

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/014178 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/72 (2006.01) *B29C 70/16* (2006.01)
B29C 39/02 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070968
- (22) 国際出願日: 2016年7月15日(15.07.2016)
- (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 2015-142695 2015年7月17日(17.07.2015) JP
特願 2016-078688 2016年4月11日(11.04.2016) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金山 宏(KANAYAMA, Hiroshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 渡邊 実(WATANABE, Minoru); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 梶浦 真(KAJIURA, Makoto); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 景岡 正和(KAGEOKA, Masakazu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山崎 聡(YAMASAKI, Satoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 敏弘(TANAKA, Toshihiro); 〒

2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3階 いくみ特許事務所内 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, 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: HARD POLYURETHANE RESIN COMPOSITION, HARD POLYURETHANE RESIN, MOLDED ARTICLE, AND FIBER-REINFORCED PLASTIC

(54) 発明の名称: 硬質ポリウレタン樹脂組成物、硬質ポリウレタン樹脂、成形品および繊維強化プラスチック

(57) Abstract: A hard polyurethane resin composition comprises a polyisocyanate component that comprises polyphenylmethane polyisocyanate and an alicyclic polyisocyanate and a polyol component, wherein the ratio of the amount of isocyanate groups derived from the alicyclic polyisocyanate to the total amount of isocyanate groups derived from polyphenylmethane polyisocyanate and the isocyanate groups derived from the alicyclic polyisocyanate in the polyisocyanate component is 10 to 70 mol%.

(57) 要約: 硬質ポリウレタン樹脂組成物が、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートを含有するポリイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含み、ポリイソシアネート成分において、ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基と、脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基との総量に対する、脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、10～70モル%である。

WO 2017/014178 A1

明 細 書

発明の名称：

硬質ポリウレタン樹脂組成物、硬質ポリウレタン樹脂、成形品および繊維強化プラスチック

技術分野

[0001] 本発明は、硬質ポリウレタン樹脂組成物、硬質ポリウレタン樹脂、成形品および繊維強化プラスチックに関し、詳しくは、硬質ポリウレタン樹脂組成物、その硬質ポリウレタン樹脂組成物からなる硬質ポリウレタン樹脂、硬質ポリウレタン樹脂からなる成形品、および、その硬質ポリウレタン樹脂組成物が繊維に含浸される繊維強化プラスチックに関する。

背景技術

[0002] 硬質ポリウレタン樹脂は、金属などに比べて軽量であり、耐熱性や機械強度などの各種物性にも優れるため、例えば、自動車の外板部材（外板パネルなど）、自動車の構造部材（車体フレームなど）などとして、よく用いられている。

[0003] また、部材の機械強度を向上させるため、例えば、硬質ポリウレタン樹脂を、ガラス繊維やカーボン繊維などの繊維に含浸後、硬化させることにより、繊維強化プラスチックとして用いることも、知られている。

[0004] このような繊維強化プラスチックは、例えば、ファイバーグラスが置かれた型内に、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、グリセリンベースポリエーテルポリオールおよびエチレングリコールの混合物を注入し、型締めして得られる繊維強化プラスチックが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平2－202509号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 一方、特許文献1において用いられるポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートは、ポリオールとの相溶性が十分ではないため、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートとポリオールとを混合した後、それらが再分離して、硬質ポリウレタン樹脂中に未反応成分として残留する場合があります、硬質ポリウレタン樹脂の機械物性を低下させる場合がある。
- [0007] また、硬質ポリウレタン樹脂および繊維強化プラスチックの製造においては、作業性や、硬質ポリウレタン樹脂組成物の金型内流動性の観点から、適度なポットライフが求められるが、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートを用いると、ポットライフが短く、作業性や、硬質ポリウレタン樹脂組成物の金型内流動性に劣る場合がある。
- [0008] また、硬質ポリウレタン樹脂および繊維強化プラスチックとしては、さらに、耐熱性が要求される場合がある。
- [0009] 本発明の目的は、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる硬質ポリウレタン樹脂組成物、その硬質ポリウレタン樹脂組成物からなる硬質ポリウレタン樹脂、硬質ポリウレタン樹脂からなる成形品、および、その硬質ポリウレタン樹脂組成物が繊維に含浸される繊維強化プラスチックを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明〔1〕は、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートを含有するポリイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含み、前記ポリイソシアネート成分において、前記ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基と、前記脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基との総量に対する、前記脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、10～70モル%である、硬質ポリウレタン樹脂組成物を、含んでいる。

- [0011] 本発明〔2〕は、前記ポリフェニルメタンポリイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有しており、前記ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基の総量に対する、前記ジフェニルメタンジイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、30モル%以上80モル%以下である、上記〔1〕に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物を、含んでいる。
- [0012] 本発明〔3〕は、前記ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基の総量に対する、前記ジフェニルメタンジイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、30モル%以上60モル%以下である、上記〔2〕に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物を、含んでいる。
- [0013] 本発明〔4〕は、前記ポリオール成分の、平均官能基数が2以上であり、平均水酸基価が400mg KOH/g以上である、上記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物を、含んでいる。
- [0014] 本発明〔5〕は、前記ポリオール成分の平均官能基数が3以上である、上記〔4〕に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物を、含んでいる。
- [0015] 本発明〔6〕は、前記脂環族ポリイソシアネートが、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2,5-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン、2,6-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン、および、イソホロンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である、上記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物を、含んでいる。
- [0016] 本発明〔7〕は、上記〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物の硬化物を含む、硬質ポリウレタン樹脂を、含んでいる。
- [0017] 本発明〔8〕は、上記〔7〕に記載の硬質ポリウレタン樹脂からなる、成形品を、含んでいる。
- [0018] 本発明〔9〕は、繊維と、前記繊維に含浸されている、上記〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物の硬化物とからなる

、繊維強化プラスチックを、含んでいる。

[0019] 本発明[10]は、前記繊維が、炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維からなる群から選択される少なくとも1種以上からなる、上記[9]に記載の繊維強化プラスチックを、含んでいる。

[0020] 本発明[11]は、RTM法、HP-RTM法、および／または、RIM法により得られる、上記[9]または[10]に記載の繊維強化プラスチックを、含んでいる。

発明の効果

[0021] 本発明の硬質ポリウレタン樹脂組成物は、ポリイソシアネート成分がポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートを所定割合で含有するため、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。

[0022] また、本発明の硬質ポリウレタン樹脂および成形品は、本発明の硬質ポリウレタン樹脂組成物からなり、また、本発明の繊維強化プラスチックは、本発明の硬質ポリウレタン樹脂組成物が繊維に含浸および硬化されているため、機械物性および耐熱性に優れる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、ポリイソシアネート成分における脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合と、硬質ポリウレタン樹脂の曲げ弾性率との関係を示すグラフである。

[図2]図2は、ポリイソシアネート成分における脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合と、硬質ポリウレタン樹脂組成物のポットライフとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の硬質ポリウレタン樹脂組成物は、ポリイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含んでいる。詳しくは後述するが、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させることにより、硬化物として、硬質ポリウ

レタン樹脂が得られる。

[0025] なお、硬質ポリウレタン樹脂は、高い剛性を有するとともに、ガラス転移温度が比較的高く、耐熱性に優れるポリウレタン樹脂である。具体的には、硬質ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は、例えば、70℃以上、好ましくは、90℃以上、より好ましくは、110℃以上、さらに好ましくは、120℃以上であり、通常、220℃以下である。

[0026] なお、ガラス転移温度の測定方法は、後述する実施例に準拠する。

[0027] 本発明において、ポリイソシアネート成分は、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートを含有しており、好ましくは、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートからなる。

[0028] ポリフェニルメタンポリイソシアネート（p-MDI）は、公知の方法で得ることができ、具体的には、例えば、アニリンとホルマリンとの縮合反応により得られるポリメリックメチレンジアニリンを、ホスゲン化することによって得ることができる。なお、ポリフェニルメタンポリイソシアネートは、一般に、ポリメリックMDI、クルードMDI、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどとも表記される。

[0029] このようなポリフェニルメタンポリイソシアネートは、通常、ジフェニルメタンジイソシアネート（モノマー）を含有している。すなわち、ポリフェニルメタンポリイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート（モノマー）と、ジフェニルメタンジイソシアネートの縮合体（オリゴマー、ポリマー）とを含有する組成物として、調製されている。

[0030] ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0031] ポリフェニルメタンポリイソシアネート中におけるジフェニルメタンジイソシアネートの含有割合は、例えば、ポリフェニルメタンポリイソシアネー

ト中のイソシアネート基の総量（すなわち、ジフェニルメタンジイソシアネート（モノマー）由来のイソシアネート基と、ジフェニルメタンジイソシアネートの縮合体（オリゴマー、ポリマー）由来のイソシアネート基との総量）に対する、ジフェニルメタンジイソシアネート（モノマー）由来のイソシアネート基の割合として、算出される。

[0032] 具体的には、ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基の総量に対して、ジフェニルメタンジイソシアネート由来のイソシアネート基の割合は、例えば、10モル%以上、好ましくは、20モル%以上、より好ましくは、30モル%以上、さらに好ましくは、40モル%以上であり、例えば、80モル%以下、好ましくは、70モル%以下、より好ましくは、60モル%以下、さらに好ましくは、50モル%以下である。

[0033] ジフェニルメタンジイソシアネートの含有割合が上記範囲であれば、適度なポットライフを有するとともに、ポリオール成分に対する相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得られる硬質ポリウレタン樹脂組成物を、得ることができる。

[0034] なお、ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基の総量に対する、ジフェニルメタンジイソシアネート由来のイソシアネート基の割合は、後述する実施例に準拠して求められる。

[0035] 脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート（1,3-または1,4-シクロヘキサジイソシアネートもしくはその混合物）、1,3-または1,4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物（H₆XDI）、2,5-または2,6-ジ（イソシアナトメチル）ピシクロ[2.2.1]ヘプタンもしくはその混合物（ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン、NBDI）、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロジイソシアネート）（IPDI）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（4,4'-、2,4'-または2,2'-メチレンビ

ス（シクロヘキシルイソシアネート、これらのTrans, Trans-体、Trans, Cis-体、Cis, Cis-体、もしくはその混合物）（H₁₂MDI）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート（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）などの脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0036] これら脂環族ポリイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0037] 脂環族ポリイソシアネートとして、好ましくは、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2, 5-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。

[0038] 換言すれば、脂環族ポリイソシアネートは、好ましくは、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2, 5-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンおよびイソホロンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である。

