005 meq/g以下、更に好ましくは0.003 meq/g以下である。総不飽和度が0.010 meq/gを超えるとウレタン硬

化樹脂の物性が低下し、臭気や非溶出性が悪化すると共に、膜モジュールによる処理液に臭気や特異的な味が発生する。

[0053] また、(b) 中の常圧における沸点が 150℃以下の副生低沸点化合物 (t) の含有量は、ポリオキシアルキレンポリオール (EO) の付加物 (b) の重量に基づき、通常 0.020 重量%以下、好ましくは 0.015 重量%以下、更に好ましくは 0.010 重量%以下、最も好ましくは 0.005 重量%以下である。(t) の含有量が 0.020 重量%を超えると硬化したポリウレタン樹脂の臭気や非溶出性が悪化すると共に、膜モジュールによる処理液に臭気や特異的な味が発生する。また、アリルアルコール又は 1-プロペニルアルコール及びこれらの AO 1～2 モル付加物を特に削減すべきことは、(a) においてと同様である。

[0054] 本発明におけるポリオール成分 (A) 中の (a) 及び／又は (b) の含有量は、(A) の重量に基づいて好ましくは 50 重量%以上、更に好ましくは 70 重量%以上である。50 重量%未満では本発明の効果が得られ難い場合がある。前記「(a) 及び／又は (b) の含有量」とは、(a) 及び (b) の内、(a) のみ又は (b) のみを用いる場合は用いる (a) 又は (b) の量を意味し、(a) と (b) を併用する場合は (a) と (b) の合計量を意味する。

[0055] (a) 及び (b) の水酸基価は、他のポリオール併用の有無及び併用するポリオールの種類により異なるが、通常 5～800 mg KOH/g、好ましくは 10～450 mg KOH/g、更に好ましくは 30～300 mg KOH/g である。(a) 及び (b) を比較的高分子重量 (水酸基価 400 mg KOH/g 未満) の他のポリオール [後述のヒマシ油系ポリオール (d) 及び／又は (d) 以外のポリエステルポリオール (f)] と併用する場合には、比較的高い水酸基価例えば 400～800 mg KOH/g、特に 450～700 mg KOH/g のものが好ましい。水酸基価は、JIS K 1557-1 に記載の方法により測定することができる。

[0056] (a) 及び (b) はそれぞれ 2 種以上併用してもよい。併用の態様として

は、例えば開始剤〔一般式（１）中の残基Xを構成するm個の活性水素原子を有する化合物〕のタイプの異なるもの〔例えば多価アルコール（グリセリン等）をベースとするものとポリアミン（エチレンジアミン等）をベースとするもの〕、官能基数〔一般式（１）中のm〕の異なるもの〔例えば２～３官能化合物（エチレングリコール、グリセリン等）をベースとするものと４～８官能化合物（ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖等）をベースとするもの〕、水酸基価又はA O付加モル数〔一般式（１）中の $p + q$ 〕の異なるもの〔水酸基価 400 mg KOH/g 以上（例えば $450 \sim 700 \text{ mg KOH/g}$ ）のものと 400 mg KOH/g 未満（例えば $30 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ ）のもの〕の併用が挙げられる。

[0057] ポリオール成分（A）において、速硬化性を更に向上させるために（a）及び／又は（b）とともに必要により水酸基価が 400 mg KOH/g 以上（好ましくは $400 \sim 1500 \text{ mg KOH/g}$ ）の２～２０価のアミン系ポリオール（c）を併用することができる。（c）を併用する場合のその含有量は、速硬化性向上効果の点から、（A）の重量に基づいて１重量％以上、特に３～３０重量％が好ましい。

[0058] アミン系ポリオール（c）としては、前記アミノ基含有化合物のヒドロキシオキシアルキル化物（ヒドロキシアルキル基の炭素数２～４又はそれ以上）、例えばN, N, N', N'－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）－エチレンジアミン（以下、THPEDと略記）、N, N, N', N'', N''－ペンタキス（２－ヒドロキシプロピル）－ジエチレントリアミン、トリエタノールアミン、N, N－ジメチルプロピレンジアミンのオキシアルキル化物、N, N－ジメチルジプロピレントリアミンのオキシアルキル化物（特開平１１－３３５４３６号公報に記載のもの）及びN－アミノアルキルイミダゾールのオキシアルキル化物（特開平１１－３２２８８１号公報に記載のもの）等が挙げられる。これらの内で好ましいのはTHPED、N, N, N', N'', N''－ペンタキス（２－ヒドロキシプロピル）－ジエチレントリアミン、N, N－ジメチルプロピレンジアミンのオキシアルキル化物及びN－

アミノアルキルイミダゾールのオキシアルキル化物である。

[0059] ポリオール成分 (A) は、更にその他のポリオールを含有することができる。その他のポリオールとしては、例えばヒマシ油系ポリオール (d)、低分子ポリオール (e)、(d) 以外のポリエステルポリオール (f) 及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0060] ヒマシ油系ポリオール (d) としては、例えばヒマシ油、部分脱水ヒマシ油、部分アシル化ヒマシ油、下記低分子ポリオール (e) 又は (a) を含むポリオキシアルキレンポリオールとヒマシ油とのエステル交換反応又はヒマシ油脂肪酸とのエステル化反応により得られるヒマシ油脂肪酸エステル等が挙げられる。(d) の水酸基価は通常 50 ~ 300 mg KOH / g、価数は通常 2 ~ 10 である。

