

(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
2015年3月12日(12.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/033734 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/12 (2006.01) F16F 9/58 (2006.01)
B60G 7/04 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070846
- (22) 国際出願日: 2014年8月7日(07.08.2014)
- (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 2013-183014 2013年9月4日(04.09.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5
番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新地 智昭 (SHINCHI Tomoaki); 〒5920001
大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会
社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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: URETHANE FOAM COMPOSITION AND BUMP CUSHION

(54) 発明の名称: 発泡ウレタン組成物及びバンプクッション

(57) Abstract: The problem to be solved by the present invention is to provide a urethane foam composition which can be molded into an article that has excellent repeated compression durability and scarcely loses elasticity thereof. The present invention provides: a urethane foam composition characterized by comprising a main ingredient (i) and a curing agent (ii), wherein the main ingredient (i) comprises a urethane prepolymer (A) having an isocyanate group, the urethane prepolymer (A) can be produced by reacting a polyol (a1) having a number average molecular weight of 800 to 3,000, a polyisocyanate (a2) and a glycol (a3) having a branched structure and a number average molecular weight of 80 to 300 with one another, and the curing agent (ii) comprises a compound (B) having an active hydrogen atom and water (C); and a bump cushion which is manufactured using the urethane foam composition. The urethane foam composition according to the present invention enables the production of a molded article that has a long usable time, excellent workability and excellent repeated compression durability and scarcely loses elasticity thereof.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、繰返し圧縮耐久性に優れ、ヘタリの少ない成形物が得られる発泡ウレタン組成物を提供することである。本発明は、数平均分子量が800~3,000の範囲のポリオール(a1)、ポリイソシアネート(a2)及び数平均分子量が80~300の範囲の分岐構造を有するグリコール(a3)を反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(A)を含む主剤(i)と、活性水素原子を有する化合物(B)及び水(C)を含む硬化剤(ii)とを含有することを特徴とする発泡ウレタン組成物、及び、それを用いて得られたバンプクッションを提供するものである。本発明の発泡ウレタン組成物は、可使時間も長く、作業性に優れるものであり、かつ、繰返し圧縮耐久性に優れ、ヘタリの少ない成形物を得ることができる。

WO 2015/033734 A1

明 細 書

発明の名称：発泡ウレタン組成物及びバンプクッション

技術分野

[0001] 本発明は、バンプクッションに好適に使用することができる発泡ウレタン組成物に関する。

背景技術

[0002] バンプクッションは、自動車のショックアブソーバー中のシリンダに装着される部材であり、路面からの衝撃や振動を吸収することを目的とするものである。前記バンプクッションは、発泡ウレタン製及びゴム製のものが知られているが、機械的強度、繰り返し荷重（圧縮）時の動的特性、特に疲労破壊、ヘタリにおける繰り返し圧縮耐久性の点から、発泡ウレタン製のものが多く採用されている。

[0003] 前記バンプクッションの材料として使用可能な発泡ウレタンとしては、例えば、数平均分子量が1,000～3,000の範囲のポリエステルポリオールと、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとを、1:0.2～0.6の質量比で反応させ、その後、前記ポリエステルポリオールと前記ジイソシアネートとの反応生成物を含む主剤と、1,4-ブタンジオール及び水を含む硬化剤とを含有する発泡ウレタン組成物が知られている（例えば、特許文献1を参照。）。

