

(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6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/111043 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/78 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
B01D 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088416
- (22) 国際出願日: 2016年12月22日(22.12.2016)
- (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 2015-252102 2015年12月24日(24.12.2015) JP  
特願 2016-058205 2016年3月23日(23.03.2016) JP  
特願 2016-185222 2016年9月23日(23.09.2016) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 太田太(OOTA Futoshi); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP). 池本満成(IKEMOTO Mitsushige); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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: POLYURETHANE RESIN-FORMING COMPOSITION, MODULE MEMBRANE SEAL MATERIAL USING A HOLLOW-SHAPED OR FLAT MEMBRANE-SHAPED FIBER SEPARATION MEMBRANE USING SAID FORMING COMPOSITION, AND ALLOPHANATE GROUP-CONTAINING POLYISOCYANATE COMPOSITION DERIVED FROM MDI AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂形成性組成物、及び該形成性組成物を用いた中空状或いは平膜状繊維分離膜を用いたモジュール用膜シール材、並びにMDIから誘導されるアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物及びその製造方法

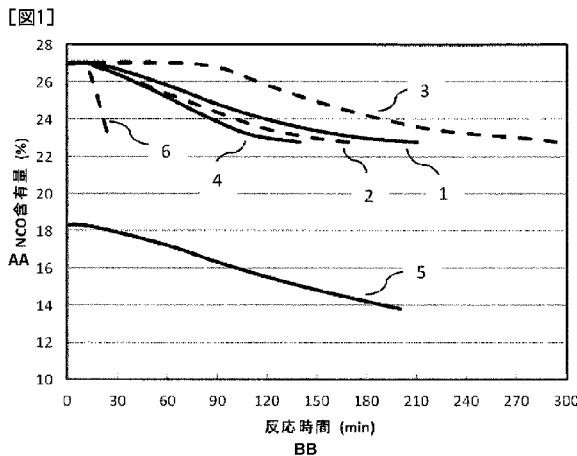


FIG. 1:  
AA NCO content (%)  
BB Reaction time (min)

(57) Abstract: [Problem] To provide a polyurethane resin-forming composition that is well-balanced between reactivity and low viscosity, is able to impart low-temperature storage stability, and fixes a hollow-shaped or flat membrane-shaped fiber separation membrane, and to provide an MDI prepolymer not containing a metal compound and having a high allophanate group content, and a production method in which a reaction can be easily controlled in the production thereof. [Solution] The problem is solved by using a polyurethane resin-forming composition containing a specific isocyanate group-containing compound in an isocyanate component, and by reacting an MDI in the presence of at least one selected from the group consisting of a carboxylic acid amide, a sulfonic acid amide, and an active methylene compound, without containing a metal catalyst, when the MDI is allophanatized with a tertiary amine catalyst.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/111043 A1



---

反応性、低粘度化のバランスが取れ、低温貯蔵安定性を付与することが可能な、中空状或いは平膜状繊維分離膜を固定するポリウレタン樹脂形成性組成物を提供すること、及び金属化合物を含まず、アロファネート基含有量の高いMDIプレポリマー及びその製造において容易に反応を制御できる製造方法を提供すること。 イソシアネート成分中に、特定のイソシアネート基含有化合物を含有するポリウレタン樹脂形成性組成物を用いること、また、3級アミン触媒でMDIをアロファネート化させる際金属触媒を含有せず、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、及び活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の存在下で反応させることにより解決できる。

## 明 細 書

発明の名称：

ポリウレタン樹脂形成性組成物、及び該形成性組成物を用いた中空状或いは平膜状繊維分離膜を用いたモジュール用膜シール材、並びにMDIから誘導されるアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂形成性組成物、及び該形成性組成物を用いた中空状或いは平膜状繊維分離膜を用いたモジュール用膜シール材、並びにジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIという）とアルコール成分から誘導されるアロファネート基を含有するポリイソシアネート組成物及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 中空系或いは平膜を分離膜としたモジュールは、水処理等の産業分野、血液処理等の医療分野など多岐にわたって用いられている。特に、浄水器、人工腎臓、人工肺等の用途にあっては、その需要が極めて増大している。一般に、中空状或いは平膜状繊維分離膜を用いたモジュールを収束した端部を接着固定する膜シール材として、常温での可撓性、接着性、及び耐薬品性に優れているポリウレタン樹脂を用いることが広く知られている。

[0003] このようなポリウレタン樹脂として、例えば、イソシアネート成分として、液状化ジフェニルメタンジイソシアネートとヒマシ油またはヒマシ油誘導体ポリオールとから得られたイソシアネート基末端プレポリマーをポリオールで硬化させて得られるポリウレタン樹脂が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] しかしながら、このような用途に用いられるポリウレタン樹脂に対して、特に、分離膜として中空状繊維分離膜を用いる場合においては、膜モジュールの生産性を向上させるために、イソシアネート基末端プレポリマーやポリ

オールの高粘度化の要求が高まっている。

[0005] さらに、従来の膜モジュール用膜シール材に用いられているポリウレタン樹脂では、反応性、低粘度化、低温貯蔵安定性のバランスをとることが難しいという問題があり、解決が望まれている。

[0006] また、MDIとアルコール成分から誘導されるアロファネート基を含有するポリイソシアネート基末端プレポリマーは、低粘度かつ低温時におけるMDIモノマーの析出が少なく、取り扱いが容易であることから接着剤やフォーム等の分野において有用であり、広く応用されている。

[0007] MDIとアルコール成分からアロファネート基を生成させる触媒としては、アセチルアセトン亜鉛や、亜鉛、鉛、錫、銅、コバルト等の金属カルボン酸塩、及びその水和物等が知られているが、いずれも金属化合物であり、医療や食品等の用途においては好ましくない。

[0008] イソシアネートとアルコール成分からアロファネート基を生成させる金属化合物を含まない触媒として、例えば、N, N, N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムヒドロキシド及びN, N, N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム-2-エチルヘキサノエート等の4級アンモニウム塩も知られているが（例えば、特許文献2参照）、これら4級アンモニウム塩は脂肪族や脂環族イソシアネートに対して有用であり、MDI等の芳香族イソシアネートに対しては反応が急激で不溶解性の結晶が析出しやすく、また、触媒が失活しやすく実用化は難しい。

[0009] イソシアネート基からイソシアヌレート基を生成させる触媒として、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のフェノール性水酸基含有の3級アミンが知られており（例えば特許文献3参照）、この触媒はアルコール成分が存在すればアロファネート基も生成させることができるが、イソシアヌレート基の生成量が多くポリオールとの相溶性が悪くなるため、接着剤やフォーム用のウレタン樹脂として使用できる範囲は限定的となる。

**先行技術文献**

## 特許文献

- [0010] 特許文献1：日本国特開昭53-98398号公報  
特許文献2：日本国特開2011-99119号公報  
特許文献3：日本国特開2004-250662号公報

## 発明の概要

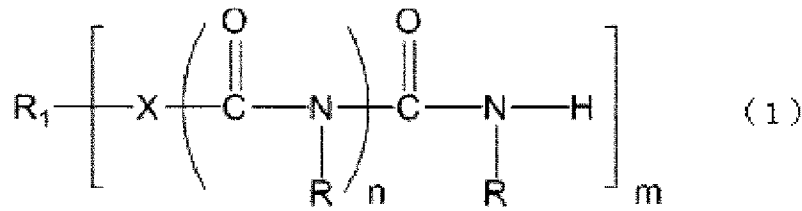
### 発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、前記した背景技術を鑑みてなされたものである。
- [0012] 本発明の第一の課題は、反応性、低粘度化のバランスが取れ、低温貯蔵安定性を付与することが可能な、中空状或いは平膜状繊維分離膜を固定するポリウレタン樹脂形成性組成物を提供することである。
- [0013] 本発明の第二の課題は、金属化合物を含まず、アロファネート基含有量の高いMDIプレポリマー及びその製造において容易に反応を制御できる製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

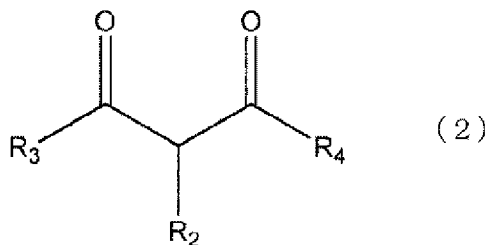
- [0014] 本発明者らは上記一連の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、イソシアネート成分(A)中に、下記一般式(1)で表されるイソシアネート基含有化合物(a1)(以下(a1)構造体とも言う)を含有するポリウレタン樹脂形成性組成物を用いることにより、上記第一の課題を解決できることを見出し、また、3級アミン触媒でMDIをアロファネート化させる際、金属触媒を含有せず、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、及び下記一般式(2)で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の存在下で反応させたアロファネート基を含有するポリイソシアネート組成物、及びその製造方法により第二の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0015]

[化1]



[0016] (式中 $R_1$ は、活性水素基含有化合物 (b1) の活性水素基以外の残基を表し、 $X$ は酸素あるいは硫黄原子を表す。 $R$ はイソシアネート基含有化合物 (a2) の未反応のイソシアネート基を含む残基を表し、 $m$ は1又は2の整数を表す。 $m$ が1の場合には $n$ は1～30の整数を表し、 $m$ が2の場合には $n$ は1～15の整数を表す)

[0017] [化2]