[0061] 低分子ポリオール (e) としては、前記一般式 (1) における X を構成する化合物として例示した低分子多価アルコール及びその AO 低モル付加物が挙げられる。低分子ポリオール (e) の水酸基価は通常 200 ~ 1,810 mg KOH / g であり、価数は通常 2 ~ 20 である。

[0062] (d) 以外のポリエステルポリオール (f) としては、ポリカルボン酸 [炭素数 4 ~ 40 の脂肪族飽和又は不飽和ポリカルボン酸 (アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び二量化リノール酸等) 及び / 又は炭素数 8 ~ 12 の芳香族ポリカルボン酸 (テレフタル酸、イソフタル酸等)] と、ポリオール (前記低分子ポリオール (e) 及び / 又はその AO 付加物) とからの線状又は分岐状ポリエステルポリオール ; ポリラクトンポリオール [例えば前記低分子ポリオール (e) 等を開始剤としてこれに炭素数 4 ~ 12 のラクトン (γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等) を触媒 (有機金属化合物、金属キレート化合物及び脂肪酸金属アシル化物等) の存在下に開環付加重合させたポリオール (例えばポリカプロラクトンポリオール)] ; 末端にカルボキシル基及び / 又は水酸基を有するポリエステルに AO (EO 及び PO 等) を付加重合させ

て得られるポリエーテルエステルポリオール；低分子ポリオール（e）と炭酸エステル（炭酸ジメチル等）とからのポリカーボネートポリオール（例えばポリヘキサメチレンカーボネートジオール等）等が挙げられる。（d）以外のポリエステルポリオール（f）の水酸基価は通常50～350mg KOH/gであり、価数は通常2～3であり、特に好ましくは2である。

[0063] その他のポリオールの中で好ましいのはヒマシ油系ポリオール（d）であり、特に好ましいのはヒマシ油である。その他のポリオールを併用する場合のその量は、ポリオール成分（A）の重量に基づいて50重量%以下、特に30重量%以下が好ましい。

[0064] （a）及び／又は（b）と、（c）及び／又はその他のポリオールを併用する場合のポリオール成分（A）中の各ポリオールの割合は、（a）の水酸基価及び併用するポリオールの種類により異なるが、一般に、（A）の重量に基づいて（以下同様）、（a）の量は通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、（b）の量は好ましくは1重量%以上、更に好ましくは3～30重量%、特に好ましくは3～20重量%、（c）の量は好ましくは1重量%以上、更に好ましくは3～30重量%、特に好ましくは3～20重量%、（d）の量は好ましくは1重量%以上、更に好ましくは3～30重量%、特に好ましくは3～20重量%、低分子ポリオールの量は好ましくは20重量%以下、特に好ましくは1～10重量%、ポリエステルポリオールの量は好ましくは1重量%以上、特に好ましくは2～20重量%である。

[0065] また、（a）の少なくとも一部がヒマシ油系ポリオール（d）をベースとするもの、すなわち一般式（1）におけるAがヒマシ油系ポリオール（d）から活性水素原子を除いた残基であるものである場合は、前記範囲の（d）の一部又は全部を（a）又は低分子ポリオール（e）に置き換えてもよい。比較的高分子量（水酸基価400mg KOH/g未満）の（a）を（c）及び／又は低分子ポリオール（e）と併用する場合の（a）の量は通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。この場合の（c）の量は、（a）がアミン系〔アミン（エチレンジアミン等）をベースとするもの〕か否

かにより異なるが、(a) が非アミン系のときは好ましくは1重量%以上、特に好ましくは3～30重量%であり、(a) がアミン系のときは前記よりも少量でよく前記範囲の(c)の一部又は全部を低分子ポリオール(e)に置き換えてもよい。比較的低分子量(水酸基価400mg KOH/g以上)のアミン系の(a)を(d)及び/又は(d)以外のポリエステルポリオール(f)と併用する場合の(a)の量は通常5重量%以上、好ましくは10～40重量%、(d)の量は好ましくは30～50重量%、(d)以外のポリエステルポリオール(f)の量は好ましくは30～50重量%である。

[0066] 本発明において、膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物を構成する有機ポリイソシアネート成分(B)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性物及びイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーからなる群より選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。

[0067] 炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトエチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

[0068] 炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば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)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、ノルボルナンジイソシ

アネート等が挙げられる。

[0069] 炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート(2,4-TDI、2,6-TDI、粗製TDI及びこれらの混合物)、ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDI、2,4'-MDI及びこれらの混合物)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等が挙げられる。

[0070] 炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えばキシレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシレンジイソシアネート(TM XD I)、ジイソシアナトエチルベンゼン等が挙げられる。

[0071] これらのポリイソシアネート化合物の変性物としては、前記に例示したポリイソシアネートのイソシアネート基の一部又は全部をカルボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビウレット基、イソシアヌレート基等に変性した化合物が挙げられる。