[0039] これらを用いれば、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。

[0040] 脂環族ポリイソシアネートとして、より好ましくは、2, 5-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが挙げられる。

[0041] ポリイソシアネート成分において、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートの含有割合は、例えば、ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基と、脂環族ポリイソシアネ

ート由来のイソシアネート基との割合として、算出される。

[0042] 具体的には、ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基と、脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基との総量に対する、脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、10モル%以上、好ましくは、15モル%以上、より好ましくは、20モル%以上であり、70モル%以下、好ましくは、60モル%以下、より好ましくは、50モル%以下である。また、ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基が、30モル%以上、好ましくは、40モル%以上、より好ましくは、50モル%以上であり、90モル%以下、好ましくは、85モル%以下、より好ましくは、80モル%以下である。

[0043] ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートの含有割合が上記範囲であれば、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れ、さらには、耐熱性にも優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。

[0044] 具体的には、ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基と、脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基との総量に対する、脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合は、後述する実施例に準拠して求められる。

[0045] ポリイソシアネート成分は、上記したポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび上記した脂環族ポリイソシアネートに加え、さらに、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび／またはジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド誘導体を含有することもできる。

[0046] すなわち、ポリイソシアネート成分は、好ましくは、ポリフェニルメタンポリイソシアネートと、脂環族ポリイソシアネートと、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび／またはジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド誘導体とからなる。

[0047] ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび／またはジフェニルメタン

ジイソシアネートのカルボジイミド誘導体は、例えば、上記したポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび／またはジフェニルメタンジイソシアネートを、公知の方法で脱炭酸縮合させることにより、得ることができる。

[0048] ポリイソシアネート成分が、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび／またはジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド誘導体を含有すれば、繊維強化プラスチックを製造する場合において、硬質ポリウレタン樹脂と繊維との密着強度の向上を図ることができる。

[0049] ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび／またはジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド誘導体の配合割合は、特に制限されないが、ポリイソシアネート成分の総量に対して、例えば、0.1質量%以上、好ましくは、1質量%以上であり、例えば、10質量%以下、好ましくは、7質量%以下である。

[0050] また、ポリイソシアネート成分のイソシアネート基含有率（イソシアネート基濃度）は、例えば、30質量%以上、好ましくは、32質量%以上であり、例えば、40質量%以下、好ましくは、35質量%以下である。

[0051] ポリオール成分としては、例えば、高分子量ポリオールおよび低分子量ポリオールが挙げられる。

[0052] 高分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量500以上10000以下の化合物であって、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、ビニルモノマー変性ポリオールが挙げられ、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオールが挙げられる。

[0053] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシアルキレン（炭素数（C）2～3）ポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

- [0054] ポリオキシアルキレン（C 2～3）ポリオールは、アルキレンオキサイドの炭素数が2～3のポリオキシアルキレンポリオールであって、例えば、後述する低分子量ポリオールまたは後述する低分子量アミンを開始剤とする、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの付加重合物（2種以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む。）などが挙げられる。
- [0055] すなわち、ポリオキシアルキレン（C 2～3）ポリオールとして、具体的には、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンのランダムおよび／またはブロック共重合体などが挙げられる。
- [0056] なお、このようなポリオキシアルキレン（C 2～3）ポリオールの官能基数（水酸基数）は、開始剤の官能基数に応じて決定される。例えば、官能基数2の開始剤を用いた場合には、平均官能基数2のポリオキシアルキレンジオールが得られ、官能基数3の開始剤を用いた場合には、平均官能基数3のポリオキシアルキレントリオールが得られ、官能基数4の開始剤を用いた場合には、平均官能基数4のポリオキシアルキレンテトラオールが得られる。
- [0057] また、ポリオキシアルキレン（C 2～3）ポリオールには、ポリトリメチレンエーテルグリコールが含まれる。ポリトリメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、植物由来の1，3-プロパンジオールの縮重合により製造されるポリオールが挙げられる。
- [0058] ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合体や、テトラヒドロフランの重合単位に後述する2価アルコールを共重合した非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。
- [0059] また、フルフラールなどの植物由来原料をもとに製造されたテトラヒドロフランを出発原料とした植物由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールも挙げられる。
- [0060] ポリエステルポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオール

(好ましくは、2価アルコール)と多塩基酸とを、公知の条件下、エステル化反応させて得られる重縮合物が挙げられる。

[0061] 多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,1-ジメチル-1,3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、その他の飽和脂肪族ジカルボン酸(炭素数11~13)、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の不飽和脂肪族ジカルボン酸、例えば、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、その他の芳香族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、その他の脂環族ジカルボン酸、例えば、ダイマー酸、水添ダイマー酸、ヘット酸などのその他のカルボン酸、および、それらカルボン酸から誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-アルキル(C12~C18)コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライドなどが挙げられる。

[0062] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、後述する低分子量ポリオールと、ヒドロキシル基含有植物油脂肪酸(例えば、リシノレイン酸を含有するひまし油脂肪酸、12-ヒドロキシステアリン酸を含有する水添ひまし油脂肪酸など)などのヒドロキシカルボン酸とを、公知の条件下、縮合反応させて得られる植物油系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0063] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、後述する低分子量ポリオール(好ましくは、2価アルコール)を開始剤として、例えば、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトンなどのラクトン類を開環重合して得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、さらには、それらに後述する2価アルコールを共重合したラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0064] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオ

ール（好ましくは、2価アルコール）を開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオールや1，6-ヘキサンジオールなどの2価アルコールと、開環重合物とを共重合した非晶性ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0065] また、ポリカーボネートポリオールとして、例えば、植物由来のポリカーボネートポリオールが挙げられ、具体的には、植物由来原料であるグルコースなどから誘導されたイソソルビドなどの脂環式ジヒドロキシ化合物や、後述する低分子ポリオールを、炭酸ジフェニルとエステル交換反応させて得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0066] また、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリカーボネートポリオールを、イソシアネート基に対する水酸基の当量比（OH／NCO）が1を超過する割合で、公知のポリイソシアネート化合物と反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。

[0067] 高分子量ポリオールとして、好ましくは、ポリエーテルポリオールが挙げられ、より好ましくは、ポリオキシアルキレン（C2～3）ポリオールが挙げられる。

[0068] 低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する分子量60以上500未満の化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブチレングリコール、1，3-ブチレングリコール、1，2-ブチレングリコール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、2，2，2-トリメチルペンタンジオール、3，3-ジメチロールヘプタン、アルカン（C7～20）ジオール、1，3-または1，4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1，3-ま

たは1, 4-シクロヘキサンジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールA、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2, 6-ジメチル-1-オクテン-3, 8-ジオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリイソプロパノールアミンなどの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン（ペンタエリスリトール）、ジグリセリンなどの4価アルコール、例えば、キシリトールなどの5価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの7価アルコール、例えば、ショ糖などの8価アルコールなどが挙げられる。

[0069] また、低分子量ポリオールとしては、例えば、上記した2～8価アルコールや公知の低分子量ポリアミンなどを開始剤として、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加反応させて得られる、分子量60以上500未満の低分子量ポリオキシアルキレンポリオール、具体的には、低分子量ポリオキシエチレンポリオール、低分子量ポリオキシプロピレンポリオール、低分子量ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール（ランダムまたはブロック共重合体）なども挙げられる。

[0070] なお、このような低分子量ポリオキシアルキレンポリオールの官能基数は、開始剤の官能基数に応じて決定される。例えば、官能基数2の開始剤を用いた場合には、平均官能基数2のポリオキシアルキレンジオールが得られ、官能基数3の開始剤を用いた場合には、平均官能基数3のポリオキシアルキレントリオールが得られ、官能基数4の開始剤を用いた場合には、平均官能基数4のポリオキシアルキレンテトラオールが得られる。

[0071] これら低分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0072] ポリオール成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0073] ポリオール成分として、好ましくは、低分子量ポリオールが挙げられ、より好ましくは、分子量60以上500未満の低分子量ポリオキシアルキレンポリオールが挙げられ、さらに好ましくは、分子量100以上400以下の低分子量ポリオキシアルキレンポリオールが挙げられ、さらに好ましくは、低分子量ポリオキシプロピレンポリオールが挙げられ、とりわけ好ましくは、平均官能基数3または4の低分子量ポリオキシプロピレンポリオールが挙げられる。

[0074] このようなポリオール成分を用いれば、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。

[0075] また、ポリオール成分の平均官能基数は、例えば、2.0以上、好ましくは、2.5以上、より好ましくは、3.0以上であり、例えば、5.0以下、好ましくは、4.5以下、より好ましくは、4.0以下、さらに好ましくは、3.5以下である。

[0076] ポリオール成分の平均官能基数が上記範囲であれば、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。

[0077] また、ポリオール成分の平均水酸基価は、例えば、300mg KOH/g以上、好ましくは、400mg KOH/g以上、さらに好ましくは、500mg KOH/g以上であり、例えば、1200mg KOH/g以下、好ましくは、1000mg KOH/g以下、より好ましくは、900mg KOH/g以下である。

[0078] ポリオール成分の平均水酸基価が上記範囲であれば、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。

- [0079] なお、ポリオール成分の平均官能基数は、仕込み成分から算出することができ、また、平均水酸基価は、公知の滴定法から求めることができる。
- [0080] また、硬質ポリウレタン樹脂組成物は、任意成分として、さらに、公知の添加剤、例えば、触媒、安定剤、離型剤、フィラー、衝撃吸収性微粒子、加水分解防止剤、脱水剤、難燃剤、酸性化合物などを、適宜の割合で配合することができる。
- [0081] 触媒としては、特に制限されず、公知のウレタン化触媒が挙げられ、具体的には、アミン類、有機金属化合物などが挙げられる。
- [0082] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビスー（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、Ｎ－メチルモルホリンなどの３級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウム、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルーＮ－ヒドロキシプロピルアンモニウム、２－エチルヘキササン酸塩、２－ヒドロキシエチルートリメチルアンモニウムオクチル酸塩、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの４級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、２－エチルー４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。これらアミン類は、単独使用または２種類以上併用することができる。
- [0083] また、これらアミン類は、市販品として入手することができ、例えば、カオーライザー Ｎｏ．３１（花王社製）、カオーライザー Ｎｏ．１２０（花王社製）、カオーライザー Ｎｏ．１２（花王社製）、カオーライザー Ｎｏ．２５（花王社製）、ＤＡＢＣＯ ３３ＬＶ（トリエチレンジアミンの３３質量％ジエチレングリコール溶液、エア・プロダクツジャパン社製）、Ｎｉａｘ Ａ－１（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製（以下、「モメンティブ社製」とする。））、ＴＯＹＯＣＡＴ－ＮＣＥ（東ソー社製）、ＤＡＢＣＯ－ＴＭＲ（エア・プロダクツジャパン社製）、ＤＡＢＣＯ－ＴＭＲ２（エア・プロダクツジャパン社製）、ＤＡＢＣＯ－ＴＭＲ３０、ＤＡＢＣＯ－ＪＸＰ－５０９（エア・プロダクツジャパン社製）などが挙げられる。