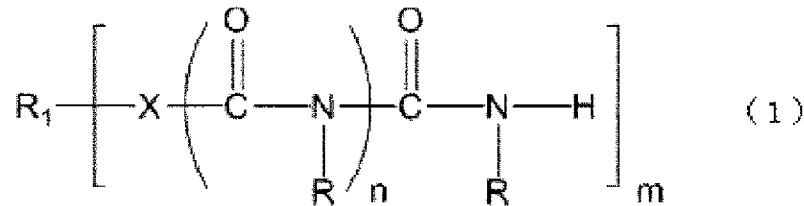
[0018] (式中 $R_2$ は、H、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基およびアリール基のいずれかから選択され、式中 $R_3$ および $R_4$ は各々独立してOH基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、オキシアルキル基、オキシアルケニル基、オキシシクロアルキル基、オキシアリールアルキル基およびオキシアリール基のいずれかから選択される)

[0019] すなわち、本発明は下記 (1) ～ (16) の実施形態を含むものである。

[0020] (1) イソシアネート成分 (A) と、ポリオール成分 (B) を含むポリウレタン樹脂形成性組成物であって、イソシアネート成分 (A) 中に、下記一般式 (1) で表されるイソシアネート基含有化合物 (a1) を含有するアロ

ファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[0021] [化3]



[0022] (式中 $R_1$ は、活性水素基含有化合物 (b 1) の活性水素基以外の残基を表し、 $X$ は酸素あるいは硫黄原子を表す。 $R$ はイソシアネート基含有化合物 (a 2) の未反応のイソシアネート基を含む残基を表し、 $m$ は1又は2の整数を表す。 $m$ が1の場合には $n$ は1～30の整数を表し、 $m$ が2の場合には $n$ は1～15の整数を表す)

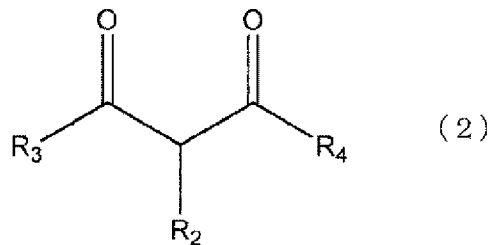
[0023] (2) イソシアネート成分 (A) が常温において液状であることを特徴とする上記 (1) に記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[0024] (3) イソシアネート成分 (A) 中の一般式 (1) で表わされるイソシアネート基含有化合物 (a 1) の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定において20～90ピークエリア%であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[0025] (4) イソシアネート基含有化合物 (a 1) が、ジフェニルメタンジイソシアネートとアルコールとの反応生成物であるアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物であって、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が80：20～100：0であり、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、及び式 (2) で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれ、少なくとも一種と、3級アミン触媒とをアロファネート化反応助剤として含み、且つ金属触媒を含有しないアロファネート基含有ポリイソシアネート組成

物であることを特徴とする、上記（１）乃至（３）のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[0026] [化4]



[0027] （式中 $R_2$ は、H、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリーールアルキル基およびアリーール基のいずれかから選択され、式中 $R_3$ および $R_4$ は各々独立してOH基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリーールアルキル基、アリーール基、オキシアルキル基、オキシアルケニル基、オキシシクロアルキル基、オキシアリーールアルキル基およびオキシアリーール基のいずれかから選択される）

[0028] （５）イソシアネート基含有化合物（a 2）が、イソシアネート基を２個以上有する芳香族イソシアネートであることを特徴とする上記（１）乃至（４）のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[0029] （６）イソシアネート基含有化合物（a 2）が、ジフェニルメタンジイソシアネートであることを特徴とする上記（１）乃至（５）のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[0030] （７）活性水素基含有化合物（b 1）が、炭素数が１～７０のモノオール又はジオールであることを特徴とする上記（１）乃至（６）のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[0031] （８）上記（１）乃至（７）のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物の膜モジュールのシール材としての使用。

[0032] （９）上記（１）乃至（７）のいずれかに記載のイソシアネート成分（A）とポリオール成分（B）とを反応させることを特徴とするアロファネート



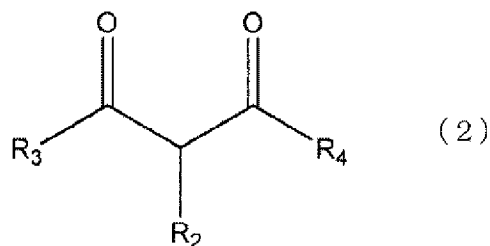
基含有ポリウレタン樹脂の製造方法。

[0033] (10) 上記(1)乃至(7)のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物の硬化物からなるシール材。

[0034] (11) 上記(10)に記載のシール材により封止されていることを特徴とする膜モジュール。

[0035] (12) ジフェニルメタンジイソシアネートとアルコールとの反応生成物であるアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物であって、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が80:20~100:0であり、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、及び一般式(2)で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、3級アミン触媒とをアロファネート化反応助剤として含み、且つ金属触媒を含有しないことを特徴とする、アロファネート基含有ポリイソシアネート組成物。

[0036] [化5]



[0037] (式中R<sub>2</sub>は、H、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基およびアリール基のいずれかから選択され、式中R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独立してOH基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、オキシアルキル基、オキシアルケニル基、オキシシクロアルキル基、オキシアリールアルキル基およびオキシアリール基のいずれかから選択される)

[0038] (13) (E) ジフェニルメタンジイソシアネートと

(F) 少なくとも1つのアルコール成分を

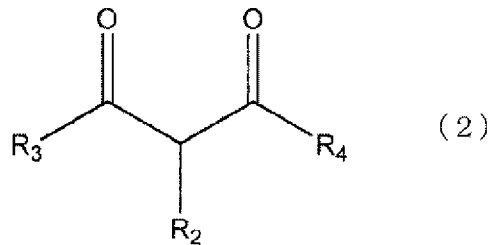
(G) カルボン酸アミド及びスルホン酸アミド及び式(2)で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の存在下

(H) 触媒として3級アミンでアロファネート化させ

(J) 触媒毒により反応を停止させることを特徴とする

アロファネート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0039] [化6]



[0040] (式中 $R_2$ は、H、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリーールアルキル基およびアリーール基のいずれかから選択され、式中 $R_3$ および $R_4$ は各々独立してOH基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリーールアルキル基、アリーール基、オキシアルキル基、オキシアルケニル基、オキシシクロアルキル基、オキシアリーールアルキル基およびオキシアリーール基のいずれかから選択される)

[0041] (14) (F) 触媒として3級アミンと4級アンモニウム塩を併用してアロファネート化することを特徴とする、上記(13)に記載のアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0042] (15) (F) 触媒として金属触媒を含有しないことを特徴とする、上記(13)又は(14)に記載のアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0043] (16) アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が80:20~100:0であることを特徴とする、上記(13)乃至(15)のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0044] なお、本発明における常温とは、 $-5^{\circ}\text{C}$ ~ $45^{\circ}\text{C}$ を意味する。

[0045] また、本発明においては、第一の課題を解決する手段を実施形態1といい、第二の課題を解決する手段を実施形態2という。

## 発明の効果

[0046] 第一の効果として、本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を使用することにより、特に、反応性、低粘度化、及び低温貯蔵安定性を改善することが可能となった。併せて、本発明によるポリウレタン樹脂形成性組成物は常温（例えば25℃）において液状である。この優れた効果は、所望されている中空繊維分離膜または平膜状分離膜を用いた医療用、工業用流体分離装置の結束材（即ち、膜モジュール用のシール材）として、極めて好適に使用することができる。

[0047] 第二の効果として、本発明によれば、金属化合物を含まず、濁りの原因となるイソシアヌレートが少ないアロファネート基を含有するポリイソシアネート組成物を得ることができ、第一の効果を得るために好適に用いることができる。また、当該アロファネート基を含有するポリイソシアネート組成物を得る際、容易に反応を制御できるため、産業上極めて有用である。

## 図面の簡単な説明

[0048] [図1]実施例、比較例における反応途中のNCO含有量の推移を示す図である。

[図2]実施例における反応途中のNCO含有量の推移を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0049] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0050] 本発明の第一の課題を解決するポリウレタン樹脂形成性組成物は、イソシアネート成分（A）、ポリオール成分（B）を含むものであり、該イソシアネート成分（A）として、イソシアネート基含有化合物（a2）と、活性水素基含有化合物（b1）とを触媒（C）の存在下で反応して得られる前記一般式（1）で表されるイソシアネート基含有化合物（a1）を含有することを特徴とする。

[0051] <イソシアネート成分（A）>

本発明においてイソシアネート成分（A）は、イソシアネート基含有化合物（a2）と、活性水素基含有化合物（b1）とを触媒（C）の存在下で反

応して得られる前記一般式(1)で表されるイソシアネート基含有化合物(a1)を含有するものである。

[0052] 本発明におけるイソシアネート基含有化合物(a2)は特に限定されず、1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物であれば、いずれも使用することが可能である。1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物としては、例えば、トルエンジイソシアネート、MDI、パラフェニレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,10-デカンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-1,3-および-1,4-フェニレンジイソシアネート、ペルヒドロ-2,4'-および-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂肪族系または脂環族系イソシアネート、あるいはこれら一連のイソシアネートの一部をイソシアヌレート変性、ビウレット変性、アロファネート変性、ウレトジオン変性、ウレトイミン変性、カルボジイミド変性、オキサゾリドン変性、アミド変性、イミド変性したもの等が挙げられ、これらは、単独または2種以上を併用することができる。

[0053] これらのうち、成型時の作業環境に優れ、シール材に要求される物性(例えば、硬度などの機械的強度)が良好な硬化樹脂を形成することができるなどの観点から、芳香族イソシアネートが好ましく、MDIがより好ましい。