[0072] イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとしては、前記に例示したポリイソシアネート及びこれらの変性物から選ばれる少なくとも1種と、活性水素化合物とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが挙げられる。活性水素化合物としては、本発明の(a)を含むポリオキシアルキレンポリオール、ポリオール成分(A)におけるその他のポリオールとして例示したヒマシ油系ポリオール(d)、低分子ポリオール(e)、(d)以外のポリエステルポリオール(f)等が挙げられる。

[0073] イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーにおいて、ポリイソシアネート又はこれらの変性物中のNCO基と活性水素化合物中の活性水素含有基の当量比(NCO基/活性水素含有基)は、通常1.1/1～100/1、好ましくは2/1～80/1、更に好ましくは3/1～60/1である。ウレタンプレポリマー中のNCO基含有量は、通常3～35重量%、好ましくは5～30重量%である。

[0074] 本発明の(a)を含有するポリオール成分(A)及び有機ポリイソシアネ

ート成分（B）からなる膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物においては、用途及び速硬化性の要求度に応じて、ウレタン化触媒（D）を用いることができる。

[0075] （D）としては、金属触媒、アミン触媒等が挙げられる。金属触媒としては、錫系触媒〔トリメチルチンラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルチンマレエート等〕、鉛系触媒〔オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛等〕、ビスマス系触媒〔ビスマスカルボキシレート、ビスマスアルコキシド及びジカルボニル基を有する化合物とビスマスとのキレート化合物等〕、チタン系触媒〔イソプロポキシトリ-N-エチルアミノエチルアミナートチタン、テトラブチルチタネート、テトライソプロポキシビスジオクチルホスファイトチタン等〕、鉄系触媒〔鉄のカルボキシレート化合物（乳酸鉄、リシノール酸鉄等）、フェロセン系化合物（フェロセン、アセチルフェロセン等）、フタロシアニン鉄等〕及びその他の金属触媒〔ナフテン酸コバルト等のナフテン酸金属塩、フェニル水銀プロピオン酸塩等〕が挙げられる。

[0076] アミン触媒としては、トリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジアザビシクロアルケン〔1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデセン-7〔DBU（サンアプロ（株）製、登録商標）〕等〕、ジアルキル（炭素数1～3）アミノアルキル（炭素数2～4）アミン〔ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン等〕、複素環式アミノアルキル（炭素数2～6）アミン〔2-（1-アジリジニル）エチルアミン、4-（1-ピペリジニル）-2-ヘキシルアミン等〕、並びに、N-メチル及びN-エチルモルホリン等が挙げられる。

[0077] これらの内で好ましいのはジアザビシクロアルケン、ビスマス系触媒及び錫系触媒であり、特に好ましいのはDBU、ビスマスカルボキシレート及びジブチルチンジラウレートである。

- [0078] ウレタン化触媒（D）の使用量は用途により異なるが、高い速硬化性が要求される場合は、組成物の重量に基づいて好ましくは1,000ppm以下、特に好ましくは10～100ppmである。
- [0079] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物を構成するポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とからポリウレタン樹脂を形成させる場合のNCO／活性水素含有基当量比は、通常1／5～5／1、好ましくは1／4～4／1、更に好ましくは1／3～3／1である。
- [0080] ポリウレタン樹脂形成性組成物は、通常、ポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）の二成分の組合せからなる。ウレタン化触媒（D）を使用する場合は、（A）、（B）及び（D）の三成分の組合わせとしてもよいが、通常、所定量の（D）を予め（A）又は（B）に混合した二成分の組み合わせとして用いられる。
- [0081] 使用時にポリウレタン樹脂形成性組成物の各成分を所定量計量後、スティックミキサー又はメカニカルミキサー等で混合することにより反応させてポリウレタン樹脂を形成させる。ゲル化時間は通常3～60分であり、完全硬化には常温で12～240時間を要する。硬度が変化しなくなった時点をもって完全硬化（反応終点）とする。なお、養生温度を高く（例えば30～60℃）することにより完全硬化までの時間を短縮することも可能である。ポリウレタン樹脂形成性組成物を反応させて得られる硬化樹脂の硬度（ASTM D2240；10秒値）は通常45～100、好ましくは50～90である。
- [0082] （A）と（B）からなる混合液の粘度（注型前粘度、25℃）は、通常50～2,000mPa・s、好ましくは100～1,500mPa・s、更に好ましくは200～1,000mPa・sである。本発明における粘度はB型回転粘度計で測定される。
- [0083] また、（A）と（B）の混合直後の混合液中のNCO基含有量は、通常2～15重量%、好ましくは3～13重量%である。
- [0084] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、血

液処理器及び浄水器のシール材として特に好適に使用される。対象となる血液処理器としては、例えば中空糸型、膜型若しくはコイル型の人工腎臓及び血漿分離用モジュール等が挙げられる。また、人工肺等の人工臓器にも使用できる。