[0084] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジクロリドなどの有機錫化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。これら有機金属化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0085] また、これら有機金属化合物は、市販品として入手することができ、例えば、ネオスタンU-100（有機錫化合物、日東化成社製）、フォーメートTK-1（有機錫化合物、大阪新薬化学社製）、Formrez UL-28（有機錫化合物、モメンティブ社製）、Stanoct（有機錫化合物、三菱化学社製）などが挙げられる。

[0086] さらに、触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム（例えば、エア・プロダクツ社製DABCO K-15、例えば、東栄化工社製ヘキサエートカリウム13%など）などのカリウム塩が挙げられる。

[0087] これら触媒（アミン類および有機金属化合物）は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0088] 触媒（有効成分量100%換算）の配合割合は、ポリオール成分100質量部に対して、例えば、0.001質量部以上、好ましくは、0.01質量部以上、より好ましくは、0.1質量部以上であり、また、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下である。

[0089] 触媒の配合割合が上記範囲であれば、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機

械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。

[0090] 安定剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤などが挙げられる。

[0091] 酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（例えば、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール（BHT）、トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕など）、その他の酸化防止剤（例えば、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイトなどのリン系酸化防止剤、例えば、2,5-チオフェンジイルビス（5-tert-ブチル-1,3-ベンゾキサゾール）などのチオフェン系酸化防止剤などのヒンダードフェノール系酸化防止剤を除く酸化防止剤）が挙げられる。

[0092] このような酸化防止剤の中では、好ましくは、リン系酸化防止剤が挙げられ、より好ましくは、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイトが挙げられる。トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイトとしては、市販品を用いることもでき、例えば、JP-308E（城北化学社製、商品名）が挙げられる。

[0093] これら酸化防止剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0094] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、シアノアクリレート系の紫外線吸収剤が挙げられる。

[0095] これら紫外線吸収剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0096] 熱安定剤としては、例えば、スルホンアミド基を含有する化合物などが挙げられる。

[0097] スルホンアミド基を含有する化合物としては、例えば、芳香族スルホンア

ミド類、脂肪族スルホンアミド類などが挙げられ、好ましくは、 α -トリエンスルホンアミドが挙げられる。

[0098] これら熱安定剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0099] 光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系耐光安定剤、ブレンド系耐光安定剤などが挙げられ、好ましくは、ヒンダードアミン系耐光安定剤が挙げられる。ヒンダードアミン系耐光安定剤としては、例えば、アデカスタブル A 6 2、アデカスタブル A 6 7（以上、アデカアーガス化学社製、商品名）、チヌビン 7 6 5、チヌビン 1 4 4、チヌビン 7 7 0、チヌビン 6 2 2（以上、BASF ジャパン社製、商品名）などが挙げられる。

[0100] これら光安定剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0101] これら安定剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。安定剤として、好ましくは、酸化防止剤、光安定剤が挙げられる。

[0102] 安定剤の配合割合は、ポリオール成分 1 0 0 質量部に対して、例えば、0.01 質量部以上、好ましくは、0.3 質量部以上であり、例えば、10 質量部以下、好ましくは、5 質量部以下である。

[0103] 離型剤としては、特に制限されず、例えば、公知の内部離型剤が挙げられ、より具体的には、例えば、ステアリン酸や、ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムなどのステアリン酸塩、例えば、大豆油レシチン、シリコーン油、脂肪酸エステル、脂肪酸アルコール二塩基酸エステル類などが挙げられる。

[0104] これら離型剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0105] 離型剤の配合割合は、ポリオール成分 1 0 0 質量部に対して、例えば、0.01 質量部以上、好ましくは、0.1 質量部以上であり、例えば、10 質量部以下、好ましくは、5 質量部以下である。

[0106] 離型剤の配合割合が上記範囲であれば、離型効果を十分に発揮するとともに、成形品のブリードアウトを抑制できる。

[0107] フィラーとしては、特に制限されず、公知のフィラーが挙げられ、具体的

には、例えば、無機フィラー、有機フィラーなどが挙げられる。

[0108] 無機フィラーとしては、例えば、タルク、アルミナ、シリカ、クレイ、硫酸バリウム、酸化チタン、カオリン、酸化カルシウム、ガラスバルーン、ベントナイト、マイカ、セリサイト、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノライト、ウィスカーなどの粉粒体が挙げられる。

[0109] 有機フィラーとしては、例えば、有機バルーン、カーボンナノチューブなどの粉粒体が挙げられる。

[0110] これらフィラーは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0111] フィラーの配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0112] 衝撃吸収性微粒子としては、特に制限されず、公知の衝撃吸収性微粒子が挙げられ、より具体的には、例えば、コア・シェル構造を有する粒子（以下、コア・シェル粒子と称する。）などが挙げられる。

[0113] コア・シェル粒子は、例えば、エラストマーまたはゴム状のポリマーを主成分とするポリマーから構成されるコア層と、コア層に対してグラフト重合されたポリマーから構成されるシェル層とからなる。

[0114] コア層を構成するポリマーとしては、好ましくは、ゴム弾性を有するポリマーが挙げられる。コア層を構成するポリマーのガラス転移温度は、例えば、0℃以下、好ましくは-10℃以下であり、通常、-100℃以上である。

[0115] コア層を構成するポリマーは、例えば、モノマー成分を重合させることにより得られ、好ましくは、共役ジエン系モノマーおよび／または（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを少なくとも含有するモノマー成分を重合させることにより得られる。なお、（メタ）アクリルとは、アクリルまたはメタクリルを示し、また、（メタ）アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを示す。

[0116] 共役ジエン系モノマーとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。共役ジエン系モノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。共役ジエン系モノマーとして、好ましくは、

ブタジエンが挙げられる。

[0117] (メタ) アクリル酸エステル系モノマーとしては、特に制限されず、例えば、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、ペンチル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレートなどが挙げられる。これら(メタ) アクリル酸エステル系モノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。(メタ) アクリル酸エステル系モノマーとして、重合容易性およびゴム性の観点から、好ましくは、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。

[0118] 共役ジエン系モノマーおよび／または(メタ) アクリル酸エステル系モノマーの使用料は、硬質ポリウレタン樹脂に靱性を付与する観点から、コア層全体の質量に対して、例えば、50質量%以上、好ましくは、60質量%以上であり、通常、100質量%以下である。

[0119] シェル層を構成するポリマーは、例えば、モノマー成分を重合させることにより得られ、好ましくは、(メタ) アクリル酸エステル系モノマー、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物からなる群から選択される1種以上のモノマーを少なくとも含有するモノマー成分を重合させることにより得られる。

[0120] (メタ) アクリル酸エステル系モノマーとしては、上記した(メタ) アクリル酸エステル系モノマーが挙げられる。これら(メタ) アクリル酸エステル系モノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0121] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレンなどが挙げられる。これら芳香族ビニル化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0122] シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。これらシアン化ビニル化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

- [0123] また、シェル層の原料となるモノマー成分としては、さらに、例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなど）、エポキシアルキル（メタ）アクリレート（例えば、グリシジル（メタ）アクリレートなど）などの反応性側鎖を有する（メタ）アクリル酸エステル類、例えば、エポキシアルキルビニルエーテル（例えば、グリシジルビニルエーテルなど）、（メタ）アクリルアミド（N-置換物を含む。）、 α 、 β -不飽和酸（例えば、（メタ）アクリル酸など）、 α 、 β -不飽和酸無水物（例えば、マレイン酸無水物など）、マレイミド誘導体（例えば、マレイン酸イミドなど）などのモノマーを、適宜の割合で含有することができる。
- [0124] コア・シェル粒子の製造方法は、特に制限されず、例えば、乳化重合、懸濁重合、マイクロサスペンション重合などの公知の方法が採用される。好ましくは、乳化重合が採用される。
- [0125] コア・シェル粒子において、コア層とシェル層との質量比は、衝撃吸収性および凝集防止性の観点から、それらの総量100質量部に対して、コア層が、例えば、50質量部以上、好ましくは、60質量部以上であり、例えば、95質量部以下、好ましくは、90質量部以下である。また、シェル層が、例えば、5質量部以上、好ましくは、10質量部以上であり、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下である。
- [0126] また、コア・シェル粒子の粒子径は、特に制限されず、例えば、コア・シェル粒子を水性ラテックス状態で安定化できるサイズであればよい。具体的には、衝撃吸収性および凝集防止性、さらに、流動抵抗を抑制する観点から、体積平均粒子径が、例えば、10nm以上、好ましくは、30nm以上、より好ましくは、50nm以上であり、例えば、1000 μ m以下、好ましくは、500 μ m以下、より好ましくは、300 μ m以下である。
- [0127] これらコア・シェル粒子は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0128] コア・シェル粒子の配合割合は、ポリイソシアネート成分およびポリオー

ル成分の総量 100 質量部に対して、例えば、0.1 質量部以上、好ましくは、1 質量部以上であり、例えば、5 質量部以下、好ましくは、3 質量部以下である。

[0129] 加水分解防止剤としては、特に制限されず、公知の加水分解防止剤が挙げられ、具体的には、例えば、カルボジイミド化合物（2, 6, 2', 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドなど）、オキサゾリン系化合物、4-tert-ブチルカテコール、アゾジカルボナミッド、脂肪酸アמידなどが挙げられる。

[0130] これら加水分解防止剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0131] 加水分解防止剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0132] 脱水剤は、例えば、発泡抑制のために配合される。脱水剤としては、特に制限されず、公知の脱水剤が挙げられ、具体的には、例えば、結晶性アルミノ珪酸塩（合成ゼオライト系吸水剤など）、酸化アルミニウム（水硬性アルミナ）、無水石膏・半水石膏などが挙げられる。

[0133] これら脱水剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。脱水剤として、好ましくは、結晶性アルミノ珪酸塩が挙げられ、より好ましくは、合成ゼオライト系吸水剤が挙げられる。

[0134] なお、脱水剤を用いることなく、例えば、ポリオール成分の製造時に、減圧または加熱し、ポリオール成分中の水分量を低減することによっても、発泡を抑制することができる。