[0004] 前記発泡ウレタン組成物は実用上使用可能レベルの繰り返し圧縮耐久性を有する成形物を与えるものの市場は更なる繰り返し圧縮耐久性の向上を求めている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7-233232号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、繰返し圧縮耐久性に優れ、ヘタリの少ない成形物が得られる発泡ウレタン組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、数平均分子量が800～3,000の範囲のポリオール（a1）、ポリイソシアネート（a2）及び数平均分子量が80～300の範囲の分岐構造を有するグリコール（a3）を反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A）を含む主剤（i）と、活性水素原子を有する化合物（B）及び水（C）を含む硬化剤（ii）とを含有することを特徴とする発泡ウレタン組成物、及び、それを用いて得られたバンパクションを提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明の発泡ウレタン組成物は、可使時間も長く、作業性に優れるものであり、かつ、繰返し圧縮耐久性に優れ、ヘタリの少ない成形物を得ることができる。従って、本発明の発泡ウレタン組成物は、光学用部材、自動車部材、土木建築用部材等の様々な分野で利用可能な材料であり、バンパクション用途に特に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の発泡ウレタン組成物は、数平均分子量が800～3,000の範囲のポリオール（a1）、ポリイソシアネート（a2）及び数平均分子量が80～300の範囲の分岐構造を有するグリコール（a3）を反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A）を含む主剤（i）と、活性水素原子を有する化合物（B）及び水（C）を含む硬化剤（ii）とを含有するものである。

[0010] 前記ポリオール（a1）としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリアクリポリオール、ダイマージオール、水添ダイマージオール等を用いるこ

とができる。これらのポリオールは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、繰り返し圧縮耐久性をより一層向上できる点から、ポリエステルポリオールを用いることがより好ましい。

[0011] 前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子量ポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られる脂肪族ポリエステルポリオールを用いることができる。

[0012] 前記低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、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、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール；1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ポリオール；ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールS、ビスフェノールSのアルキレンオキサイド付加物などを用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0013] 前記ポリカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸の脂肪族ポリカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸やシクロヘキサン

トリカルボン酸等の脂環族ポリカルボン酸；オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸；及びそれらの無水物またはエステル誘導体などを用いることができる。これらのポリカルボン酸は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0014] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール等を用いることができる。これらのポリエーテルポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0015] 前記ポリカプロラクトンポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオール及び／又は前記低分子量ポリオールとラクトン化合物とを反応させたもの等を用いることができる。

[0016] 前記ラクトン化合物としては、例えば、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- ϵ -カプロラクトン、 γ -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β 、 δ -ジメチル- ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチル- ϵ -カプロラクトン、エナントラクトン（7-ヘプタノリド）、ドデカノラクトン（12-ドデカノリド）等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0017] 前記ポリテトラメチレングリコールにラクトンを付加重合したポリオールとは、テトラヒドロフランの開環重合等によって合成されるポリオキシテトラメチレングリコールに、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトンを、ラクトン付加率で好ましくは5~50質量%付加重合させ、より好ましくは10~40質量%付加重合させてなるものである。

[0018] 前記ポリオール（a1）の数平均分子量としては、繰り返し圧縮耐久性の点から、80~3,000の範囲であることが必須であり、1,000~2

、500の範囲がより好ましい。なお、前記ポリオール（a1）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定した値を示す。

[0019] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSKgel G5000」（7.8mm I. D. × 30cm）× 1本

「TSKgel G4000」（7.8mm I. D. × 30cm）× 1本

「TSKgel G3000」（7.8mm I. D. × 30cm）× 1本

「TSKgel G2000」（7.8mm I. D. × 30cm）× 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL/分

注入量：100μL（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0020]（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-10」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-20」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-550」

[0021] ポリイソシアネート (a2) としては、1分子中にイソシアネート基を2個以上有するものを用いることができ、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4' - 一体、2, 4' - 一体、又は2, 2' - 一体、若しくはそれらの混合物)、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ヌレート変性体、ビュレット変性体、ウレタンイミン変性体、ジエチレングリコールやジプロピレングリコール等の数平均分子量1, 000以下のポリオールで変性したポリオール変性体等のジフェニルメタンジイソシアネート変性体、トリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、繰り返し圧縮耐久性をより一層向上できる点から、芳香族ポリイソシアネートを用いることが好ましく、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートを用いることがより好ましい。

[0022] 前記グリコール (a3) は、数平均分子量が80~300の範囲であり、分岐構造を有するものを用いることが必須である。前記グリコール (a3) として、分岐構造を有しないグリコールを用いた場合には、十分な繰り返し圧縮耐久性を付与できなかつたり、前記ポリイソシアネート (a2) の中でも特に4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた場合に、得られるウレタンプレポリマーが白濁したりゲル状物が発生する問題がある。な