[0085] 本発明の組成物を中空糸型の血液処理器のシール材として使用する場合の具体的使用法を例示する。ポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とを個別に減圧脱泡（0.1 mmHg × 2時間）する。この二成分を各々所定量計量後混合し、遠心成型法により中空糸を容器に埋封する。遠心成型法の例は、例えば特公昭57-58963号公報に記載されている。埋封される中空糸としては一般に、セルロース系、アクリル系、ポリビニルアルコール系、ポリアミド系又はポリスルホン系等の中空糸が使用される。容器としては一般に、ポリカーボネート製、ABS製又はポリスチレン製等のものが使用される。（A）と（B）の混合液は注入から3～60分後にはゲル化し、モジュールを成型機から取り出すことができる。ついで室温～60℃で養生を行い硬化を完了させる。その後、オートクレーブを使用して121℃で1時間の蒸気加熱により滅菌処理を行い製品化する。滅菌処理は蒸気加熱以外の方法、例えばエチレンオキサイドガス又はγ線照射等によっても実施することができる。

実施例

[0086] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において部は重量部を示す。

[0087] <製造例1>

攪拌装置、温度制御装置、凝縮設備としての熱交換器、原料供給ライン及び排気ラインを備えたステンレス製オートクレーブに、グリセリンのPO付加物〔三洋化成工業（株）製「サンニックスGP-600」：1級化率＝2%、水酸基価＝280 mg KOH/g、不飽和度0.002 meq/g〕600部とTPB 0.09部及びクロロジフェニルホスフィノプロパンロジウム0.1部を仕込んだ後攪拌を開始して、オートクレーブと凝縮設備内を

0.005 MPaまで減圧した。原料供給ラインを通じてPO 1,670部を、反応温度を70～80℃に保つように制御しながら12時間かけて連続的に液相に投入した。凝縮設備でPOを凝縮し回収するため-30℃の冷媒を循環させた。反応系の圧力が0.6 MPaを超えない様に、排気ラインから常圧における沸点が150℃以下の低沸点化合物(t)の分解物である(u)を系外に除去した。続いて70℃で4時間熟成し、水200部を加えて130～140℃で1時間加熱した。1時間加熱後、水を2時間かけて常圧留去したのち、引き続いてスチームを通入しながら圧力を4～7 kPaに保ち、3時間かけて残りの水及び残存低沸点化合物(t)を減圧留去した。その後30部の合成珪酸塩〔協和化学工業(株)製;「キョーワード600」〕と水40部を加えて60℃で3時間処理し、オートクレーブから取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後脱水し、ポリオキシアルキレンポリオール(a-1)を得た。(a-1)の水酸基価は82 mg KOH/g、粘度は330 mPa·s/25℃、1級化率は73%、総不飽和度は0.003 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.001重量%であった。

[0088] <製造例2>

製造例1と同様のオートクレーブに、グリセリンのPO付加物〔三洋化成工業(株)製「サンニックスGP-600」:1級化率=2%、水酸基価=280 mg KOH/g、総不飽和度0.002 meq/g〕1200部とTPB 0.09部を仕込んだ後攪拌を開始して、オートクレーブと凝縮設備内を0.005 MPaまで減圧した。原料供給ラインを通じてPO 963部を、反応温度を70～80℃に保つように制御しながら12時間かけて連続的に液相に投入した。凝縮設備でPOを凝縮し回収するため-30℃の冷媒を循環させた。続いて70℃で4時間熟成したあと、水200部を加えて130～140℃で1時間加熱した。1時間加熱後、水を2時間かけて常圧留去したのち、引き続いてスチームを通入しながら圧力を4～7 kPaに保ち、3時間かけて残りの水及び低沸点化合物(t)を減圧留去した。その後3

0部の合成珪酸塩〔協和化学工業（株）製；「キョーワード600」〕と水40部を加えて60℃で3時間処理し、オートクレーブから取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後脱水し、ポリオキシアルキレンポリオール（a-2）を得た。（a-2）の水酸基価は160mg KOH/g、粘度は260mPa・s/25℃、1級化率は72%、総不飽和度は0.002meq/g、副生低沸点化合物（t）の含有量は0.003重量%であった。

[0089] <製造例3>

製造例1と同様のオートクレーブに、プロピレングリコール150部とTPB 0.09部を仕込んだ後攪拌を開始して、オートクレーブと凝縮設備内を0.005MPaまで減圧した。原料供給ラインを通じてPO₂, 290部を、反応温度を70～80℃に保つように制御しながら12時間かけて連続的に液相に投入した。凝縮設備でPOを凝縮し回収するため-30℃の冷媒を循環させた。続いて70℃で4時間熟成したあと、水200部を加えて130～140℃で1時間加熱した。1時間加熱後、水を2時間かけて常圧留去したのち、引き続いてスチームを通入しながら圧力を4～7kPaに保ち、3時間かけて残りの水及び低沸点化合物（t）を減圧留去した。その後30部の合成珪酸塩〔協和化学工業（株）製；「キョーワード600」〕と水40部を加えて60℃で3時間処理し、オートクレーブから取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後脱水し、ポリオキシアルキレンポリオール（a-3）を得た。（a-3）の水酸基価は112mg KOH/g、粘度は150mPa・s/25℃、1級化率は72%、総不飽和度は0.001meq/g、副生低沸点化合物（t）の含有量は0.003重量%であった。

[0090] <製造例4>

合成珪酸塩と水を加えて処理する前の製造例3のポリオキシアルキレンポリオールに水酸化カリウム4.0部と原料供給ラインを通じてEO₁, 005部を反応温度が130～140℃を保つように制御しながら6時間かけ