[0135] 脱水剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0136] 難燃剤としては、特に制限されず、公知の難燃剤を用いることができる。難燃剤として、具体的には、例えば、デガブロムジフェニルエーテル、オクタブロムジフェニルエーテルなどのハロゲン化ジフェニルエーテル、例えば、ハロゲン化ポリカーボネートなどのハロゲン化合物、例えば、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ピロアンチモン酸ソーダ、

水酸化アルミニウムなどの無機化合物、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、モノ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリスクロロイソプロピルフォスフェート、トリスイソデシルホスフェート、ジイソデシルホスフェート、モノイソデシルホスフェートなどのリン系化合物などが挙げられる。

[0137] これら難燃剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0138] 難燃剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0139] 酸性化合物としては、特に制限されず、公知の酸性化合物を用いることができる。酸性化合物としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、フッ化水素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、チオシアン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸などの無機酸、例えばギ酸、酢酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバリン酸、2-エチルヘキサン酸、2-ヘキシルデカン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ソルビン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アセチルサリチル酸、トルイル酸、アニス酸、ナフタレン-1-カルボン酸、ナフタレン-2-カルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などカルボン酸、例えば、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などのハロゲン化カルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、タルトロン酸、グリセリン酸、アスコルビン酸、グルコン酸、サリチル酸、4-ヒドロキシメチル安息香酸、マンデル酸、ベンジル酸などのヒドロキシカルボン酸、例えば、グリシン、アラニン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、 β -アラニン、2-ヒドロキシエチル-イミノ二酢酸、2-アミノ酪酸、3-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸などのアミノカルボン酸、例

例えば、ピコリン酸（ピリジン－2－カルボン酸）、ニコチン酸（ピリジン－3－カルボン酸）、イソニコチン酸（ピリジン－4－カルボン酸）、イソキノリン－3－カルボン酸、キノリン－2－カルボン酸、2，6－ピリジンジカルボン酸、フロ酸、テノ酸、ピロールカルボン酸などの複素環含有カルボン酸、例えば、アセト酢酸、ピルビン酸、グリオキシル酸などのオキソカルボン酸、例えば、リン酸ジメチル、リン酸モノメチル、リン酸ジエチル、リン酸モノエチル、リン酸ジブチル、リン酸モノブチル、リン酸ジ（2－エチルヘキシル）、リン酸モノ（2－エチルヘキシル）、リン酸ジイソデシル、リン酸モノイソデシル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸モノベンジルなどの酸性リン酸エステル、例えば、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸、1，3－プロピレンジホスホン酸、1，4－ブタンジホスホン酸、2－エチルヘキシルホスホン酸、2－エチルヘキシルフェニルホスホン酸、1，4－フェニレンジホスホン酸（アミノメチル）ホスホン酸、（1－アミノエチル）ホスホン酸、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、N，N，N'，N'－エチレンジアミンテトラキシ（メチレンホスホン酸）、グリシン－N，N'－ビス（メチレンホスホン酸）、1－ヒドロキシエタン－1，1－ジホスホン酸、アレンドロン酸などのホスホン酸、例えば、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸などのホスフィン酸、例えば、ポリリン酸、ピロリン酸、メタリン酸などのリン酸重合体、例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1または2－アニリンスルホン酸、カテコール－3，5－ジスルホン酸などのスルホン酸、例えば、塩化ベンゾイル、塩化アセチル、二塩化テレフタロイルなどのカルボン酸塩化物、例えば、塩化ホスホリル、ジフェニルリン酸クロリドなどのリン酸塩化物、例えば、塩化ベンゼンスルホニル、塩化メタンスルホニルなどのスルホン酸塩化物、例えば、イソシアヌル酸、バルビツール酸、メルドラム酸などの有機酸などが挙げられる。

- [0140] これら酸性化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0141] 酸性化合物の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。
- [0142] なお、添加剤としては、上記に限定されず、その他の公知の添加剤、例えば、消泡剤、顔料、染料、滑剤、可塑剤、ブロッキング防止剤などを、本発明の優れた効果を損なわない範囲において、適宜の割合で配合することもできる。
- [0143] また、上記した添加剤は、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の少なくともいずれか一方に添加することができ、また、それらの混合時に同時に添加することもでき、また、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の混合物に添加することもできる。
- [0144] なお、硬質ポリウレタン樹脂組成物において、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分（さらには、必要により添加剤）の混合方法、および、上記各成分の含有割合は、詳しくは後述するが、各成分の反応方法および条件に応じて、適宜設定される。
- [0145] そして、このような硬質ポリウレタン樹脂組成物においては、ポリイソシアネート成分が、適度なポットライフを担保する脂環族ポリイソシアネートを含有しているため、硬質ポリウレタン樹脂組成物の金型内流動性に優れ、また、作業性よく硬質ポリウレタン樹脂（硬化物）および成形品を得ることができる。また、ポリイソシアネート成分が、機械強度を担保するポリフェニルメタンポリイソシアネートを含有しているため、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂（硬化物）および成形品を得ることができる。
- [0146] また、ポリイソシアネート成分において、ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートの含有割合が所定範囲であるため、ポリフェニルメタンポリイソシアネートまたは脂環族ポリイソシアネートが単独で用いられる場合に比べて、とりわけ優れた機械強度を得ることができ、さらに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性にも優れる。

- [0147] すなわち、このような硬質ポリウレタン樹脂組成物は、ポリイソシアネート成分がポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートを所定割合で含有するため、適度なポットライフを有するとともに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との相溶性に優れ、かつ、機械物性および耐熱性に優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。
- [0148] さらに、ポリフェニルメタンポリイソシアネートは、耐熱性を担保するため、ポリイソシアネート成分がポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートを所定割合で含有すれば、耐熱性にも優れる硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。
- [0149] そして、硬質ポリウレタン樹脂（硬化物）および、硬質ポリウレタン樹脂（硬化物）からなる成形品は、例えば、上記硬質ポリウレタン樹脂組成物を、例えば、バルク重合や溶液重合などの公知の方法により反応（ウレタン化反応）させるとともに、公知の方法で成形し、硬化させることにより、得ることができる。
- [0150] バルク重合では、例えば、窒素気流下において、ポリイソシアネート成分を攪拌しつつ、これに、ポリオール成分を加えて、反応温度50～250℃、さらに好ましくは50～200℃で、0.5～15時間程度反応させる。
- [0151] 溶液重合では、有機溶媒に、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを加えて、反応温度50～120℃、好ましくは50～100℃で、0.5～15時間程度反応させる。
- [0152] 有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセ

ロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。

[0153] さらに、上記重合反応においては、必要に応じて、例えば、公知のウレタン化触媒を添加してもよく、また、遊離の（未反応の）ポリイソシアネート成分を、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により除去してもよい。

[0154] ウレタン化触媒としては、例えば、アミン類、有機金属化合物などが挙げられる。

[0155] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス-（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N-メチルモルホリンなどの3級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウム、N, N, N-トリメチル-N-ヒドロキシプロピルアンモニウム、2-エチルヘキササン酸塩、2-ヒドロキシエチル-トリメチルアンモニウムオクチル酸塩、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの4級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

[0156] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジクロライドなど

の有機錫系化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物、ジルコニウムアセチルアセトンキレートなどの有機ジルコニウム化合物、チタンアセト酢酸キレート、ビス（２－エチルヘキサン酸）チタンなどの有機チタン化合物、鉄アセチルアセトンキレートなどの有機鉄化合物などが挙げられる。

[0157] さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム（例えば、エア・プロダクツ社製 D A B C O K-15、例えば、東栄化工社製ヘキソエートカリウム 13% など）などのカリウム塩が挙げられる。

[0158] これらウレタン化触媒は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0159] ウレタン化触媒の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定されるが、例えば、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との総量 100 質量部に対して、例えば、0.01 質量部以上、好ましくは、0.1 質量部以上であり、例えば、1 質量部以下、好ましくは、0.5 質量部以下である。

[0160] また、ウレタン化触媒は、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の少なくともいずれか一方に添加することができ、また、それらの混合時に同時に添加することもでき、また、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の混合物に対して添加することもできる。

[0161] バルク重合および溶液重合では、例えば、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、ポリオール成分中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比（NCO/OH）が、例えば、0.75～4、好ましくは、1.0～3 となるように配合する。

[0162] また、上記重合反応をより工業的に実施する場合には、例えば、ワンショット法、プレポリマー法などの公知の方法が採用される。

[0163] ワンショット法では、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を、イソシアネートインデックス、すなわち、ポリオール成分中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の割合（ $(\text{NCO} / \text{OH}) \times 100$ ）が、例えば、75以上、好ましくは、90以上、より好ましくは、100以上、例えば、400以下、好ましくは、300以下、より好ましくは、250以下となるように処方（混合）した後、例えば、室温～250℃、好ましくは、室温～200℃で、例えば、5分～72時間、好ましくは、4～24時間硬化反応させる。なお、硬化温度は、一定温度であってもよく、あるいは、段階的に昇温または冷却することもできる。また、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を添加してもよい。

[0164] この硬化反応においては、ポリイソシアネート成分、および／または、ポリオール成分を、好ましくは、加温して、低粘度化させてから混合し、その後、必要に応じて脱泡した後、予備加熱した成型型に注入する。

[0165] そして、成型型に注入して反応させた後、脱型すれば、所望形状に成形された硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。なお、脱型後、必要に応じて、室温にて、7日間以内程度で熱成させることもできる。

[0166] また、プレポリマー法では、例えば、まず、ポリイソシアネート成分と、ポリオール成分の一部（好ましくは、高分子量ポリオール）とを反応させて、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネート基末端プレポリマーを合成する。次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、ポリオール成分の残部（好ましくは、低分子量ポリオール）とを反応させて、鎖伸長反応させる。なお、プレポリマー法において、ポリオール成分の残部は、鎖伸長剤として用いられる。

[0167] イソシアネート基末端プレポリマーを合成するには、ポリイソシアネート成分と、ポリオール成分の一部とを、イソシアネートインデックス、すなわち、ポリオール成分の一部中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の割合（ $(\text{NCO} / \text{OH}) \times 100$ ）が、例えば、110

～2000、好ましくは、130～1000、さらに好ましくは、130～600となるように処方（混合）し、反応容器中にて、例えば、室温～150℃、好ましくは、50～120℃で、例えば、0.5～18時間、好ましくは、2～10時間反応させる。なお、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を添加してもよく、また、反応終了後には、必要に応じて、未反応のポリイソシアネート成分を、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により、除去することもできる。