[0054] 本発明においては、活性水素基含有化合物(b1)として、1分子中に1個以上の活性水素基を含有する化合物を使用することができる。作業性に優れ、得られる膜シール材に要求される物性として好適なものが得られ、且つ、膜シール材の生産性にも優れるなどの観点から、1価又は2価のものが好

ましい。3価以上の化合物は、得られるイソシアネート成分(A)の粘度が高くなるため好ましくない。また、活性水素基含有化合物(b1)の炭素数は1~70が好ましく、3~30が更に好ましい。

[0055] 1価又は2価の活性水素基を有する化合物(b1)としては、例えば脂肪族、芳香族、脂環族それぞれのアルコール、ジオール、チオール類等が挙げられる。

[0056] 脂肪族アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられる。

[0057] 脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、メチルプロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等が挙げられる。

[0058] 芳香族アルコールとしては、例えばベンジルアルコール、フェネチルアルコール、ヒドロキシベンジルアルコール、ヒドロキシフェネチルアルコール、メトキシフェニルメタノール等が挙げられる。

[0059] 芳香族ジオールとしては、1,4-ベンゼンジメタノール、2,3-ナフトレンジメタノール等が挙げられる。

[0060] 脂環族アルコールとしては、例えばシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

[0061] 脂環族ジオールとしては、例えば1,2-シクロペンタンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、3-メチル-1,2-シクロペンタンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、4,4'-ビスシクロヘキサノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

- [0062] チオール類としては、例えばメルカプトプロピオン酸トリデシル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトブチレート誘導体、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン等が挙げられる。
- [0063] これらのうち、得られる膜シール材に要求される物性としてより好適なものが得られるなどの観点から脂肪族アルコールや脂肪族ジオールが好ましく、2-プロパノール、2-エチルヘキサノール、トリデカノールが特に好ましい。
- [0064] イソシアネート成分(A)に存在するモノマーイソシアネート含有量は、GPC測定より得られるピークエリア%(以下PA%とも言う)から求めた。モノマーイソシアネート含有量は、測定対象試料中の10.0~70.0PA%が好ましく、20.0~60.0PA%がより好ましく、膜シール材の製造時に於いて成型加工性に優れるとの観点から30.0~50.0PA%の範囲で存在することが最も好ましい。
- [0065] イソシアネート成分(A)のイソシアネート基含有量は3~30質量%が好ましく、5~28質量%がより好ましく、膜シール材の製造時に於いて成形加工性に優れるとの観点から10~26質量%であることが最も好ましい。
- [0066] イソシアネート成分(A)中に含まれる前記一般式(1)で表わされる(a1)構造体は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いてその存在を確認した。
- (1) 測定装置：ECX400M(日本電子社製)
  - (2) 測定温度：23℃
  - (3) 試料濃度：0.1g/ml
  - (4) 溶剤：クロロホルム-d
  - (5) 評価方法：(a1)構造体由来のシグナル(120ppm、152ppm、156ppm)より(a1)構造体の存在を確認した。
- [0067] イソシアネート成分(A)中の(a1)構造体含有量は、GPC測定より得られるPA%から求め、測定対象試料中の20~90PA%が好ましく、

30～80PA%がさらに好ましく、50～70PA%が最も好ましい。

[0068] また、イソシアネート成分（A）の粘度は、低粘度で良好な成型性を得る観点から、25℃において250～1500mPa・sであることが好ましい。

[0069] <ポリオール成分（B）>

本発明においては、ポリオール成分（B）としては特に限定するものではないが、活性水素基を含有する化合物であれば、いずれも使用することができる。例えば、低分子ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリラクトン系ポリオール、ヒマシ油系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオールや、水酸基含有アミン系化合物などが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。これらの中でもヒマシ油系ポリオールが、耐薬品性、耐溶出物性に優れるため好ましい。

[0070] 低分子ポリオールとしては、例えば2価のもの、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-, 1, 3-または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、1, 6-ヘキサングリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、水添ビスフェノールAなど、また、3価以上のもの、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられる。低分子ポリオールの分子量は50～200が好ましい。

[0071] ポリエーテル系ポリオールとしては、上記低分子ポリオールのアルキレンオキシド（炭素数2～4個のアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加物、およびアルキレンオキシドの開環重合物が挙げられ、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、またはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合物であるチップドエーテルなどが挙げられる。ポリエーテル系ポリオールの分子量は20

0～7000が好ましい。なお、膜シール材の製造時において成型加工性に優れるとの観点から、分子量は500～5000であることがさらに好ましい。

[0072] ポリエステル系ポリオールとしては、ポリカルボン酸（脂肪族飽和もしくは不飽和ポリカルボン酸、例えばアゼライン酸、ドデカン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、リシノール酸、2量化リノール酸や、芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸）とポリオール（上記低分子ポリオールとポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも1種）との縮合重合により得られるポリオール等が挙げられる。ポリエステル系ポリオールの分子量は200～5000が好ましい。なお、膜シール材の製造時において成型加工性に優れるとの観点から、分子量は500～3000であることがより好ましい。

[0073] ポリラクトン系ポリオールとしては、グリコール類やトリオール類等の重合開始剤に、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン等と、 $\beta$ -メチル- $\sigma$ -バレロラクトン等からなる群より選ばれる少なくとも1種を有機金属化合物、金属キレート化合物、脂肪酸金属アシル化合物などの触媒の存在下で付加重合させたポリオールが挙げられる。ポリラクトン系ポリオールの分子量は200～5000が好ましい。なお、膜シール材の製造時において成型加工性に優れるとの観点から、分子量は500～3000であることがより好ましい。

[0074] ヒマシ油系ポリオールとしては、ヒマシ油脂肪酸とポリオール（上記低分子ポリオールとポリエーテルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも1種）との反応により得られる線状または分岐状ポリエステル、例えばヒマシ油脂肪酸のジグリセライド、モノグリセライド、ヒマシ油脂肪酸とトリメチロールアルカンとのモノ、ジ又はトリエステル、ヒマシ油脂肪酸とポリプロピレングリコールとのモノ、ジ、又はトリエステルなどが挙げられる。ヒマシ油系ポリオールの分子量は300～4000が好ましい。なお、膜シール材の製造時において成型加工性に優れるとの観点から、分子量は500～



3000であることがより好ましい。

[0075] ポリオレフィン系ポリオールとしては、例えばポリブタジエンもしくはブタジエンとスチレンあるいはアクリロニトリルとの共重合体の末端に水酸基を導入したポリブタジエン系ポリオール等が挙げられる。

[0076] その他、末端にカルボキシル基と水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有するポリエステルに、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加反応させて得られるポリエーテルエステル系ポリオール等が挙げられる。

[0077] 水酸基含有アミン系化合物としては、例えば、アミノ化合物のオキシアルキル化誘導体等として、アミノアルコール等を挙げることができる。

[0078] アミノアルコールとしては、例えば、エチレンジアミン等のアミノ化合物のプロピレンオキサイドもしくはエチレンオキサイド付加物である、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、N, N, N', N' -テトラキス [2-ヒドロキシエチル] エチレンジアミン等、モノ、ジおよびトリエタノールアミン、N-メチル-N, N' -ジエタノールアミン等を挙げることができる。この中でエチレンジアミン等のアミノ化合物のプロピレンオキサイドもしくはエチレンオキサイド付加物が好ましく、N, N, N', N' -テトラキス [2-ヒドロキシプロピル] エチレンジアミンがより好ましい。N, N, N', N' -テトラキス [2-ヒドロキシプロピル] エチレンジアミンを使用することにより、成形時の加工性向上、溶出物の低下等に効果を奏する。

[0079] また、該水酸基含有アミン系化合物を使用する場合の配合量は、ポリオール成分 (B) の100質量%に対して1~30質量%の範囲が好ましく、中でも5~25質量%の範囲が特に好ましい。ポリオール (B) 中の割合が1質量%未満だと、水酸基含有アミン系化合物の効果を得られず、30質量%を超えると反応性が高くなり過ぎ、作業性が悪くなり充填性が損なわれ、また、得られるシール材の硬度が高くなり過ぎるといった問題が生じる恐れがある。

## [0080] &lt;触媒 (C) &gt;

触媒 (C) としては、例えばイソシアネート基含有化合物 (a 2) と活性水素基含有化合物 (b 1) とのアロファネート化反応を促進し得るあらゆる既知の触媒を含包する。例えば、金属塩、4級アンモニウム塩、3級アミンである。

[0081] 金属塩としては、亜鉛アセチルアセトネート (ZnAcAc)、オクタン酸第一錫、オクタン酸亜鉛などの金属塩である。

[0082] 4級アンモニウム塩としては、N, N, N, N, -テトラメチルアンモニウム、N, N, N-トリメチル-N-オクチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムやN-(2-ヒドロキシエチル)-N, N, N-トリメチルアンモニウム、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N, N, N-トリメチルアンモニウムなどのヒドロキシアルキルトリアルキルアンモニウムとクロライド、ブロマイド、ヒドロキシド、フォーマート、カプロエート、ヘキサノエート、2-エチルヘキサノエート、モノアルキルカーボネートなどの対イオンを組み合わせた化合物である。

[0083] 3級アミンとしては、N, N, N-ベンジルジメチルアミン、N, N, N-ジベンジルメチルアミン、N, N, N-シクロヘキシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N, N, N-トリベンジルアミン、N, N, N-トリプロピルアミン、N, N, N-トリブチルアミン、N, N, N-トリペンチルアミンまたはN, N, N-トリヘキシルアミンなどのトリアルキルアミンやN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエレントリアミンなどのポリメチルポリアルキレンポリアミンおよび2-(N, N-ジメチルアミノ)エタノール、3-(N, N-ジメチルアミノ)プロパノール、2-(N, N-ジメチルアミノ)-1-メチルプロパノール、{2-(N, N-ジメチルアミノ)エトキシ}エタノール、{2-(N, N-ジエチルアミノ)エトキシ}エタノールなどの3級アミノアルコール等が挙げられる。