て投入した。続いて130～140℃で3時間熟成した。次に、30部の合成珪酸塩〔協和化学工業（株）製；「キョーワード600」〕と水40部を加えて60℃で3時間処理した。オートクレーブより取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後2時間脱水し、ポリオキシアルキレンポリオール（b-1）を得た。（b-1）の水酸基価は78 mg KOH/g、粘度は270 mPa·s/25℃、1級化率は90%、総不飽和度は0.001 meq/g、副生低沸点化合物（t）の含有量は0.003重量%であった。

[0091] <比較製造例1>

製造例1と同様のオートクレーブに、グリセリンのPO付加物〔三洋化成工業（株）製「サンニックスGP-1500」：1級化率=2%、水酸基価=112 mg KOH/g、総不飽和度0.020 meq/g〕1500部とTPB 0.09部を仕込んだ後攪拌を開始して、オートクレーブと凝縮設備内を0.005 MPaまで減圧した。原料供給ラインを通じてPO 600部を、反応温度を70～80℃に保つように制御しながら12時間かけて連続的に液相に投入した。凝縮設備でPOを凝縮し回収するため-30℃の冷媒を循環させた。続いて70℃で4時間熟成したあと、30部の合成珪酸塩〔協和化学工業（株）製；「キョーワード600」〕と水40部を加えて60℃で3時間処理し、オートクレーブから取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後脱水し、ポリオキシアルキレンポリオール（a'-1）を得た。（a'-1）の水酸基価は82 mg KOH/g、粘度は330 mPa·s/25℃、1級化率は70%、総不飽和度は0.022 meq/g、副生低沸点化合物（t）の含有量は0.031重量%であった。

[0092] <比較製造例2>

グリセリンのPO付加物1,500部をグリセリンのPO付加物〔三洋化成工業（株）製「サンニックスGP-250」：1級化率=2%、水酸基価=673 mg KOH/g、不飽和度0.002 meq/g〕500部とする以外は比較製造例1と同様にしてポリオキシアルキレンポリオール（a'-

2)を得た。(a' - 2)の水酸基価は161 mg KOH/g、粘度は250 mPa·s/25℃、1級化率は71%、総不飽和度は0.005 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.031重量%であった。

[0093] <比較製造例3>

製造例1と同様のオートクレーブに、プロピレングリコール150部と水酸化カリウム4.0部を仕込んだ後攪拌を開始して、オートクレーブと凝縮設備内を0.005 MPaまで減圧した。原料供給ラインを通じてPO₂, 290部を、反応温度を90~100℃に保つように制御しながら投入した。但し、POの投入は6時間かけて連続して実施した。凝縮設備でPOを凝縮し回収するため-30℃の冷媒を循環した。続いて100℃で3時間熟成した。次に、30部の合成珪酸塩〔協和化学工業(株)製;「キョーワード600」〕と水40部を加えて60℃で3時間処理した。オートクレーブより取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後2時間脱水し、液状のポリオキシアルキレンポリオール(a' - 3)を得た。(a' - 3)の水酸基価は112 mg KOH/g、粘度は150 mPa·s/25℃、1級化率は2%、総不飽和度は0.020 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.051重量%であった。

[0094] <比較製造例4>

製造例1と同様のオートクレーブに、比較製造例3で得た(a' - 3) 2000部を仕込み、水200部を加えて130~140℃で1時間加熱した。1時間加熱後、水を2時間かけて常圧留去したのち、引き続いてスチームを通入しながら圧力を4~7 kPaに保ちながら3時間かけて残りの水及び残存低沸点化合物(t)を減圧留去した。その後30部の合成珪酸塩〔協和化学工業(株)製;「キョーワード600」〕と水40部を加えて60℃で3時間処理し、オートクレーブから取り出した後、1ミクロンのフィルターで濾過した後脱水し、ポリオキシアルキレンポリオール(a' - 4)を得た。(a' - 4)の水酸基価は112 mg KOH/g、粘度は150 mPa·s/25℃、1級化率は2%、総不飽和度は0.020 meq/g、副生低

沸点化合物 (t) の含有量は 0.003 重量%であった。

[0095] <製造例 5～7>

攪拌装置、温度計及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、製造例1～3で得た(a-1)～(a-3)各750部と、THPED各250部とを仕込み、窒素気流下40～50℃で1時間攪拌混合し、ポリオール成分(A-1)～(A-3)各1000部を得た。(A-1)の水酸基価は252 mg KOH/g、粘度は610 mPa・s/25℃、総不飽和度は0.002 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.001 重量%であった。(A-2)の水酸基価は310 mg KOH/g、粘度は540 mPa・s/25℃、総不飽和度は0.001 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.002 重量%であった。(A-3)の水酸基価は274 mg KOH/g、粘度は430 mPa・s/25℃、総不飽和度は0.001 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.002 重量%であった。

[0096] <製造例 8>

攪拌装置、温度計及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、製造例3で得た(a-3)600部、部分脱水ヒマシ油〔豊国製油(株)製「HS 2 G-120」〕150部及びTHPED250部を仕込み、窒素気流下40～50℃で1時間攪拌混合し、ポリオール成分(A-4)1000部を得た。(A-4)の水酸基価は275 mg KOH/g、粘度は450 mPa・s/25℃、総不飽和度は0.001 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.002 重量%であった。