[0168] 次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、ポリオール成分の残部とを反応させるには、イソシアネート基末端プレポリマーと、ポリオール成分の残部とを、イソシアネートインデックス、すなわち、ポリオール成分の一部中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の割合（ $(\text{NCO}/\text{OH}) \times 100$ ）が、例えば、75～400、好ましくは、100～300となるように処方（混合）し、例えば、室温～250℃、好ましくは、室温～200℃で、例えば、5分～72時間、好ましくは、1～24時間硬化反応させる。

[0169] この硬化反応においては、イソシアネート基末端プレポリマー、および／または、ポリオール成分の残部を、好ましくは、加温して、低粘度化させてから混合し、その後、必要に応じて脱泡した後、予備加熱した成型型に注入する。

[0170] そして、成型型に注入して反応させた後、脱型すれば、所望形状に成形された硬質ポリウレタン樹脂および成形品を得ることができる。なお、脱型後、必要に応じて、室温にて、7日間以内程度で熱成させることもできる。

[0171] なお、硬質ポリウレタン樹脂および成形品の製造方法としては、特に制限されず、公知の製造方法が採用される。具体的には、例えば、注成型法、RIM（Reaction Injection Molding）法などが挙げられる。

[0172] 好ましくは、RIM法が採用される。RIM法では、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を混合して得られる硬質ポリウレタン樹脂組成物

を、型内に注入し、上記条件で硬化させる。

[0173] そして、このような硬質ポリウレタン樹脂および成形品は、上記の硬質ポリウレタン樹脂組成物を用いて得られるため、機械物性および耐熱性に優れる。

[0174] 具体的には、上記の硬質ポリウレタン樹脂および成型品は、ポリフェニルメタンポリイソシアネートと脂環族ポリイソシアネートとを特定の割合で用いているので、予想外に高い曲げ弾性率などの機械物性を示す傾向がある。

[0175] また、上記のポリイソシアネート成分およびポリオール成分を含む本発明の硬質ポリウレタン樹脂組成物は、予想以上に長いポットライフを示す傾向がある。なお、このような特性を示す理由は定かではないが、ポリイソシアネート成分が適当な割合の脂環族ポリイソシアネートを含むことによってポリフェニルメタンポリイソシアネートとポリオール成分との相溶性が改善されたことが、一因であろうと推測される。

[0176] そのため、上記の硬質ポリウレタン樹脂および成形品は、例えば、繊維強化プラスチック（FRP: Fiber Reinforced Plastics）、その他、構造材用プラスチック、構造材芯材用プラスチックなどとして、好適に用いられる。

[0177] とりわけ、上記の硬質ポリウレタン樹脂は、繊維強化プラスチック（FRP）において、好適に用いられる。

[0178] 繊維強化プラスチックは、繊維を硬質ポリウレタン中に入れて強化したプラスチックであり、繊維と硬質ポリウレタン樹脂とからなる。具体的には、繊維強化プラスチックは、繊維と、その繊維に含浸および硬化されている上記した硬質ポリウレタン樹脂組成物とからなる。

[0179] すなわち、繊維強化プラスチックは、上記の硬質ポリウレタン樹脂組成物を、繊維に含浸し、硬化させることにより得られる。

[0180] 繊維としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、金属繊維、セルロースナノファイバー、人工の蜘蛛の糸などが挙げられる。これら繊維は、単独使用または2種類以上併用することができる。

- [0181] 繊維として、好ましくは、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が挙げられる。換言すれば、繊維は、好ましくは、炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維からなる群から選択される少なくとも1種以上からなる。
- [0182] 繊維として、とりわけ好ましくは、炭素繊維が挙げられる。
- [0183] 炭素繊維としては、特に制限されないが、例えば、ピッチ系炭素繊維、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などが挙げられる。これら炭素繊維は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0184] 炭素繊維として、好ましくは、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維が挙げられる。
- [0185] なお、繊維として炭素繊維が選択される場合、繊維強化プラスチックは、炭素繊維強化プラスチック（CFRP：Carbon Fiber Reinforced Plastics）と称される。
- [0186] 繊維束の形態は、特に制限されず、例えば、ラージトウ、レギュラートウなどが挙げられる。
- [0187] また、繊維の形態は、特に制限されず、例えば、紐状、織物状（平織物、一軸織物、多軸織物、ノンクリンプ織物など）、不織布状などが挙げられ、好ましくは、織物状が挙げられる。また、織物状の繊維を、複数枚（例えば、2～20枚）重ねて用いることもできる。
- [0188] そして、繊維強化プラスチックは、例えば、上記の繊維に、上記した硬質ポリウレタン樹脂組成物を含浸させ、硬化させることにより得られる。
- [0189] 具体的には、繊維強化プラスチックの製造では、例えば、RTM（Resin Transfer Molding）法、HP-RTM（High Pressure Resin Transfer Molding）法、上記したRIM法、その他、プリプレグ法、ハンドレイアップ法、フィラメントワインディング法、プルトルージョン法など、公知の方法が採用される。
- [0190] 好ましくは、RTM法、HP-RTM法、および／または、RIM法が採

用される。換言すれば、繊維強化プラスチックは、好ましくは、RTM法、HP-RTM法、および／または、RIM法により得られる。

[0191] RTM法およびRIM法では、金型の内寸に合わせて予め裁断および成型した繊維を、金内に配置し、その後、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を混合して得られる硬質ポリウレタン樹脂組成物を、型内に注入し、繊維に含浸させ、上記条件で硬化させる。

[0192] また、HP-RTM法では、上記RTM法において、RTM型内を減圧し、加圧した硬質ポリウレタン樹脂組成物を高速で型内に注入し、繊維に含浸させ、上記条件で硬化させる。

[0193] このような方法では、繊維が予め成型されており、また、繊維に硬質ポリウレタン樹脂組成物を含浸させる工程と、硬質ポリウレタン樹脂組成物を型内で硬化させる工程とが、同時に実施されるため、比較的複雑な形状の繊維強化プラスチックであっても、生産性よく得ることができる。

[0194] 繊維強化プラスチックにおいて、繊維含有率は、体積基準で、例えば、20体積%以上、好ましくは、30体積%以上であり、例えば、80体積%以下、好ましくは、70体積%以下である。

[0195] そして、このような繊維強化プラスチックは、上記の硬質ポリウレタン樹脂組成物を繊維に含浸させて得られるため、機械物性および耐熱性に優れる。

[0196] そのため、繊維強化プラスチックは、例えば、乗物（自動車、航空機、自動二輪車、自転車）の、例えば、構造部材、内装材、外装材、ホイール、スポークなどとして、好適に用いられる。

[0197] また、繊維強化プラスチックは、上記の他、例えば、ヘルメットの外殻材、ロボット部材、船舶部材、ヨット部材、ロケット部材、事務用いす、ヘルスケア部材（介護用義足、介護用いす、ベッド、アイウェアフレームなど）、ウェアラブル部材の構造材、スポーツ用品（ゴルフクラブのシャフト、テニスラケットのフレーム、スキー板、スノーボードなど）、アミューズメント部材（ジェットコースターなど）、ビル・住宅などの建築資材、製紙用口

ール、電子部品（スマートフォン、タブレットなど）の筐体、発電装置（火力発電、水力発電、風力発電、原子力発電）の構造体、タンクローリーなどの構造体などとして、好適に用いられる。

実施例

[0198] 次に、本発明を、製造例、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0199] 以下に、実施例および比較例において採用される、各種物性の測定方法を示す。

[0200] <イソシアネート基含有率（質量%）>

電位差滴定装置を用いて、J I S K-1603（2007年）に準拠したn-ジブチルアミン法により測定した。

[0201] <脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基のモル比率>

脂環族ポリイソシアネートの混合比率およびイソシアネート基含有率と、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの混合比率およびイソシアネート基含有率との比率から、ポリイソシアネート成分中の全イソシアネート基に対する、脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基のモル比率を算出した。

[0202] <ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率>

以下のGPC測定条件において得られたクロマトグラムにより、全ピーク面積に対する、ポリエチレンオキシド換算分子量100～330の間をピークトップとするピークの面積の割合を、ポリメチレンポリフェニルポリイソ

シアネート中のジフェニルメタンジイソシアネートの質量含有率とした。

[0203] そして、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートのイソシアネート基含有率と、ジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基含有率とから算出されるモル比率を、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率（mol%）とした。

[0204] また、ポリメチレンポリイソシアネートのカルボジイミド誘導体（後述）と、ポリメチレンポリイソシアネート（無変性）とが併用される場合、ポリメチレンポリイソシアネートのカルボジイミド誘導体のイソシアネート基は、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（無変性）のイソシアネート基に含めるものとする。

[0205] また、ポリメチレンポリイソシアネートのカルボジイミド誘導体中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基は、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（無変性）中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基に含めるものとする。

[0206] 装置；HLC-8020（東ソー社製）

カラム；G1000HXL、G2000HXLおよびG3000HXL
（以上、東ソー製、商品名）を直列に連結

サンプル濃度；1.0質量%

サンプル注入量；100 μ L

カラム温度；40℃

溶離液；テトラヒドロフラン

流量；0.8mL/min

検出器；示差屈折率検出器

標準物質；ポリエチレンオキシド（東ソー社製、商品名：TSK標準ポリエチレンオキシド）

<<原料の準備>>

準備例1（イソシアネート1）

コスモネートM-200（三井化学社製、イソシアネート基含有率31.6質量%のポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率=42.8mol%）を、イソシアネート1とした。

[0207] 準備例2（イソシアネート2）

コスモネートM-50（三井化学社製、イソシアネート基含有率31.9質量%のポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率=52.5mol%）を、イソシアネート2とした。

[0208] 準備例3（イソシアネート3）

コスモネートM-400（三井化学社製、イソシアネート基含有率31.2質量%のポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率=34.7mol%）を、イソシアネート3とした。

[0209] 準備例4（イソシアネート4）

コスモネートMC-400（三井化学社製、イソシアネート基含有率32.3質量%のポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率=63.6mol%）を、イソシアネート4とした。

[0210] 準備例5（イソシアネート5）

コスモネートM-1500（三井化学社製、イソシアネート基含有率30.7質量%のポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率=25.9mol%）を、イ

ソシアネート5とした。

[0211] 準備例6（イソシアネート6）

国際公開WO2012/153509号パンフレットの実施例3に記載の方法に準じて、2, 5-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン、および2, 6-ジ（イソシアナトメチル）ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタンの混合物を製造した。これを、イソシアネート6とした。