お、前記分岐構造とは、2つの水酸基をつなぐ炭素原子鎖から枝分かれしている炭素原子鎖を有することをいう。また、前記グリコール(a3)の数平均分子量は、前記ポリオール(a1)の数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0023] 前記グリコール(a3)としては、例えば、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-イソプロピル-1,4-ブタンジオール、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、3,5-ヘプタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等を用いることができる。これらのグリコールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、繰り返し圧縮耐久性をより一層向上できる点から、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール及び2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールからなる群より選ばれる1種以上のグリコールを用いることが好ましい。

[0024] 前記グリコール(a3)の使用量としては、繰り返し圧縮耐久性をより一層向上できる点から、前記ポリオール(a1)、前記ポリイソシアネート(a2)及びグリコール(a3)の合計中0.1~4.5質量%の範囲であることが好ましく、0.7~2.7質量%の範囲であることがより好ましい。

[0025] 前記ポリオール(a1)、前記ポリイソシアネート(a2)及び前記グリコール(a3)の反応は、繰り返し圧縮耐久性の点から、前記ポリオール(a1)及び前記グリコール(a3)が有する水酸基の合計と、前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基とのモル比(NCO/OH)が、1.5~30の範囲で行うことが好ましく、2~20の範囲で行うことがより好

ましく、4～15の範囲で行うことが更に好ましい。

[0026] 前記方法により得られるウレタンプレポリマー (A) は、イソシアネート基を有するものであり、そのイソシアネート基当量 (NCO当量) としては、繰り返し圧縮耐久性の点から、150～1,000 g/eq. の範囲であることが好ましく、200～500 g/eq. の範囲がより好ましい。

[0027] 前記活性水素原子を有する化合物 (B) は、活性水素原子を有する基 ([NH] 基及び/又は [OH] 基) を有するものであり、具体的には、前記ポリオール (a1) と同様のポリオール; 前記ポリエステルポリオールの原料として用いることができる低分子量ポリオールと同様の低分子量ポリオール; エチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジクロロジフェニルメタン、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物等のアミン化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記ウレタンプレポリマー (A) との相溶性が良好で、繰り返し圧縮耐久性をより一層向上できる点から、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリカプロラクトンポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオールを用いることが好ましく、ポリエステルポリオール及びポリカプロラクトンポリオールを用いることがより好ましい。また、低分子グリコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールを用いることが好ましい。

[0028] 前記化合物 (B) として、ポリエステルポリオールとポリカプロラクトンポリオールとを併用する場合の両者の質量比 (ポリエステルポリオール/ポリカプロラクトンポリオール) としては、繰り返し圧縮耐久性をより一層向上できる点から、30/70～99/1の範囲であることが好ましく、40/60～98/2の範囲であることがより好ましい。

[0029] 前記水 (C) は、発泡剤として機能するものであり、汚れ、濁りがない水、水道水等であれば特に問題なく用いることができる。前記水 (C) としては、具体的には、イオン交換水及び/又は蒸留水を用いることが好ましい。前記水 (C) の配合量としては、成形品の発泡状態及び密度の点から、前記

化合物 (B) 100 質量部に対して、0.01~10 質量部の範囲であることが好ましく、0.3~5 質量部の範囲であることがより好ましい。

[0030] 本発明の発泡ウレタン組成物は、前記ウレタンプレポリマー (A) を含む主剤 (i) と、前記化合物 (B) 及び水 (C) を含む硬化剤 (ii) を必須の成分とするものであるが、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0031] 前記その他の添加剤としては、例えば、触媒 (D)、整泡剤 (E)、砥粒、充填剤、顔料、増粘剤、加水分解防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、難燃剤、可塑剤等を用いることができる。これらの添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、単独で又は2種類以上のものが前記主剤 (i) 及び硬化剤 (ii) のいずれに含有されてもよい。これらの中でも、発泡ウレタン組成物を成形する際の安定性向上の点から、触媒 (D) 及び/又は整泡剤 (E) を含有することが好ましい。