[0097] <製造例 9>

攪拌装置、温度計及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、製造例3で得た(a-3)250部、製造例4で得た(b-1)500部及びTHPED250部を仕込み、窒素気流下40～50℃で1時間攪拌混合し、ポリオール成分(A-5)1000部を得た。(A-5)の水酸基価は257 mg KOH/g、粘度は500 mPa・s/25℃、総不飽和度は0.001 meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.002 重量%であった。

[0098] <製造例 10>

攪拌装置、温度計及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、製造例4で得た(b-1)500部、部分脱水ヒマシ油〔豊国製油(株)製「HS 2 G-120」〕250部及びTHPED250部を仕込み、窒素気流下40～50℃で1時間攪拌混合し、ポリオール成分(A-6)1000部を得た。(A-6)の水酸基価は259mg KOH/g、粘度は550mPa・s/25℃、総不飽和度は0.001meq/g、副生低沸点化合物(t)の含有量は0.002重量%であった。

[0099] <製造例 11>

攪拌装置、温度計及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、4,4'-MDIと2,4'-MDIの混合物〔BASFジャパン(株)製;「ルプラネートMI」〕425部及びカルボジイミド変性4,4'-MDI〔BASFジャパン(株)製「ルプラネートMM103」〕400部と精製ヒマシ油〔豊国製油(株)製;「ELA-DR」〕197部とを仕込み、窒素気流下70～80℃で4時間反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーからなる有機ポリイソシアネート成分(B-1)を得た。(B-1)のNCO基含有量は23.2重量%、粘度は350mPa・s/25℃であった。

[0100] <製造例 12>

精製ヒマシ油197部をプロピレングリコールのPO付加物〔三洋化成工業(株)製「サンニックスPP-1000」:1級化率=2%、水酸基価=112mg KOH/g〕220部とする以外は製造例11と同様にしてNCO基末端ウレタンプレポリマーからなる有機ポリイソシアネート成分(B-2)を得た。(B-2)のNCO基含有量は23.2重量%、粘度は200mPa・s/25℃であった。

[0101] <比較製造例 5～8>

攪拌装置、温度計及び窒素導入管を付した4つ口フラスコに、比較製造例1～4で得た(a'-1)～(a'-4)各750部と、THPED各250部とを仕込み、窒素気流下40～50℃で1時間攪拌混合し、比較用のポ

リオール成分 (A' - 1) ~ (A' - 4) 各 1000 部を得た。(A' - 1) の水酸基価は 252 mg KOH/g、粘度は 610 mPa·s/25℃、総不飽和度は 0.016 meq/g、副生低沸点化合物 (t) の含有量は 0.023 重量%であった。(A' - 2) の水酸基価は 310 mg KOH/g、粘度は 540 mPa·s/25℃、総不飽和度は 0.004 meq/g、副生低沸点化合物 (t) の含有量は 0.023 重量%であった。(A' - 3) の水酸基価は 274 mg KOH/g、粘度は 430 mPa·s/25℃、総不飽和度は 0.016 meq/g、副生低沸点化合物 (t) の含有量は 0.038 重量%であった。(A' - 4) の水酸基価は 310 mg KOH/g、粘度は 430 mPa·s/25℃、総不飽和度は 0.016 meq/g、副生低沸点化合物 (t) の含有量は 0.002 重量%であった。

[0102] <実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 5>

ポリオール成分 (A - 1) ~ (A - 6) 及び (A' - 1) ~ (A' - 4) と、有機ポリイソシアネート成分 (B - 1) 及び (B - 2) とを用いて表 1 に示す重量割合の本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物及び比較用のポリウレタン樹脂形成性組成物を得た。それぞれの組成物について、以下の方法により、混合物の注型前粘度、成型して硬化させた硬化物の硬度、引張強さ、臭気、溶出性及び味覚を試験した結果を表 1 に示す。なお、表 1 の実施例 8 に記載のポリオキシアルキレンポリオール (a) の 1 級化率は、ポリオキシアルキレンポリオール (b - 1) の製造に用いたポリオキシアルキレンポリオール (a - 3) の精製前品の 1 級化率の値である。

[0103] <注型前粘度>

ポリオール成分 (A) と有機ポリイソシアネート成分 (B) とを 25℃で均一混合し、混合開始 1 分後の粘度 (mPa·s) を B 型回転粘度計で測定した。

<硬度>

ポリオール成分 (A) と有機ポリイソシアネート成分 (B) とを 25℃で均一混合して減圧脱泡し、厚さ 1 cm のシート状に成型し、25℃で 1 時間

養生後の硬度（初期硬度）と25℃で4日間養生後の硬度（ASTM-D2240；10秒値）を測定した。

[0104] <引張強さ>

ポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とを25℃で均一混合して減圧脱泡し、厚さ2mmのシート状に成型し、25℃4日間養生後、JIS K 6253に基づき引張強さを測定した。

<硬化物の臭気>

ポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とを25℃で均一混合して減圧脱泡し、厚さ1cmのシート状に成型し、25℃で48時間養生後、硬化樹脂を10g切り出し、蓋付きのガラス瓶中に密閉し、60℃で1時間温調した後、臭気を以下の基準で判断した。