[0212] 準備例7（イソシアネート7）

タケネート600（三井化学社製、イソシアネート基含有率43.2質量%の1, 3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン）を、イソシアネート7とした。

[0213] 準備例8（イソシアネート8）

国際公開WO2009/051114号公報の製造例3に記載の方法で得られた1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンを、イソシアネート8とした。

[0214] イソシアネート8のイソシアネート基含有率は43.2質量%、 ^{13}C -NMR測定によるトランス/シス比が86/14であった。

[0215] 準備例9（イソシアネート9）

VESTANAT IPDI（エボニック社製、イソシアネート基含有率37.8質量%のイソホロンジイソシアネート）を、イソシアネート9とした。

[0216] 準備例10（イソシアネート10）

コスモネートLK（三井化学社製、イソシアネート基含有率28.2質量%のポリメチレンポリイソシアネートのカルボジイミド誘導体、カルボジイミド誘導体含有量30質量%、ポリメチレンポリイソシアネートのカルボジイミド誘導体の全イソシアネート基中のジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比率=83.5mol%）を、イソシアネート10とした。

[0217] 準備例11（ポリオール1）

アクトコールT-300（ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量300、三井化学社製、水酸基価550mg KOH/g、平均官能基数=3、25℃粘度=660mPa・s）を、ポリオール1とした。

[0218] 準備例12（ポリオール2）

アクトコールT-400（ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量400、三井化学社製、水酸基価415mg KOH/g、平均官能基数=3、25℃粘度=410mPa・s）を、ポリオール2とした。

[0219] 準備例13（ポリオール3）

アクトコールGR-16A（ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量400、三井化学社製、水酸基価555mg KOH/g、平均官能基数=4、25℃粘度=3500mPa・s）を、ポリオール3とした。

[0220] 準備例14（ポリオール4）

アクトコールT-880（ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量200、三井化学社製、水酸基価875mg KOH/g、平均官能基数=3、25℃粘度=5000mPa・s）を、ポリオール4とした。

[0221] 準備例15（ポリオール5）

アクトコールDio1-280（ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量280、三井化学社製、水酸基価400mg KOH/g、平均官能基数=2、25℃粘度=63mPa・s）を、ポリオール5とした。

[0222] 準備例16（衝撃吸収性微粒子）

国際公開WO2004/108825号パンフレットの製造例1に記載の方法で、以下のモノマー成分から衝撃吸収性微粒子の水性ラテックスを得た。

[0223] コア層：スチレン／ブタジエン=75／25（質量比）

シェル層：アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）／スチレン／メタクリル酸メチル／アクリロニトリル／メタクリル酸グリシジル=1.2／54／72／36／18（質量比）

また、水性ラテックス中の衝撃吸収性微粒子濃度は、40.5質量であっ

た。

[0224] <<硬質ポリウレタン樹脂、繊維強化プラスチックの製造>>

実施例 1 ～ 28 および比較例 1 ～ 3

以下の方法により、硬質ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0225] すなわち、表 1 ～ 5 に示した成分（原料）中、ポリイソシアネート成分以外の各成分を秤量し、それらを、表 1 ～ 5 の配合処方に従って配合し、均一になるように攪拌混合することにより、ポリオール成分（プレミックス）を調製した。なお、ポリオール成分の温度を 60℃ に調整した。

[0226] なお、衝撃吸収性微粒子を使用する場合、表 1 ～ 5 に記載の微粒子濃度になるように、衝撃吸収性微粒子の水性ラテックスをポリオール成分に混合させ、100℃ × 2 時間減圧脱水することにより、衝撃吸収性微粒子を含有するポリオール成分（プレミックス）を調製した。

[0227] 別途用意したイソシアネートを、表 1 ～ 5 の配合処方に従って秤量し、ポリイソシアネート成分を得た。なお、ポリイソシアネート成分の温度を 60℃ に調整した。

[0228] その後、ポリオール成分（プレミックス）に、ポリイソシアネート成分を加えて、それらを真空減圧により脱気しながら高速攪拌機（回転数 5000 rpm）によって 5 秒間攪拌して、硬質ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0229] そして、得られた硬質ポリウレタン樹脂組成物を、予め 100℃ に加熱した一面開放金型（厚み 2 mm、深さ 100 mm、幅 300 mm）に手早く注入し、100℃ において 1 分で硬化させ、ポリウレタンエラストマーとして、硬質ポリウレタン樹脂（硬化物、厚み 2 mm、縦 100 mm、横 300 mm）を得た。

[0230] なお、実施例 16 および 18 では、一面開放金型内に、炭素繊維織物（東レ社製 トレカ CO6343、平織、目付 198 g/m²、9 枚重ね）を設置し、繊維強化プラスチックを得た。

[0231] また、実施例 28 では、一面開放金型内に、炭素繊維織物（FORMOS

A T A F F E T A 社製 E C M F 2 5 (ノンクリンプファブリック、目付 200 g / m² / 層、0 / 45 / 90 / -45° 4 枚重ね) を 2 層設置し、繊維強化プラスチックを得た。

[0232] <<評価>>

<曲げ弾性率 (M P a) >

J I S K 6 9 1 1 (1 9 9 5) に従って、下記条件で、曲げ弾性率を測定した。

[0233] 測定条件

試験片 : 1 0 m m (幅) × 2 m m (厚さ) × 1 0 0 m m (長さ)

曲げ速度 : 5 m m / 分

支点間距離 : 5 0 m m

また、実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 の結果に基づいて、ポリイソシアネート成分における脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合と、硬質ポリウレタン樹脂の曲げ弾性率との関係を、図 1 に示した。

[0234] <相溶性>

硬質ポリウレタン樹脂組成物の調製時において、ポリオール成分 (プレミックス) とポリイソシアネート成分とを、真空減圧により脱気しながら高速攪拌機 (回転数 5 0 0 0 r p m) によって 5 秒間攪拌した後の混合物の外観を、目視で確認した。

[0235] そして、攪拌終了直後に透明である場合は○、攪拌終了時是不透明であり、攪拌終了から 5 秒未満で透明になる場合は△、攪拌終了から透明になるまでの時間が 5 秒以上の場合は×として評価した。

[0236] <耐熱性 (T_g : ガラス転移温度 (°C)) >

D S C 測定装置 (セイコー電子工業 (株) 製、商品名 : D S C 2 2 0 C) を使用して、硬質ポリウレタン樹脂 (繊維強化プラスチック中の硬質ポリウレタン樹脂を含む。) のガラス転移温度を測定した。

[0237] 具体的には、粉碎した硬質ポリウレタン樹脂 (繊維強化プラスチック中の硬質ポリウレタン樹脂を含む。) 約 8 m g をアルミ製パンに採取し、カバー

を被せてクリンプし、サンプルとした。また、アルミナを採取した以外は同様にしてリファレンスを調製した。

[0238] そして、サンプルおよびリファレンスをDSC測定装置のセル内の所定位置にセットした後、公称流量40NmI/minの窒素気流下で測定した。昇温速度10℃/minで室温から230℃まで昇温し、得られたDSC曲線からガラス転移温度（単位：℃）を求めた。

[0239] <ポットライフ（秒）>

以下の方法により、硬質ポリウレタン樹脂組成物のポットライフを測定した。

[0240] すなわち、表1～5に示した成分（原料）中、ポリイソシアネート成分以外の各成分を秤量し、それらを、表1～5の配合処方に従って配合し、均一になるように攪拌混合することにより、ポリオール成分（プレミックス）を調製した。なお、ポリオール成分の温度を60℃に調整した。

[0241] なお、衝撃吸収性微粒子を使用する場合、表1～5に記載の微粒子濃度になるように、衝撃吸収性微粒子の水性ラテックスをポリオール成分に混合させ、100℃×2時間減圧脱水することにより、衝撃吸収性微粒子を含有するポリオール成分（プレミックス）を調製した。

[0242] 別途用意したイソシアネートを、表1～5の配合処方に従って秤量し、ポリイソシアネート成分を得た。なお、ポリイソシアネート成分の温度を60℃に調整した。

[0243] その後、ポリオール成分（プレミックス）に、ポリイソシアネート成分を加えて、それらを真空減圧により脱気しながら高速攪拌機（回転数5000rpm）によって5秒間攪拌して、硬質ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0244] そして、得られた硬質ポリウレタン樹脂組成物を、100mLのポリカップに挿入し、硬質ポリウレタン組成物の粘度をB型粘度計で計測した。

[0245] なお、ポットライフの測定開始は、ポリオール成分（プレミックス）とポリイソシアネート成分との混合を開始した瞬間とした。

[0246] また、ポットライフの測定終了は、ポリオール成分とイソシアネート成分の反応により反応硬質ポリウレタン樹脂組成物の粘度増加が始まり、流動性が低下し始める時間（B型粘度計で500 mPaを超えた時間）とした。

[0247] また、実施例1～5および比較例1～3の結果に基づいて、ポリイソシアネート成分における脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合と、硬質ポリウレタン樹脂組成物のポットライフとの関係を、図2に示した。

[0248] <硬化時間（秒）>

硬質ポリウレタン樹脂組成物のポットライフ測定時に、硬化時間（秒）を測定した。

[0249] なお、硬化時間の測定開始は、ポリオール成分（プレミックス）とポリイソシアネート成分との混合を開始した瞬間とした。

[0250] また、硬化時間の測定終了は、ポリオール成分とイソシアネート成分の反応により反応硬質ポリウレタン樹脂組成物の流動性が無くなった時間（B型粘度計で200000 mPa・sになった時間）とした。

[0251]

[表1]

表 1

No.			比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例3
配合処方（質量部）	ポリイソシアネート成分	イソシアネート 1（p-MDI）	100	95	90	80	50	40	37	32
		イソシアネート 2（p-MDI）	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート 3（p-MDI）	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート 4（p-MDI）	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート 5（p-MDI）	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート 6（NBDI）	-	5	10	20	50	60	63	68
		イソシアネート 7（1,3-H ₆ XDI）	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート 8（1,4-H ₆ XDI）	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート 9（IPDI）	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリオール成分	ポリオール 1（T-300）	73.1	74.1	75.2	77.3	83.6	85.7	86.3	87.4
		ポリオール 2（T-400）	-	-	-	-	-	-	-	-
		ポリオール 3（GR-16A）	-	-	-	-	-	-	-	-
		ポリオール 4（T-880）	-	-	-	-	-	-	-	-
	触媒	DBTDL	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.6	0.8	1.0
	添加剤	衝撃吸収性粒子	-	-	-	-	-	-	-	-
	繊維	炭素繊維（CO6343）	-	-	-	-	-	-	-	-
イソシアネートインデックス （（NCO/OH）×100）			105	105	105	105	105	105	105	
全NCO基中の脂環族ポリイソシアネート由来 のNCO基の割合（モル％）			0	6.4	12.5	24.4	56.3	65.9	68.7	73.3
p-MDIの全NCO基中の MDI由来のNCO基の割合（モル％）			42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
評価	曲げ弾性率[MPa]		2606	2903	3195	3480	3540	3180	2944	2270
	相溶性		×	△	○	○	○	○	○	○
	Tg[℃]		129	122	122	118	99	90	83	78
	ポットライフ[秒]		12	15	26	35	33	35	36	36
	硬化時間[秒]		39	40	41	40	40	39	40	39