[0084] 触媒 (C) は、イソシアネート成分 (A) の質量に対し1~100ppm

が好ましく、10～50 ppmがより好ましい。1 ppm未満では反応が進まない恐れがあり、100 ppmを超えると反応が速く制御が困難となる恐れがある。

[0085] <停止剤 (D)>

本発明においては、アロファネート化反応の停止剤として停止剤 (D) を用いる。停止剤 (D) としては、触媒 (C) を失活させるあらゆる既知のものを含包する。例えば、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸などのリン酸酸性を示す化合物、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸のモノアルキル或いはジアルキルエステル、モノクロロ酢酸などのハロゲン化酢酸、塩化ベンゾイル、塩酸、硫酸、硫酸エステル、イオン交換樹脂、キレート剤等が挙げられる。停止剤 (D) は触媒 (C) のモル数に対し、当量以上加えることが好ましく、1.0～1.5倍モル量添加することが好ましい。

[0086] 本発明の第二の課題を解決するアロファネート基を含有するポリイソシアネート組成物は、MDIとアルコールとの反応生成物であって、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が80：20～100：0であり、且つ金属触媒を含有しないことを特徴とする、アロファネート基含有ポリイソシアネート組成物である。

[0087] アロファネート化触媒として (H) 3級アミン触媒を使用した場合、その反応は急激であるため制御が困難であり、また、目的とする反応率で反応を停止できたとしてもイソシアヌレートの生成量が多いため、プレポリマーが濁りやすい。

[0088] そこで、(G) カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及び前記式 (2) で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の存在下で反応を行うことが有用となる。

[0089] (G) カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及び式 (2) で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の存在下 (H) 3級アミン触媒で反応させることにより、反応が緩やかに進行し、かつ、アロフ

シアネート化が選択的に進行するため、イソシアヌレート基含有量の少ないプレポリマーが得られ、その反応制御も容易となる。

[0090] 本発明において用いられる(E)MDI(以後「E成分」とも言う)には、一般に入手できるいずれのMDIモノマーも使用できる。そのMDIモノマーのアイソマーは通常2, 2'-MDIが0~5重量%、2, 4'-MDIが0~95重量%、4, 4'-MDIが5~100重量%である。

[0091] より低粘度のプレポリマーを得るためには、本発明において用いられるE成分は、前述のMDIモノマーが好ましいが、ある程度の高粘度化も許容されるならポリメリックMDIである、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートも使用できる。

[0092] その場合のポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートの含有量は、使用するイソシアネート成分中0~50重量%が好ましい。50重量%を超えると粘度が高くなりすぎ、不溶解物も生成しやすくなる。

[0093] 本発明において用いられる(F)少なくとも1つのアルコール成分(以後「F成分」とも言う)には、数平均官能基数1~2個の水酸基を含有する化合物、即ちモノオール又はジオールが使用できるが、フェノール性水酸基を含有する化合物はイソシアヌレート基の生成割合が高くなることで、粘度が高くなるため好ましくない。また、トリオール以上のポリオールも粘度が高くなるため好ましくない。

[0094] 本発明において用いられる、F成分の好ましいモノオールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、1-及び2-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキサノール、2, 2, 4-トリメチル-1-ペンタノール、1-ノナノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、1-ペンタデカノール、1-ヘキサデカノール、1-ヘプ

タデカノール、1-オクタデカノール、1-ノナデカノール、1-エイコサノール、1-ヘキサコサノール、1-ヘプタトリコンタノール、1-オレイルアルコール、2-オクチルドデカノール等の脂肪族モノアルコール、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0095] また、これら脂肪族アルコールに加え、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール等のフェノール性水酸基を含有する化合物を開始剤としたオキシアルキレン付加物であるポリアルキレングリコールモノアルキル／アリアルエーテル及びこれらの混合物等が挙げられる。また、ポリアルキレングリコールのモノカルボン酸エステル及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0096] 本発明において用いられる、F成分の好ましいジオールとしては、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2'-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール等の脂肪族グリコールやこれらグリコールを開始剤としたオキシアルキレン付加物であるポリアルキレングリコール及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0097] 本発明において用いられる(G)カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及び前記式(2)で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種(以後「G成分」とも言う)のカルボン酸アミドとしては、例えばホルムアミド、アセトアミド、プロピオン酸アミド、ブタン酸アミド、イソブタン酸アミド、ヘキサン酸アミド、オクタン酸アミド、2-エチルヘキサン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミド、2-フェニルアセトアミド、4-メチルベンズアミド、2-アミノベンズアミド、3-アミノベンズアミド、4-アミノベンズアミド及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0098] 本発明において用いられるG成分のスルホン酸アミドとしては、例えばメ

チルスルホンアミド、ブチルスルホンアミド、*t*-ブチルスルホンアミド、フェニルスルホンアミド、ベンジルスルホンアミド、*o*-トルイルスルホンアミド、*p*-トルイルスルホンアミド、3-アミノフェニルスルホンアミド、4-アミノフェニルスルホンアミド及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0099] 本発明において用いられるG成分の活性メチレン化合物としては、例えばアセチルアセトン、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、6-メチル-2,4-ヘプタンジオン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-オキソペンタン酸メチル、マロン酸、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0100] 本発明において用いられる(H)3級アミン(以後「H成分」とも言う)としては、例えばトリアルキルアミン、ポリメチルポリアルキレンポリアミン、3級アミノアルコール等が使用できる。

[0101] トリアルキルアミンとしては、例えばN,N,N-ベンジルジメチルアミン、N,N,N-ジベンジルメチルアミン、N,N,N-シクロヘキシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N,N,N-トリベンジルアミン、N,N,N-トリプロピルアミン、N,N,N-トリブチルアミン、N,N,N-トリペンチルアミン又はN,N,N-トリヘキシルアミン等が挙げられる。

[0102] ポリメチルポリアルキレンポリアミンとしては、例えばN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

[0103] 3級アミノアルコールとしては、例えば2-(ジメチルアミノ)エタノール、3-(ジメチルアミノ)プロパノール、2-(ジメチルアミノ)-1-メチルプロパノール、2-{2-(ジメチルアミノ)エトキシ}エタノール、2-{2-(ジエチルアミノ)エトキシ}エタノール、2-[2-(ジメチルアミノ)エチル]メチルアミノ]エタノール等が挙げられる。

[0104] これらのうち3級アミノアルコールは反応中の揮発や、最終的な樹脂にな

った際に、それ自体の溶出が少ないことから特に好ましい。

[0105] H成分のみで反応させた場合、反応が開始されるまでの時間（以後「誘導期間」とも言う）が長くなる場合は、4級アンモニウム塩の併用が有効である。4級アンモニウム塩は添加後数分で反応が開始されるため、製造時間の短縮に有用である。

[0106] このH成分に併用する4級アンモニウム塩としては、例えばテトラアルキルアンモニウムや、ヒドロキシアルキルトリアルキルアンモニウムと対イオンを組み合わせた化合物等が使用できる。

[0107] テトラアルキルアンモニウムとしては、例えばN, N, N, N, -テトラメチルアンモニウム、N, N, N-トリメチル-N-オクチルアンモニウム等が挙げられる。

[0108] ヒドロキシアルキルトリアルキルアンモニウムとしては、例えばN-(2-ヒドロキシエチル)-N, N, N-トリメチルアンモニウム、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N, N, N-トリメチルアンモニウム等が挙げられる。

[0109] 上記アンモニウムと組み合わせる対イオンとしては、例えばクロライド、ブロマイド、ヒドロキシド、フォーマート、カプロエート、ヘキサノエート、2-エチルヘキサノエート、モノアルキルカーボネート等が挙げられる。

[0110] これらの中で、テトラアルキルアンモニウムとしてはいずれも好適であるが、組み合わせる対イオンとしては、MDIとの相溶性の観点からカルボキシレートやモノアルキルカーボネートが好ましい。

[0111] なお、3級アミンを使用せず、4級アンモニウム塩だけではG成分で反応を制御できず、反応途中で失活するため有効ではない。

[0112] 本発明において用いられるG成分は、E成分とF成分によるウレタン化反応の直前からアロファネート化反応の開始直後までの間のいずれにでも添加することができるが、G成分添加後、間においてH成分を添加すると、その効果が発揮できなくなるため、ウレタン化反応の直前からウレタン化反応完了後までの間においてH成分添加の直前からアロファネート化が開始される

までの間にG成分を添加するか、又はG成分とH成分を同時に添加することが好ましい。

[0113] 本発明におけるH成分の添加量は、一般的にはE成分とF成分の総量に対し、0.1～100ppmが好ましく、その触媒活性にもよるが、1～50ppmが特に好ましい。0.1ppm未満では反応が進まない恐れがあり、100ppmを超えて添加すると反応が速く制御が困難となる恐れがある。

[0114] また、本発明において用いられるG成分の添加量は、H成分の0.1～50倍モル程度が好ましく、0.1倍モル未満では反応が急激となり制御ができず、50倍モルを超えて添加すると反応がほとんど進まなくなる恐れがある。

[0115] E成分とF成分を、G成分及びH成分でアロファネート化を行う温度は、より高温であるほどアロファネート基の生成割合が高く低粘度になりやすいが、ウレトジオン化、カルボジイミド化等の副反応が起こりやすくなり、低温での反応ではイソシアヌレート基の生成量が多くなり粘度が高くなるため、その反応温度は20℃以上200℃以下が好ましく、イソシアヌレート基の生成割合を20モル%以下に抑え、より低粘度とするためには、60℃以上160℃以下が好ましい。