○：特異な臭気なし、△：僅かに特異な臭気あり、×：特異な臭気あり。

[0105] <溶出試験>

ポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とを25℃で均一混合して減圧脱泡し、厚さ1cmのシート状に成型し、25℃で72時間養生した。1cm角に裁断した硬化樹脂サンプル10gをポリカップ中に入れ、アセトン100gを加えて40℃で6時間静置した。ろ過後のろ液からアセトンを乾燥・除去して得られた溶出物の重量を測定し、下式から溶出率を算出した。

$$\text{溶出率（重量％）} = (\text{溶出物の重量} / \text{硬化樹脂サンプル重量}) \times 100$$

次に得られた溶出物の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔溶剤：テトラヒドロフラン、標準物質：ポリスチレン、サンプル濃度：0.25重量％、カラム固定相：TSK gel SuperH2000、TSK gel SuperH3000、TSK gel SuperH4000（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：40℃〕で測定し、溶出物中の分子量300～600成分の比率（％）を求め、下式から硬化樹脂に対する分子量300～600成分の溶出率を求めた。

$$\text{分子量300～600成分の溶出率} = \text{前記溶出率} \times \text{溶出物中の分子量300}$$

～600成分の比率／100

[0106] <味覚試験>

ポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とを25℃で均一混合して減圧脱泡し、厚さ1cmのシート状に成型し、25℃で72時間養生した。1cm角に裁断した硬化樹脂サンプル10gをガラス瓶に入れ、超純水100gを加えて25℃で24時間静置した。超純水（ブランク）を基準とし、内容液をろ過後、ろ液を以下の基準で判定した。

○：ブランクと同等の味、×：ブランクと異なる味。

超純水は、超純水製造装置（装置名：Milli-Q、メルク株式会社製）を用いて、電導度が18.0MΩ・cm以上のものを使用した。

[0107]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリウレタン樹脂形成性組成物	ポリオール成分の記号	A-1	A-2	A-3	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
	水酸基価(mgKOH/g)	252	310	274	310	274	275	257	259	252	310	274	310
	粘度(mPa・s/25℃)	610	540	430	540	430	450	500	550	610	540	430	430
	総不飽和度(meq/g)	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.016	0.004	0.016	0.016
	副生低沸点化合物(t)の含有量(重量%)	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.023	0.023	0.002	0.038
	用いたポリイソシアレートポリオール(a)の1級化率(%)	73	72	72	72	72	72	72	72	70	71	2	2
	用いたポリイソシアレートポリオール(a)の総不飽和度(meq/g)	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	-	0.022	0.005	0.020	0.020
	用いたポリイソシアレートポリオール(a)の副生低沸点化合物(t)の含有量(重量%)	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	-	0.031	0.031	0.003	0.051
	用いたポリイソシアレートポリオール(b)の総不飽和度(meq/g)	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	-	-	-	-
	用いたポリイソシアレートポリオール(b)の副生低沸点化合物(t)の含有量(重量%)	-	-	-	-	-	-	0.003	0.003	-	-	-	-
評価結果	ポリイソシアレート成分の記号	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-2
	NCI含有量(%)	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2
	粘度(mPa・s/25℃)	350	350	350	200	200	200	200	200	350	350	200	200
	ポリオール成分(A)	54	50	53	50	53	53	54	54	54	50	53	53
	ポリイソシアレート成分(B)	46	50	47	50	47	47	46	46	46	50	47	47
	注型前粘度(mPa・s/25℃)	470	440	380	360	310	310	330	350	470	440	380	310
	初期硬度(25℃1時間養生後)	20	25	22	22	19	20	19	19	18	23	14	15
	硬度(25℃4日間養生後)	58	60	59	56	55	56	53	54	56	59	56	51
	引張強さ(MPa)(25℃4日間養生後)	13	15	14	13	12	13	12	12	9	11	10	11
	硬化物の臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
評価結果	溶出性	4.0	3.8	4.0	3.2	3.6	3.4	3.7	3.5	5.2	5.3	5.0	5.4
	分子重300~600成分の溶出量(重量%)	0.022	0.021	0.021	0.017	0.019	0.018	0.019	0.018	0.045	0.030	0.026	0.046
	硬化物の抽出液の味	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

産業上の利用可能性

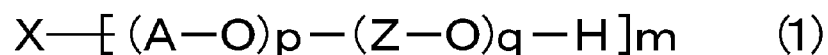
[0108] 本発明の膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物は、低粘度でかつ硬化性に優れ、これを用いた膜モジュールによる処理液の臭気が少なく、処理液への低分子量物等の溶出も少ないことから、血液処理器等の人工臓器及び浄水器のシール材用として特に有用である。また、組成物から得られる硬化樹脂は電気絶縁性、耐水性及び各種基材に対する接着性に優れるので、電子回路基板の封止等の電気絶縁用途、光ファイバーケーブル接続部の封止等の止水用途、断熱アルミサッシの接着やアルミハニカムパネルの接着等の建材用途、自動車のエンブレムやサイドモール用ポッティング材用途、各種フィルムのラミネート接着用途等にも好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] ポリオキシアルキレンポリオール（a）及び／又はそのエチレンオキサイド付加物（b）を含有するポリオール成分（A）と有機ポリイソシアネート成分（B）とからなる膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物であって、前記（a）の分子末端がヒドロキシプロピル基で且つその1級水酸基含有率が少なくとも40%であり、前記（a）及び前記（b）の総不飽和度が0.010 meq/g以下であり、かつ常圧における沸点が150℃以下の副生低沸点化合物（t）の前記（a）及び前記（b）における含有量がそれぞれ前記（a）及び前記（b）の重量に基づき0.020重量%以下であることを特徴とする膜モジュールのシール材用ポリウレタン樹脂形成性組成物。