[0252]

[表2]

表 2

No.			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
配合 処方 (質 量部)	ポリイソシア ネート成分	イソシアネート1 (p-MDI)	-	-	-	-	80	80	80
		イソシアネート2 (p-MDI)	-	80	-	-	-	-	-
		イソシアネート3 (p-MDI)	-	-	80	-	-	-	-
		イソシアネート4 (p-MDI)	80	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート5 (p-MDI)	-	-	-	80	-	-	-
		イソシアネート6 (NBDI)	20	20	20	20	-	-	-
		イソシアネート7 (1,3-H ₆ XDI)	-	-	-	-	20	-	-
		イソシアネート8 (1,4-H ₆ XDI)	-	-	-	-	-	20	-
		イソシアネート9 (IPDI)	-	-	-	-	-	-	20
	ポリオール 成分	ポリオール1 (T-300)	78.6	77.9	76.6	75.7	78.5	78.5	76.0
		ポリオール2 (T-400)	-	-	-	-	-	-	-
		ポリオール3 (GR-16A)	-	-	-	-	-	-	-
		ポリオール4 (T-880)	-	-	-	-	-	-	-
	触媒	DBTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加剤	衝撃吸収性粒子	-	-	-	-	-	-	-
	繊維	炭素繊維 (CO6343)	-	-	-	-	-	-	-
	イソシアネートインデックス ((NCO/OH) ×100)		105	105	105	105	105	105	105
	全NCO基中の脂環族ポリイソシアネート由来 のNCO基の割合 (モル%)		24.0	24.2	24.6	24.9	25.5	25.5	23.0
	p-MDIの全NCO基中の MDI由来のNCO基の割合 (モル%)		63.6	52.5	34.7	25.9	42.8	42.8	42.8
評価		曲げ弾性率[MPa]	3020	3420	3063	2475	3150	3144	3427
		相溶性	○	○	△	△	○	○	△
		Tg[°C]	104	110	115	113	100	117	107
		ポットライフ[秒]	33	35	35	36	36	33	40
		硬化時間[秒]	40	40	41	40	41	38	49

[0253]

[表3]

表 3

No.			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
配合処方 (質量部)	ポリイソシアネート成分	イソシアネート1 (p-MDI)	80	80	80	80	80	80
		イソシアネート2 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート3 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート4 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート5 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート6 (NBDI)	20	20		20	20	20
		イソシアネート7 (1,3-H ₆ XDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート8 (1,4-H ₆ XDI)	-	-	20	-	-	-
		イソシアネート9 (IPDI)	-	-	-	-	-	-
	ポリオール成分	ポリオール1 (T-300)	-	-	-	77.3	77.3	77.3
		ポリオール2 (T-400)	103.7	-	-	-	-	-
		ポリオール3 (GR-16A)	-	77.3	-	-	-	-
		ポリオール4 (T-880)	-	-	49.3	-	-	-
	触媒	DBTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加剤	衝撃吸収性粒子	-	-	-	2.0	-	2.0
	繊維	炭素繊維 (CO6343)	-	-	-	-	177.3	177.3
	イソシアネートインデックス ((NCO/OH) ×100)		105	105	105	105	105	105
	全NCO基中の脂環族ポリイソシアネート由来のNCO基の割合 (モル%)		24.4	24.4	25.5	24.4	24.4	24.4
	p-MDIの全NCO基中のMDI由来のNCO基の割合 (モル%)		42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
評価	曲げ弾性率[MPa]		2622	3220	3779	3213	32300	31200
	相溶性		○	○	○	○	○	○
	Tg[℃]		97	124	147	120	116	114
	ポットライフ[秒]		34	35	36	35	35	36
	硬化時間[秒]		40	40	40	40	40	41

[0254]

[表4]

表 4

No.			実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
配合処方 (質量部)	ポリイソシアネート成分	イソシアネート 1 (p-MDI)	80	30	30	30
		イソシアネート 2 (p-MDI)	-	-	-	-
		イソシアネート 3 (p-MDI)	-	-	-	-
		イソシアネート 4 (p-MDI)	-	-	-	-
		イソシアネート 5 (p-MDI)	-	-	-	-
		イソシアネート 6 (NBDI)	-	-	-	-
		イソシアネート 7 (1,3-H ₆ XDI)	-	-	-	-
		イソシアネート 8 (1,4-H ₆ XDI)	20	20	20	20
		イソシアネート 9 (IPDI)	-	-	-	-
		イソシアネート 10 (変性p-MDI)	-	50	50	50
	ポリオール成分	ポリオール 1 (T-300)	-	-	-	-
		ポリオール 2 (T-400)	-	-	-	-
		ポリオール 3 (GR-16A)	-	-	-	-
		ポリオール 4 (T-880)	-	-	-	-
		ポリオール 5 (Diol-280)	108.5	104.4	50.0	50
	触媒	DBTDL	0.4	0.4	0.5	0.1
		K-15	-	-	-	1.0
		JXP-509	-	-	-	3.0
	添加剤	衝撃吸収性粒子	-	-	-	-
	繊維	炭素繊維 (CO6343)	-	-	-	-
イソシアネートインデックス ((NCO/OH) ×100)			105	105	218	218
全NCO基中の脂環族ポリイソシアネート由来 のNCO基の割合 (モル%)			25.5	26.9	26.9	26.9
p-MDIの全NCO基中の MDI由来のNCO基の割合 (モル%)			42.8	67.1	67.1	67.1
評価	曲げ弾性率[MPa]		2430	2620	2905	3460
	相溶性		○	○	○	○
	Tg[℃]		130	135	142	157
	ポットライフ[秒]		35	36	36	36
	硬化時間[秒]		40	40	40	40

[0255]

[表5]

表 5

No.			実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
配合処方 (質量部)	ポリイソシアネート成分	イソシアネート1 (p-MDI)	56.25	50	37.5	25	50	50
		イソシアネート2 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート3 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート4 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート5 (p-MDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート6 (NBDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート7 (1,3-H ₆ XDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート8 (1,4-H ₆ XDI)	10	20	40	60	20	20
		イソシアネート9 (IPDI)	-	-	-	-	-	-
		イソシアネート10 (変性p-MDI)	33.75	30	22.5	15	30	30
	ポリオール成分	ポリオール1 (T-300)	-	-	-	-	-	-
		ポリオール2 (T-400)	-	-	-	-	-	-
		ポリオール3 (GR-16A)	-	-	-	-	-	-
		ポリオール4 (T-880)	-	-	-	-	-	-
		ポリオール5 (Diol-280)	50	50	50	50	50	50
	触媒	DBTDL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		K-15	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		JXP-509	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	添加剤	衝撃吸収性粒子	-	-	-	-	-	-
	繊維	炭素繊維 (ECMF25)	-	-	-	-	-	231.2
イソシアネートインデックス (NCO/OH) × 100			219	227	242	258	227	227
全NCO基中の脂環族ポリイソシアネート由来 のNCO基の割合 (モル%)			13.7	26.3	48.7	68.1	26.3	26.3
p-MDIの全NCO基中の MDI由来のNCO基の割合 (モル%)			58.1	58.1	58.1	58.1	58.1	58.1
評価	曲げ弾性率[MPa]		3220	3500	3580	3300	3500	52000
	相溶性		○	○	○	○	○	○
	Tg[°C]		158	155	140	135	155	152
	ポットライフ[秒]		36	36	36	36	36	36
	硬化時間[秒]		40	40	40	40	40	40

[0256] 表中の略号の詳細を下記する。

[0257] p-MDI : ポリフェニルメタンポリイソシアネート (ポリメリックMDI)

MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート

NBDI : ビス (イソシアナトメチル) ノルボルナン

H₆XDI : ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン

IPDI : イソホロジイソシアネート

T-300 : アクトコールT-300、ポリオキシプロピレンポリオール

、数平均分子量300、三井化学社製、水酸基価550mg KOH/g、平均官能基数=3、25℃粘度=660mPa・s

T-400：アクトコールT-400、ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量400、三井化学社製、水酸基価415mg KOH/g、平均官能基数=3、25℃粘度=410mPa・s

GR-16A：アクトコールGR-16A、ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量400、三井化学社製、水酸基価555mg KOH/g、平均官能基数=4、25℃粘度=3500mPa・s

T-880：アクトコールT-880、ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量200、三井化学社製、水酸基価875mg KOH/g、平均官能基数=3、25℃粘度=5000mPa・s

DioI-280：アクトコールDioI-280、ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量280、三井化学社製、水酸基価400mg KOH/g、平均官能基数=2、25℃粘度=63mPa・s

DBTDL：ジブチルチンジラウレート、触媒、東京化成社製試薬

K-15：DABCO K-15、触媒、エア・プロダクツジャパン社製

JXP-509：DABCO JXP-509、触媒、エア・プロダクツジャパン社製

CO6343：トレカCO6343、炭素繊維織物、東レ社製

ECMF-25：炭素繊維織物、FORMOSA TAFFETA社製

[0258] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0259] 本発明の硬質ポリウレタン樹脂組成物、硬質ポリウレタン樹脂および成形品は、繊維強化プラスチック、構造材用プラスチック、構造材芯材用プラスチックなどとして、好適に用いられる