[0116] 本発明において使用される(J)触媒毒(以後「J成分」とも言う)としては、酸性物質が適当であり、例えば無水塩化水素、硫酸、燐酸、モノアルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、モノ又はジアルキル燐酸エステル、塩化ベンゾイルやルイス酸も含まれる。その添加量は触媒であるH成分の3級アミン又は4級アンモニウム塩のモル数に対し当量以上加えることが好ましく、1.0～1.5倍モル当量加えることが好ましい。

## 実施例

[0117] 以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの例によって何ら限定して解釈されるものではない。なお、以下において「%」は特に断りのない限り「重量%」を意味する。



## [0118] [実施形態1]

以下の成分を実施例および比較例で使用した。

## &lt;イソシアネート (a 1 1) &gt;

4, 4' -MDI、商品名「ミリオネートMT (東ソー社製)」、イソシアネート基含有量=33.6 (質量%)

## &lt;イソシアネート (a 1 2) &gt;

2, 4' -MDIおよび4, 4' -MDIの混合物、商品名「ミリオネートNM (東ソー社製)」、イソシアネート基含有量=33.6 (質量%)

## &lt;イソシアネート (a 1 3) &gt;

4, 4' -MDIのカルボジイミド変性体、商品名「コロネートMX (東ソー社製)」、イソシアネート基含有量=29.1 (質量%)

## &lt;イソシアネート (a 1 4) &gt;

4, 4' -MDIのカルボジイミド変性体、商品名「ミリオネートMTLC (東ソー社製)」、イソシアネート基含有量=28.6 (質量%)

## &lt;ポリオール (b 1 1) &gt;

2-エチルヘキサノール、官能基数=1.0、分子量=130

## &lt;ポリオール (b 1 2) &gt;

イソトリデカノール、官能基数=1.0、分子量=200、水酸基価=275 (mg KOH/g)

## &lt;ポリオール (b 1 3) &gt;

ヒマシ油、商品名「ヒマシ油LAV (伊藤製油社製)」、平均官能基数=2.7、水酸基価=160 (mg KOH/g)、数平均分子量: 1000

## &lt;ポリオール (b 1 4) &gt;

ポリプロピレングリコール、平均官能基数=2、水酸基価=110 (mg KOH/g)、数平均分子量: 1000

## &lt;ポリオール (b 1 5) &gt;

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、官能基数=4.0、水酸基価=760 (mg KOH/g)

<触媒 (C) >

アセチルアセトン亜鉛

<停止剤 (D) >

2-エチルヘキシルホスフェート (モノエステル : ジエステル = 1 : 1 モル)

[0119] [製造例 1 : イソシアネート成分 (A-1) の製造]

温度計、攪拌機、窒素シール管、冷却管を備えた 2 L サイズの 4 つ口フラスコの内部を窒素置換した。このフラスコにイソシアネート (a 1 1) を 871.9 g 仕込み、昇温および攪拌を開始した。温度が 70°C に達したところで、ポリオール (b 1 1) を 128.1 g 添加し、窒素雰囲気下、90°C で 1 時間にわたり攪拌混合することによって反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。これに触媒 (C) を添加し、90°C に加熱し、内液をサンプリングし NCO 含有量を測定しながら反応を追い、NCO 含有量 21.0% 到達予測時点で停止剤 (D) を所定量加え反応を停止し、イソシアネート成分 (A-1) を得た。イソシアネート成分 (A-1) は淡黄色透明であり、25°C における粘度は 550 mPa・s であった。

[0120] [製造例 2~4、13、14 : イソシアネート成分 (A-2) ~ (A-4)、(A-13)、(A-14) の製造]

原料の組成を表 1 に記載の組成としたこと以外は製造例 1 と同様にして表 1 に示すイソシアネート成分 (A-2) ~ (A-4)、(A-13)、(A-14) を得た。

[0121] [製造例 5 : イソシアネート成分 (A-5) の製造]

温度計、攪拌機、窒素シール管、冷却管を備えた 2 L サイズの 4 つ口フラスコの内部を窒素置換した。このフラスコに、イソシアネート (a 1 1) を 724.2 g 仕込み、昇温および攪拌を開始した。温度が 50°C に達したところで、ポリオール (b 1 3) を 275.8 g 添加し、窒素雰囲気下、70°C で 5 時間にわたり攪拌混合することによって反応させて、イソシアネート基末端プレポリマー (A-5) を得た。イソシアネート成分 (A-5) は淡

黄色透明であり、NCO含有量は21.0%、25℃における粘度は480 mPa・sであった。

[0122] [製造例6～12：イソシアネート成分(A-6)～(A-12)の製造]

原料の組成を表2に記載の組成としたこと以外は製造例5と同様にして表2に示すイソシアネート成分(A-6)～(A-12)を得た。

[0123] [調製例1：ポリオール成分(B-1)の調製]

ポリオール(b13)80質量部、ポリオール(b15)20質量部を混合し、ポリオール成分(B-1)を調製した。

[0124] <実施例1～4、比較例1～6>

イソシアネート成分として「A-1」～「A-4」、「A-6」、「A-8」～「A-12」、「A-13」、「A-14」、ポリオール成分として「B-1」を、表3、4の組み合わせで、イソシアネート基/活性水素基=1.00(当量比)になるように混合して、ポリウレタン樹脂形成性組成物を得た。なお、「A-5」、「A-7」については、低温貯蔵安定性が悪く濁りや固形物が発生したため、「B-1」と混合した組成物としなかった。

[0125] <粘度測定>

上記(A-1)～(A-14)の液温25℃における粘度は、B型回転粘度計を用いて測定した。

[0126] <モノマーMDI含有量および(a1)構造体含有量測定>

上記(A-1)～(A-14)において、モノマーMDIの含有量(PA%)および(a1)構造体含有量(PA%)は、GPC測定により、下記の条件および方法により求めた。

[0127] [測定条件]

測定装置：「HLC-8120(商品名)」(東ソー社製)

カラム：充填剤として、TSKgel G3000HXL、TSKgel G2000HXL、TSKgel G1000HXL(いずれも商品名、東ソー社製)の3種をそれぞれ充填したカラムを直列に接続して、カラム温度

40℃にて測定。

検出器：RI（屈折率）計

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）（流量：1ml/min、40℃）

検量線：以下のグレードのポリスチレン（TSK standard POLYSTYRENE）を用いて、検量線を得た。F-2（ $1.81 \times 10^4$ ）F-1（ $1.02 \times 10^4$ ）A-5000（ $5.97 \times 10^3$ ）A-2500（ $2.63 \times 10^3$ ）A-500（ $M_w = 6.82 \times 10^2$ 、 $5.78 \times 10^2$ 、 $4.74 \times 10^2$ 、 $3.70 \times 10^2$ 、 $2.66 \times 10^2$ ）トルエン（ $M_w = 92$ ）

サンプル：サンプル0.05gのTHF10ml溶液。

[0128] 〔測定方法〕

始めにポリスチレンを標準物質として、屈折率差により検出して得られたチャートから、検量線を得た。次に各サンプルについて、同じ検量線に基づき屈折率差により検出して得られたチャートから、モノマーMDIを示すピークトップ分子量（数平均分子量）230付近のピークのPA%、および（a1）構造体を示すピークトップ分子量（数平均分子量）3800、3360、2600、2000、1260、700付近のPA%を求めた。

[0129] <低温貯蔵安定性>

上記（A-1）～（A-14）を0℃環境下、3ヶ月放置しサンプルの外観を確認した。淡黄色透明のものを「○」、濁り又は固形物の発生が見られるものを「×」とした。

[0130] <硬化物の硬度の評価>

表3、4に示す組み合わせによるポリウレタン樹脂形成性組成物について、各々、減圧脱泡（10～20kPaで3分間）した後、ステンレス製金型（100mm×100mm×8mm）に流し込んだ。これを45℃で2日間静置キュアした後に脱型し、硬化物を得た。得られた硬化物について、25℃におけるショアD硬度を測定した。結果を表3、4に示す。なお、硬度の測定はJIS K 7312に準じて行った。

## [0131] &lt;混合初期粘度の評価&gt;

表3、4に示す組み合わせによるポリウレタン樹脂形成性組成物について、各々、液温25℃、イソシアネート基/活性水素基=1.00(当量比)になるように主剤と硬化剤を均一混合して、ポリウレタン樹脂形成性組成物を得た段階における粘度を測定した。結果を表3、4に示す。

## [0132] &lt;反応性の評価&gt;

表3、4に示す組み合わせによるポリウレタン樹脂形成性組成物について、各々、液温25℃、イソシアネート基/活性水素基=1.00(当量比)になるように主剤と硬化剤を均一混合(主剤と硬化剤との合計=100g)した後、25℃雰囲気下で、回転粘度計(B型、4号ローター)を用いて粘度上昇を追跡し、主剤と硬化剤との混合を開始した時点から、組成物の粘度が50000mPa・sに到達するまでの時間をポットライフとし、反応性を評価した。結果を表3、4に示す。ポットライフは、成型性を考慮し、2.5分以上7分未満であれば良好とした。

## [0133]

[表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例13	製造例14
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-13	A-14
イソシアネートa11	871.9	833.7			892.5	857.0
イソシアネートa12			871.9	833.7		
イソシアネートa13						
ポリオールb11	128.1		128.1		107.5	143.0
ポリオールb12		166.3		166.3		
ポリオールb13						
ポリオールb14						
外観	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明
粘度(mPa・s @ 25℃)	550	450	560	460	300	1200
NCO含量(%)	21	21	21	21	23	19.5
モノマーMDI含量(PA%)	43	41	43	41	53	39
(a1)構造体量(PA%)	57	59	57	59	47	61
低温貯蔵安定性(0℃、3ヶ月)	○	○	○	○	○	○