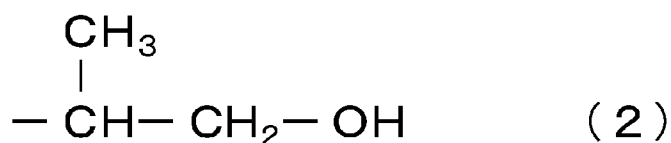
[請求項2] 前記ポリオキシアルキレンポリオール（a）が一般式（1）で表され、かつ、末端に位置する水酸基含有基である-Z-OHの40%以上が化学式（2）で表される基である請求項1記載の組成物。

[化1]



[式中、Xはm個の活性水素原子を有する化合物から活性水素原子を除いた残基；Aはフェニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～12のアルキレン基；Zはプロピレン基；mは2～20の整数；pは0又は1～199の整数、qは1～200の整数であって、 $p + q \leq 200$ を満たす。]

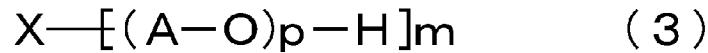
[化2]



[請求項3] 前記ポリオキシアルキレンポリオール（a）が、一般式（3）で表される活性水素含有化合物（a0）に、トリス（ペンタフルオロフェ

ニル) ボラン触媒の存在下で、1, 2-プロピレンオキサイドを開環付加重合させたものである請求項1又は2記載の組成物。

[化3]



[式中、Xはm個の活性水素原子を有する化合物から活性水素原子を除いた残基；Aはフェニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～12のアルキレン基；mは2～20の整数；pは0又は1～99の整数である。]

[請求項4] 前記ポリオール成分(A)中の前記ポリオキシアルキレンポリオール(a)及び／又はそのエチレンオキサイド付加物(b)の量が少なくとも50重量%である請求項1～3のいずれか記載の組成物。

[請求項5] 前記一般式(1)におけるXが、水酸基当量が160以下の脂肪族多価アルコール又はヒマシ油系ポリオール(d)の水酸基から水素原子を除いた残基である請求項2～4のいずれか記載の組成物。

[請求項6] 前記ポリオール成分(A)が、更に水酸基価が400mg KOH/g以上の2～20価のアミン系ポリオール(c)及び／又はヒマシ油系ポリオール(d)を含んでなる請求項1～5のいずれか記載の組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか記載の組成物を用いてなる膜モジュールのシール材。

[請求項8] 請求項7記載のシール材を用いてシールされてなる膜モジュール。

[請求項9] 請求項8記載の膜モジュールを用いてなる中空糸型血液処理器又は中空糸型浄水器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D63/00(2006.01)i, A61M1/18(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C09K3/10(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)

B01D63/00, A61M1/18, C08G18/48, C09K3/10

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/007712 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 January 2008 (17.01.2008), claim 1; paragraphs [0015], [0028], [0029], [0080] & US 2009/0247658 A1	1, 4, 7-9 1-9
Y	JP 2002-293869 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), claims; paragraphs [0029] to [0033] (Family: none)	1-9
Y	WO 2011/132424 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraph [0073] & US 2013/0030140 A1	1-9



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
12 June, 2013 (12.06.13)Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yoshio KANO, Jinko Jinzoyo Urethane-kei Potting-zai, San'yo Kasei News, no.446, pages 1 to 4, [online], 2008, [retrieved on 2013.06.12], Retrieved from the Internet: <URL: http://www.sanyo-chemical.co.jp/tech_info/pdf/jpn/pk71.pdf >	1-9
A	JP 2011-120965 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. B01D63/00(2006.01)i, A61M1/18(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C09K3/10(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. B01D63/00, A61M1/18, C08G18/48, C09K3/10

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 3 年
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）
 CApplus/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 Y	WO 2008/007712 A1（三菱化学株式会社）2008.01.17, 請求項 1、[0015]、[0028]、[0029]、[0080] & US 2009/0247658 A1	1, 4, 7-9 1-9
Y	JP 2002-293869 A（三洋化成工業株式会社）2002.10.09, 特許請求の範囲、【0029】～【0033】（ファミリーなし）	1-9
Y	WO 2011/132424 A1（三洋化成工業株式会社）2011.10.27, [0073] & US 2013/0030140 A1	1-9

☒ 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 2 . 0 6 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 2 5 . 0 6 . 2 0 1 3
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） 大島 彰公 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

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
Y	狩野美雄, 人工腎臓用ウレタン系ポッティング剤, 三洋化成ニュース, No. 446, p. 1-4, [online], 2008, [retrieved on 2013.06.12], Retrieved from the Inetrnet: <URL: http://www.sanyo-chemical.co.jp/tech_info/pdf/jpn/pk71.pdf >	1-9
A	JP 2011-120965 A (三洋化成工業株式会社) 2011.06.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9