また、本発明の繊維強化プラスチックは、乗物（自動車、航空機、自動二

輪車、自転車)の、例えば、構造部材、内装材、外装材、ホイール、スポーク、ヘルメットの外殻材、ロボット部材、船舶部材、ヨット部材、ロケット部材、事務用いす、ヘルスケア部材(介護用義足、介護用いす、ベッド、アイウェアフレームなど)、ウェアラブル部材の構造材、スポーツ用品(ゴルフクラブのシャフト、テニスラケットのフレーム、スキー板、スノーボードなど)、アミューズメント部材(ジェットコースターなど)、ビル・住宅などの建築資材、製紙用ロール、電子部品(スマートフォン、タブレットなど)の筐体、発電装置(火力発電、水力発電、風力発電、原子力発電)の構造体、タンクローリーなどの構造体などとして、好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリフェニルメタンポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートを含有するポリイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含み、
- 前記ポリイソシアネート成分において、
- 前記ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基と、
- 前記脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基との総量に対する、
- 前記脂環族ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、
- 、
- 10～70モル%である
- ことを特徴とする、硬質ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリフェニルメタンポリイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有しており、
- 前記ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基の総量に対する、前記ジフェニルメタンジイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、30モル%以上80モル%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリフェニルメタンポリイソシアネート由来のイソシアネート基の総量に対する、前記ジフェニルメタンジイソシアネート由来のイソシアネート基の割合が、30モル%以上60モル%以下であることを特徴とする、請求項2に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリオール成分の、
- 平均官能基数が2以上であり、
- 平均水酸基価が400mg KOH/g以上である
- ことを特徴とする、請求項1に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリオール成分の平均官能基数が3以上であることを特徴とす

る、請求項4に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物。

[請求項6]

前記脂環族ポリイソシアネートが、

1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、

1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、

2, 5-ジ(イソシアナトメチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、

2, 6-ジ(イソシアナトメチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、および、

イソホロンジイソシアネート

からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物。

[請求項7]

請求項1に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物の硬化物を含むことを特徴とする、硬質ポリウレタン樹脂。

[請求項8]

請求項7に記載の硬質ポリウレタン樹脂からなることを特徴とする、成形品。

[請求項9]

繊維と、

前記繊維に含浸されている、請求項1に記載の硬質ポリウレタン樹脂組成物の硬化物と

からなることを特徴とする、繊維強化プラスチック。

[請求項10]

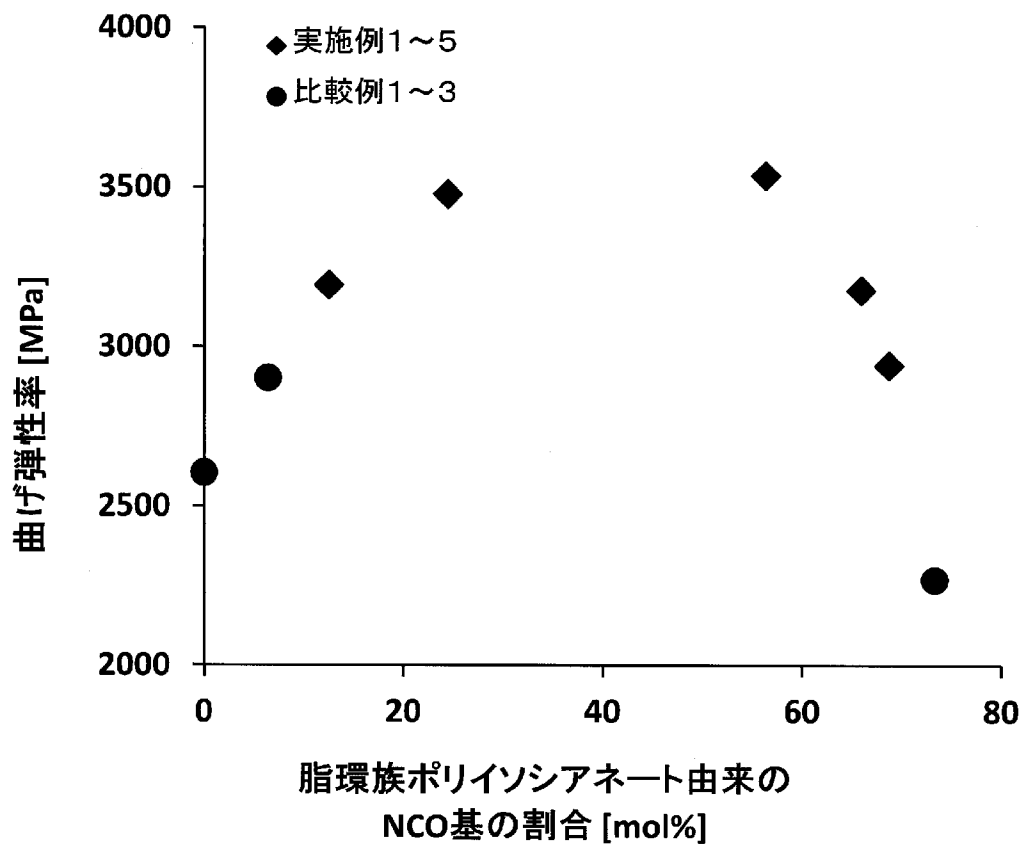
前記繊維が、炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維からなる群から選択される少なくとも1種以上からなることを特徴とする、請求項9に記載の繊維強化プラスチック。

[請求項11]

R T M法、H P - R T M法、および／または、R I M法により得られることを特徴とする、請求項9に記載の繊維強化プラスチック。

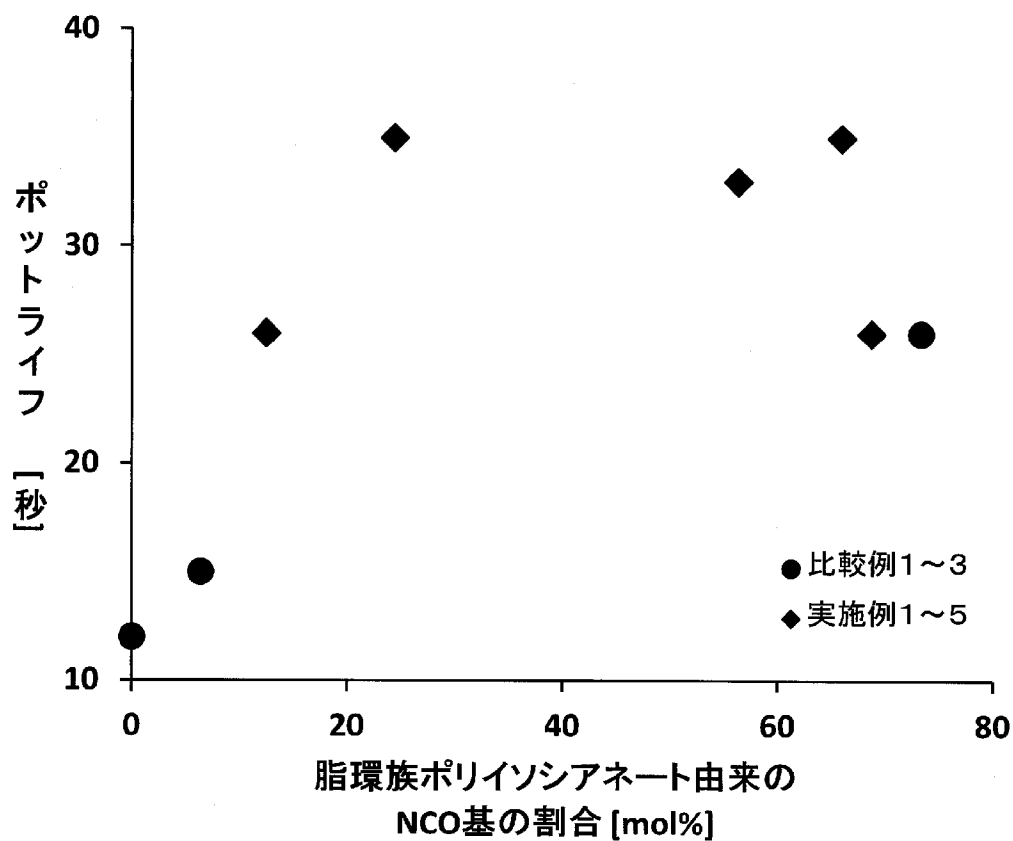
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/72(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, B29C70/16(2006.01)i, C08J5/04(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, C08J5/00-5/24

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	WO 2015/041552 A2 (WROCLAWSKIE CENTRUM BADAN EIT+ SP. Z O.O.), 26 March 2015 (26.03.2015), claims 1 to 12; description, page 4, line 29 to page 5, line 18; example 3 & PL 405383 A	1, 4-11 2, 3
A	US 2005/0176912 A1 (Junghwan Shin), 11 August 2005 (11.08.2005), claims 1 to 10; paragraph [0051] & JP 2005-517060 A & WO 2003/066703 A1 & CN 1628138 A	1-11

☒ 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
21 September 2016 (21.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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/JP2016/070968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015/0034157 A1 (Yasushi Yamada), 05 February 2015 (05.02.2015), claims 1 to 12; paragraph [0165], table 4 & JP 2013-224374 A & WO 2013/161972 A1 & CN 104245876 A	1-11
A	JP 64-69342 A (Ashland Oil, Inc.), 15 March 1989 (15.03.1989), claims 1 to 15 & US 4923756 A claims 1 to 8 & EP 304083 A2	1-11
A	JP 2013-224374 A (Henkel Japan Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), claims 1 to 5; paragraphs [0078], [0090] & US 2015/0034157 A1 claims 1 to 12; paragraph [0165] & WO 2013/161972 A1 & CN 104245876 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/72(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, B29C70/16(2006.01)i, C08J5/04(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, C08J 5/00-5/24

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	WO 2015/041552 A2 (WROCLAWSKIE CENTRUM BADAN EIT+ SP. Z O.O.) 2015.03.26, 請求の範囲 1-12, 明細書第4頁第29行-第5頁 第18行, 実施例3 & PL 405383 A	1, 4-11 2, 3
A	US 2005/0176912 A1 (Junghwan Shin) 2005.08.11, 請求の範囲 1-10, [0051] & JP 2005-517060 A & WO 2003/066703 A1 & CN 1628138 A	1-11

☑ 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

21.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

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	US 2015/0034157 A1 (Yasushi Yamada) 2015.02.05, 請求の範囲 1 - 1 2, [0 1 6 5] の表 4 & JP 2013-224374 A & WO 2013/161972 A1 & CN 104245876 A	1-11
A	JP 64-69342 A (アシユランド・オイル・インコーポレーテッド) 1989.03.15, 特許請求の範囲 1 - 1 5 & US 4923756 A, 請求の範囲 1 - 8 & EP 304083 A2	1-11
A	JP 2013-224374 A (ヘンケルジャパン株式会社) 2013.10.31, 請求項 1 - 5, [0 0 7 8], [0 0 9 0] & US 2015/0034157 A1, 請求の範囲 1 - 1 2, [0 1 6 5] & WO 2013/161972 A1 & CN 104245876 A	1-11