[0134]

[表2]

	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
イソシアネートa11	724.2		371.3	700.1	647.3		208.3	604.5
イソシアネートa12		724.2				647.3		
イソシアネートa13			396.0				529.7	
ポリオールb11								
ポリオールb12								
ポリオールb13	275.8	275.8	232.7		352.7	352.7	262.0	395.5
ポリオールb14				299.9				
外観	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明
粘度 (mPa · s @ 25 °C)	480	490	630	260	790	800	1370	920
NCO含量 (%)	21	21	21	21	17.5	17.5	19	17
モノマーMDI含量 (PA%)	54	54	49	56	42	42	43	42
(a1)構造体量 (PA%)	0	0	0	0	0	0	0	0
低温貯蔵安定性 (0 °C、3ヶ月)	×	○	×	○	○	○	○	○

[0135] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
主剤(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-13	A-14
硬化剤(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
NCO/OH(モル比)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(a1)構造体量(PA%)	29	30	29	30	23	32
硬度10秒値(ショアD)	65	57	65	57	62	66
混合初期粘度(mPa·s)	800	720	810	730	500	890
ポットライフ(min)	6	6	6	6.5	5.5	6.5

[0136] [表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
主剤(A)	A-6	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
硬化剤(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
NCO/OH(モル比)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(a1)構造体量(PA%)	0	0	0	0	0	0
硬度10秒値(ショアD)	60	53	56	56	77	46
混合初期粘度(mPa·s)	750	550	940	950	1260	1020
ポットライフ(min)	9	9	8	10	7	10.5

[0137] 上記表1、2に示す、製造例1~4、13、14に係るイソシアネート成分(A-1)~(A-4)、(A-13)、(A-14)は、低粘度でありかつ低温貯蔵安定性に優れる。これに対し、製造例5および製造例7に係るイソシアネート成分(A-5)及び(A-7)は、低粘度であるものの、低温貯蔵安定性に劣っている。また、製造例9~12に係るイソシアネート成分(A-9)~(A-12)は、低温貯蔵安定性は優れるものの、粘度が高い。

[0138] 上記表3、4に示すように、実施例1~6に係るポリウレタン樹脂形成性組成物は、何れも混合初期粘度が低く、ポットライフが短いことから成型性のバランスがとれている。これに対し比較例1および比較例2に係るポリウレタン樹脂形成性組成物は、混合初期粘度が低いものの、ポットライフが長いため、膜モジュールの成形に時間がかかる。また、比較例3~6に係るポリウレタン樹脂形成性組成物は、何れも混合粘度が高いため、膜モジュール成型時の充填性に劣り、充填不良を起こすことが懸念される。

[0139] [実施形態2]



以下の成分を実施例及び比較例で使用した。

- [0140] イソE 1 ; ミリオネートNM (東ソー社製、アイソマー55.0%)  
イソE 2 ; ミリオネートMT (東ソー社製、アイソマー1.0%)  
ポリF 1 ; 2-ブタノール (東京化成製)  
ポリF 2 ; 2-オクチルドデカノール (花王社製 商品名カルコール20  
OGD)  
ポリF 3 ; トリデカノール (KHネオケム社製)  
アミドG 1 ; 3-アミノフェニルスルホンアミド (東京化成製)  
アミドG 2 ; 2-アミノベンズアミド (東京化成製)  
メチレンG 3 ; アセチルアセトン (東京化成製)  
メチレンG 4 ; マロン酸ジエチル (東京化成製)  
触媒H 1 ; 2- [ {2- (ジメチルアミノ) エチル} メチルアミノ] エタ  
ノール (東ソー社製 商品名TOYOCAT RX5)  
触媒H 2 ; 2- {2- (ジメチルアミノ) エトキシ} エタノール (東ソー  
社製 商品名TOYOCAT RX3)  
触媒H 3 ; トリメチルオクチルアンモニウム蟻酸塩  
触媒毒J ; 塩化ベンゾイル (東京化成製)

- [0141] アロファネート基及びイソシアヌレート基の定量は<sup>13</sup>C-NMRを用いて  
行った。

- |             |   |
|-------------|---|
| (1) 測定装置    | : ECX400M (日本電子社製)                              |
| (2) 測定温度    | : 23℃   |
| (3) 試料濃度    | : 0.1g / 1mL                                    |
| (4) 溶剤      | : クロロホルム-d                                      |
| (5) カップリング  | : なし  |
| (6) パルス待ち時間 | : 2秒  |
| (7) 積算回数    | : 8000回   |
| (8) 評価方法    | : 下記に示す各官能基のカルボニルのシグナルの<br>面積比から、各官能基のモル比を算出した。 |

- ・アロファネート基 ; 151 ppm, 156 ppm
- ・イソシアヌレート基 ; 149 ppm

[0142] 実施例及び比較例において所定量とは表5記載の各組成量をいう。

[0143] 実施例7

1リットル容の四口フラスコにイソE1を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら50℃に温調した。次いで攪拌しながらポリF1を所定量加え、ウレタン化反応の発熱が収まった後に110℃まで昇温した。内温が110℃で安定したところで、ポリF1で1%に希釈したアミドG1を所定量添加、次いで直ちにポリB1で1%に希釈した触媒H1を所定量添加した。触媒H1添加約20分後に液温の上昇が確認でき、その後内液をサンプリングしNCO含有量を測定しながら反応を追い、NCO含有量が22.8%になると予測される時点で触媒毒Jを所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは常温において淡黄色透明液体で、イソシアヌレート基の量が少なく、本発明の目的であるプレポリマーが得られた。その性状及び各官能基のモル比を表5に、反応途中のNCO含有量の推移を図1に示す。安定した反応性を示し、反応の制御は容易であった。

[0144] 実施例8

1リットル容の四口フラスコにイソE2を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら50℃に温調した。次いで攪拌しながらポリF1を所定量加え、ウレタン化反応の発熱が収まった後に110℃まで昇温した。内温が110℃で安定したところで、ポリF1で1%に希釈した触媒H1を所定量添加した。触媒H1添加約15分後に液温の上昇が確認できた時点で、ポリF1で1%に希釈したアミドG1を所定量添加した。内液をサンプリングしNCO含有量を測定しながら反応を追い、NCO含有量が22.8%になると予測される時点で触媒毒Jを所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは常温において淡黄色透明液体で、イソシアヌレート基の量が少なく、本発明の目的であるプレポリマー(P-1)が得られた。その性状及び各官能基のモル比を表5に、反応途中のNCO含有量の推移を図1に示す。安定した

反応性を示し、反応の制御は容易であった。

[0145] 実施例 9

1 リットル容の四口フラスコにイソ E 1 を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら 50℃ に温調した。次いで攪拌しながらポリ F 1 を所定量加え、ウレタン化反応の発熱が収まった後に 110℃ まで昇温した。内温が 110℃ で安定したところで、ポリ F 1 で 1% に希釈したアミド G 1 を所定量添加、次いで直ちにポリ F 1 で 1% に希釈した触媒 H 2 を所定量添加した。触媒 H 2 添加約 80 分後に液温の上昇が確認でき、その後内液をサンプリングし NCO 含有量を測定しながら反応を追い、NCO 含有量が 22.8% になると予測される時点で触媒毒 J を所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは常温において淡黄色透明液体で、イソシアヌレート基の量が少なく、本発明の目的であるプレポリマーが得られた。その性状及び各官能基のモル比を表 5 に、反応途中の NCO 含有量の推移を図 1 に示す。安定した反応性を示し、反応の制御は容易であった。

[0146] 実施例 10

1 リットル容の四口フラスコにイソ E 1 を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら 70℃ に温調した。次いで攪拌しながらポリ F 1 を所定量加え、次いで直ちにポリ F 1 で 1% に希釈した触媒 H 3 を所定量添加した。次いでポリ F 1 で 1% に希釈したアミド G 1 を所定量添加、次いで直ちにポリ F 1 で 1% に希釈した触媒 H 2 を所定量添加し、110℃ に温調した。触媒 H 3 添加約 15 分後に液温の上昇が確認でき、その後内液をサンプリングし NCO 含有量を測定しながら反応を追い、NCO 含有量が 22.8% になると予測される時点で触媒毒 J を所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは常温において淡黄色透明液体で、イソシアヌレート基の量が少なく、本発明の目的であるプレポリマーが得られた。その性状及び各官能基のモル比を表 5 に、反応途中の NCO 含有量の推移を図 1 に示す。安定した反応性を示し、反応の制御は容易であった。

[0147] 実施例 11

1 リットル容の四口フラスコにイソE 2 を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら5 0℃に温調した。次いで攪拌しながらポリF 2 を所定量加え、ウレタン化反応の発熱が収まった後に1 1 0℃まで昇温した。内温が1 1 0℃で安定したところで、ポリF 2 で1%に希釈した触媒H 1 を所定量添加した。触媒H 1 添加約1 5分後に液温の上昇が確認できた時点で、ポリF 2 で1%に希釈したアミドG 2 を所定量添加した。内液をサンプリングしNCO含有量を測定しながら反応を追い、NCO含有量が1 3. 8%になると予測される時点で触媒毒J を所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは2 5℃において淡黄色透明液体で、イソシアヌレート基の量が少なく、本発明の目的であるプレポリマー（P-2）が得られた。その性状及び各官能基のモル比を表5に、反応途中のNCO含有量の推移を図1に示す。安定した反応性を示し、反応の制御は容易であった。

[0148] 実施例1 2

1 リットル容の四口フラスコにイソE 2 を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら5 0℃に温調した。次いで攪拌しながらポリF 3 を所定量加え、ウレタン化反応の発熱が収まった後に1 1 0℃まで昇温した。内温が1 1 0℃で安定したところで、ポリF 3 で1%に希釈したメチレンE 3 を所定量添加、次いで直ちにポリF 3 で1%に希釈した触媒H 1 を所定量添加した。触媒H 1 添加約2 0分後に液温の上昇が確認でき、その後内液をサンプリングしNCO含有量を測定しながら反応を追い、NCO含有量が1 6. 1%になると予測される時点で触媒毒J を所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは常温において淡黄色透明液体で、イソシアヌレート基の量が少なく、本発明の目的であるプレポリマー（P-3）が得られた。その性状及び各官能基のモル比を表5に、反応途中のNCO含有量の推移を図2に示す。安定した反応性を示し、反応の制御は容易であった。

[0149] 実施例1 3

1 リットル容の四口フラスコにイソE 2 を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら5 0℃に温調した。次いで攪拌しながらポリF 3 を所定量加え、ウレ

タン化反応の発熱が収まった後に110℃まで昇温した。内温が110℃で安定したところで、ポリF3で1%に希釈したメチレンG4を所定量添加、次いで直ちにポリF3で1%に希釈した触媒D1を所定量添加した。触媒H1添加約20分後に液温の上昇が確認でき、その後内液をサンプリングしNCO含有量を測定しながら反応を追い、NCO含有量が16.1%になると予測される時点で触媒毒Jを所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは常温において淡黄色透明液体で、イソシアヌレート基の量が少なく、本発明の目的であるプレポリマーが得られた。その性状及び各官能基のモル比を表5に、反応途中のNCO含有量の推移を図2に示す。安定した反応性を示し、反応の制御は容易であった。

[0150] 比較例7

1リットル容の四口フラスコにイソE2を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら50℃に温調した。次いで攪拌しながらポリF1を所定量加え、ウレタン化反応の発熱が収まった後に110℃まで昇温した。内温が110℃で安定したところで、ポリF1で1%に希釈した触媒H1を所定量添加した。触媒H1添加約15分後に液温の上昇が確認でき、その後反応を追おうとしたが、急激な発熱により反応温度の制御もできず、ゲル化したため本発明の目的であるプレポリマーは得られなかった。よって、第一の課題を解決するプレポリマーとして使用することはできなかった。

[0151] 比較例8

1リットル容の四口フラスコにイソE1を所定量加え、窒素気流下攪拌しながら50℃に温調した。次いで攪拌しながらポリF1を所定量加え、ウレタン化反応の発熱が収まった後に110℃まで昇温した。内温が110℃で安定したところで、ポリF1で1%に希釈した触媒H1を所定量添加した。触媒H1添加約10分後に液温の上昇が確認でき、その後反応を追おうとしたが、急激な発熱により反応温度の制御もできなかったため、内温が124℃になった時点で触媒毒Jを所定量加え反応を停止させた。合成されたプレポリマーは常温において淡黄色透明液体であったが、イソシアヌレート基の

量が多く本発明の目的であるプレポリマーは得られなかった。反応制御不能との観点から、第一の課題を解決するプレポリマーとして使用することは困難であった。

[0152] 実施例 14～16

実施例 1～4と同様に、イソシアネート成分として「P-1」、「P-2」、「P-3」、ポリオール成分として「B-1」を、表6の組み合わせで、イソシアネート基/活性水素基=1.00（当量比）となるように混合して、ポリウレタン樹脂形成性組成物を得た。本実施例によれば、実施形態2による容易に反応を制御できるアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物を実施形態1のポリウレタン樹脂形成性組成物に適用することで、混合粘度とポットライフを満足することができると言える。

[0153]

[表5]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例7	比較例8
イソE1 (g)	927.0		927.0	927.0					927.0
イソE2 (g)		927.0			680.0	769.0	769.0	927.0	
ポリF1 (g)	70.6	70.2	69.7	70.0				72.3	71.5
ポリF2 (g)					318.5				
ポリF3 (g)						230.0	229.7		
組成									
1%アミドG1ポリF1溶液 (g)	0.9	2.1	1.3	1.0					
1%アミドG2ポリF2溶液 (g)					0.5				
1%メチレンG3ポリF3溶液 (g)						0.5			
1%メチレンG4ポリF3溶液 (g)							0.8		
1%触媒H1ポリF1溶液 (g)	1.5	0.7						0.7	1.5
1%触媒H1ポリF2溶液 (g)					1.0				
1%触媒H1ポリF3溶液 (g)						0.5			
1%触媒H2ポリF1溶液 (g)			2.0	1.5					
1%触媒H3ポリF1溶液 (g)				0.5					
触媒毒J (g)									
アミド類/触媒Hモル比 (倍モル)	0.039	0.018	0.028	0.025	0.026	0.012	0.012	0.018	0.039
(G)アミド類添加時期	0.5	2.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5		
反応時間 (分)	210	170	295	140	200	110	136		25
状態	触媒H1 添加直前	誘導期間 終了時	触媒H2 添加直前	触媒H2 添加直前	誘導期間 終了時	触媒H1 添加直前	触媒H1 添加直前		
外観	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	ゲル化	クリア
NCO含有量 (%)	22.8	22.8	22.8	22.8	13.8	16.1	16.1		22.9
官能基モル比 (モル%)	94	93	94	93	90	90	91		65
イソシアネート	6	7	6	7	10	10	9		35
(aI)構造体量(PA%)	49	50	49	49	75	69	70		48



[0154] [表6]

	実施例14	実施例15	実施例16
主剤 (A)	P-1	P-2	P-3
硬化剤 (B)	B-1	B-1	B-1
NCO/OH (モル比)	1.00	1.00	1.00
(a1)構造体量 (PA%)	25	42	40
硬度10秒値 (ショアD)	72	65	67
混合初期粘度 (mPa·s)	700	1500	1700
ポットライフ (min)	5	6	5.5

[0155] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることはいわゆる当業者にとって明らかである。

[0156] なお、2015年12月24日に出願された日本特許出願2015-252102号、2016年03月23日に提出された日本特許出願2016-58205号、2016年09月23日に提出された日本特許出願2016-185222号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

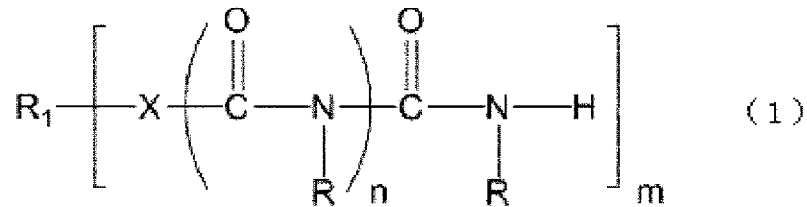
### 符号の説明

- [0157]
1. 実施例7における反応時間とNCO含有量の推移
  2. 実施例8における反応時間とNCO含有量の推移
  3. 実施例9における反応時間とNCO含有量の推移
  4. 実施例10における反応時間とNCO含有量の推移
  5. 実施例11における反応時間とNCO含有量の推移
  6. 比較例8における反応時間とNCO含有量の推移
  7. 実施例12における反応時間とNCO含有量の推移
  8. 実施例13における反応時間とNCO含有量の推移

## 請求の範囲

[請求項1] イソシアネート成分（A）と、ポリオール成分（B）を含むポリウレタン樹脂形成性組成物であって、イソシアネート成分（A）中に、下記一般式（1）で表されるイソシアネート基含有化合物（a1）を含有するアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[化1]



（式中R<sub>1</sub>は、活性水素基含有化合物（b1）の活性水素基以外の残基を表し、Xは酸素あるいは硫黄原子を表す。Rはイソシアネート基含有化合物（a2）の未反応のイソシアネート基を含む残基を表し、mは1又は2の整数を表す。mが1の場合にはnは1～30の整数を表し、mが2の場合にはnは1～15の整数を表す）

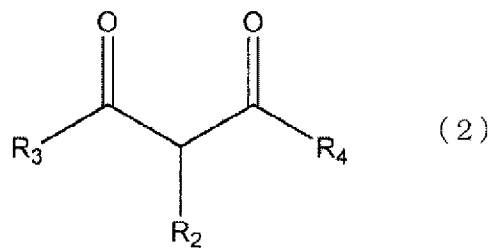
[請求項2] イソシアネート成分（A）が常温において液状であることを特徴とする請求項1に記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項3] イソシアネート成分（A）中の一般式（1）で表わされるイソシアネート基含有化合物（a1）の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定において20～90ピークエリア%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項4] イソシアネート基含有化合物（a1）が、ジフェニルメタンジイソシアネートとアルコールとの反応生成物であるアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物であって、アロファネート基とイソシアヌレ

ート基のモル比が80：20～100：0であり、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、及び式(2)で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、3級アミン触媒とをアロファネート化反応助剤として含み、且つ金属触媒を含有しないアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[化2]



(式中R<sub>2</sub>は、H、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基およびアリール基のいずれかから選択され、式中R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独立してOH基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、オキシアルキル基、オキシアルケニル基、オキシシクロアルキル基、オキシアリールアルキル基およびオキシアリール基のいずれかから選択される)

[請求項5] イソシアネート基含有化合物(a2)が、イソシアネート基を2個以上有する芳香族イソシアネートであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項6] イソシアネート基含有化合物(a2)が、ジフェニルメタンジイソシアネートであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項7] 活性水素基含有化合物(b1)が、炭素数が1～70のモノオール又はジオールであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載

のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項8] 請求項1乃至7のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物の膜モジュールのシール材としての使用。

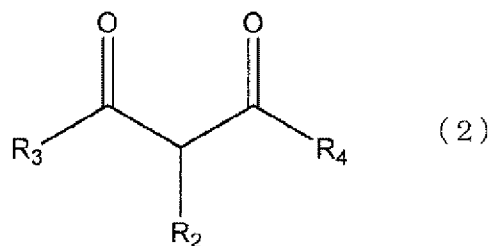
[請求項9] 請求項1乃至7のいずれかに記載のイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)とを反応させることを特徴とするアロファネート基含有ポリウレタン樹脂の製造方法。

[請求項10] 請求項1乃至7のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリウレタン樹脂形成性組成物の硬化物からなるシール材。

[請求項11] 請求項10に記載のシール材により封止されていることを特徴とする膜モジュール。

[請求項12] ジフェニルメタンジイソシアネートとアルコールとの反応生成物であるアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物であって、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が80:20~100:0であり、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、及び一般式(2)で示される活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、3級アミン触媒とをアロファネート化反応助剤として含み、且つ金属触媒を含有しないことを特徴とする、アロファネート基含有ポリイソシアネート組成物。

[化3]



(式中R<sub>2</sub>は、H、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基およびアリール基のいずれかから選択され、式中R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独立してOH基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、オキシアルキ

ル基、オキシアルケニル基、オキシシクロアルキル基、オキシアリー  
ルアルキル基およびオキシアリアル基のいずれかから選択される)

[請求項13]

(E) ジフェニルメタンジイソシアネートと

(F) 少なくとも1つのアルコール成分を

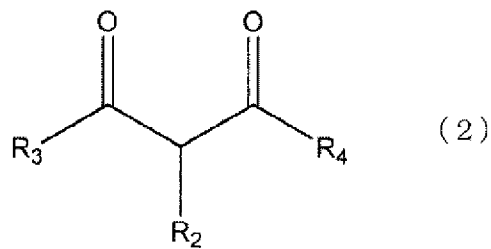
(G) カルボン酸アミド及びスルホン酸アミド及び式(2)で示され  
る活性メチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の存在  
下

(H) 触媒として3級アミンでアロファネート化させ

(J) 触媒毒により反応を停止させることを特徴とする

アロファネート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[化4]



(式中R<sub>2</sub>は、H、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、  
アリールアルキル基およびアリール基のいずれかから選択され、式中  
R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独立してOH基、アルキル基、アルケニル基、  
シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、オキシアルキ  
ル基、オキシアルケニル基、オキシシクロアルキル基、オキシアリー  
ルアルキル基およびオキシアリアル基のいずれかから選択される)

[請求項14]

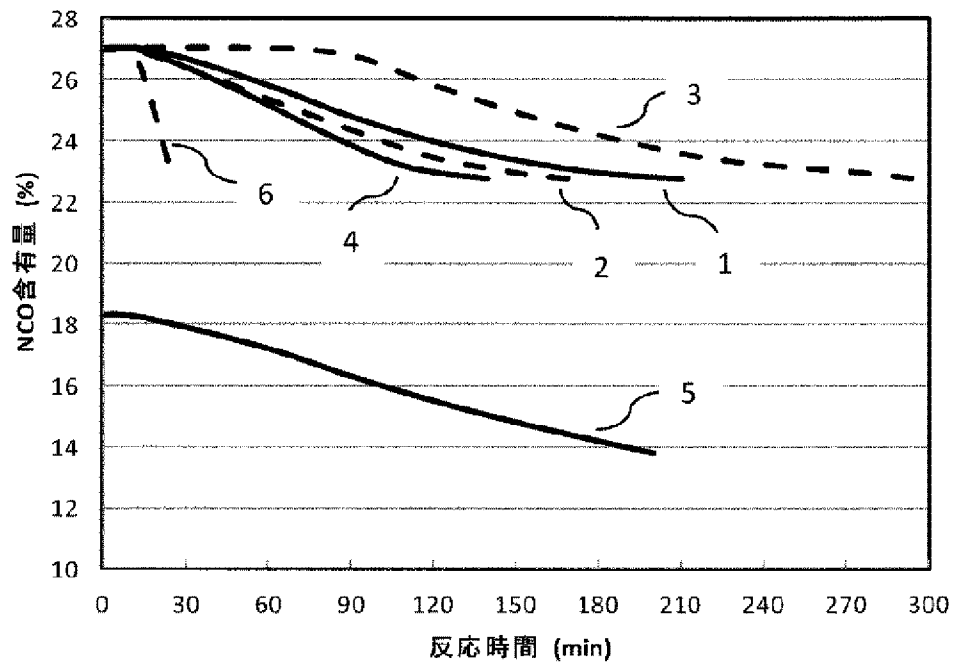
(F) 触媒として3級アミンと4級アンモニウム塩を併用してアロフ  
ァネート化することを特徴とする、請求項13に記載のアロファネー  
ト基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[請求項15]

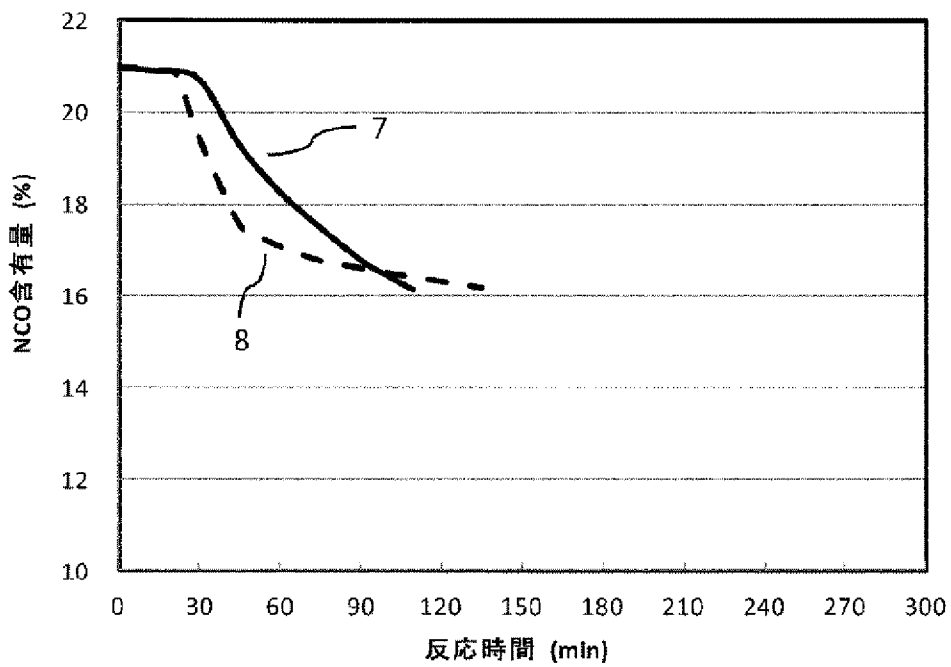
(F) 触媒として金属触媒を含有しないことを特徴とする、請求項1  
3又は14に記載のアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物  
の製造方法。

[請求項16] アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が80 : 20 ~ 100 : 0であることを特徴とする、請求項13乃至15のいずれかに記載のアロファネート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/088416

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G18/78(2006.01)i, B01D63/00(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)

C08G18/78, B01D63/00, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-263108 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims 1 to 5; paragraphs [0003], [0047], [0053] (Family: none)	1-3, 7-11 4-6, 12-16
X A	JP 7-224140 A (Bayer AG.), 22 August 1995 (22.08.1995), claims 1 to 7; paragraphs [0014], [0024] to [0029] & US 5610260 A claims 1 to 6; column 3, lines 43 to 46; page 4, line 58 to column 6, line 8 & EP 666276 A1 & BR 9500415 A & CA 2141364 A1	1, 2, 5-7, 9 3, 4, 8, 10-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
14 March 2017 (14.03.17)

Date of mailing of the international search report  
21 March 2017 (21.03.17)

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/JP2016/088416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-125001 A (Bayer AG.), 13 May 1997 (13.05.1997), claims 1 to 3; paragraph [0012] & US 5705593 A claims 1 to 13; column 4, lines 19 to 40 & EP 778303 A1 & BR 9603788 A & KR 10-0416898 B	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08G18/78(2006.01)i, B01D63/00(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（IPC））  
 Int.Cl. C08G18/78, B01D63/00, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-263108 A（日本ポリウレタン工業株式会社）2004.09.24, [請求項1]-[請求項5], 段落[0003], [0047], [0053] (ファミリーなし)	1-3, 7-11 4-6, 12-16
X A	JP 7-224140 A（バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト）1995.08.22, [請求項1]-[請求項7], 段落[0014], [0024]-[0029] & US 5610260 A, 請求項1-6, 第3欄第43-46行, 第4頁第58行-第6 欄第8行 & EP 666276 A1 & BR 9500415 A & CA 2141364 A1	1, 2, 5-7, 9 3, 4, 8, 10-16

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 14.03.2017

国際調査報告の発送日  
 21.03.2017

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）	4 J	4770
小森 勇		
電話番号 03-3581-1101 内線	3457	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-125001 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1997.05.13, [請求項 1]-[請求項 3], 段落[0012] & US 5705593 A, 請求項 1-13, 第 4 欄第 19-40 行 & EP 778303 A1 & BR 9603788 A & KR 10-0416898 B	1-16