[0032] 前記触媒 (D) としては、例えば、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルヘキサレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルプロパンジアミン、N, N, N', N', N' -ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N', N' -トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N, N-ジメチルプロパンジアミン、N, N-ジシクロヘキシルメチルアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N', N' -トリス(3-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジメチルアミノエトキシエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノヘキサノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N' -トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N, N, N' -トリメチル-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、1-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン化

合物；ジブチルスズジウラレート、ジオクチルチンジウラレート、オクチル酸スズ2-エチルヘキサン酸、オクチル酸カリウム、ジブチルスズラウリルメルカプタイト、ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）等の金属化合物などを用いることができる。これらの触媒は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0033] 前記触媒（D）の配合量としては、前記化合物（B）100質量部に対して、0.01～1質量部の範囲であることが好ましく、0.05～0.5質量部の範囲であることがより好ましい。

[0034] 前記整泡剤（E）は、成形品に微細な気泡を安定的に形成するものであり、シリコン系界面活性剤を好ましく用いることができる。前記整泡剤（E）としては、例えば、「SZ-1919」、「SH-192」、「SH-190」、「SZ-580」、「SRX-280A」、「SZ-1959」、「SZ-1328E」、「SF-2937F」、「SF-2938F」、「SZ-1671」、「SH-193」、「SZ-1923」、「シリコンY-7006」（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等を市販品として入手することができる。前記整泡剤（E）の配合量としては、前記ポリオール（B）100質量部に対して、0.01～5質量部の範囲であることが好ましく、0.03～3質量部の範囲であることがより好ましい。

[0035] 次に、本発明のバンプクッションの製造方法について説明する。

[0036] 前記バンプクッションの製造方法としては、例えば、混合注型機を用いた方法が挙げられる。

[0037] 具体的には、まず、前記主剤（i）と前記硬化剤（ii）を混合注型機のそれぞれのタンクへ入れて、前記主剤（i）を好ましくは40～80℃の範囲で加温し、前記硬化剤（ii）を好ましくは40～80℃の範囲で加温し、それぞれを混合注型機で混合し、発泡ウレタン組成物を得る。

[0038] 前記主剤（i）と前記硬化剤（ii）の混合割合としては、繰り返し圧縮耐久性の点から、前記主剤（i）中のウレタンプレポリマー（A）が有する

イソシアネート基1モルに対して、前記硬化剤(i i)中の前記ポリオール(B)と前記水(C)を含めたイソシアネート基と反応する基の合計モル数が、0.7~1.5の範囲であることが好ましく、0.8~1.2の範囲であることがより好ましい。

[0039] 次いで、型内に注入された状態で発泡ウレタン組成物を加熱保持し、発泡、硬化させ、好ましくは5~20分、40~120℃の金型内で放置した後、成形品を得る。次いで、得られた成形品を取り出し、好ましくは80~120℃、8~17時間の条件でアフターキュアを行い、バンプクッションが得られる。

[0040] 以上の方法により得られるバンプクッションの密度としては、繰り返し圧縮耐久性の点から、0.3~0.9kg/m³の範囲であることが好ましく、0.4~0.8kg/m³の範囲がより好ましい。なお、前記バンプクッションの密度は、バンプクッションの質量(kg)と体積(m³)を測定し、得られた値から算出した値を示す。

[0041] また、前記バンプクッションの硬度としては、繰り返し圧縮耐久性の点から、50~99の範囲であることが好ましく、70~95の範囲がより好ましい。なお、前記バンプクッションの硬度は、JISK7312-1996(硬さ試験)に準拠したスプリング硬さ試験とし、タイプCで評価した値を示す。

実施例

[0042] 以下、本発明を、実施例を用いてより詳細に説明する。

[0043] [実施例1]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業株式会社製「ミリオネートMT」、以下「MDI」と略記する。)100質量部を仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール(DIC株式会社製「ポリライトCMA-244」、数平均分子量;2,000)80質量部と3-メチル-1,5-ペンタンジオール2.7

質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、イソシアネート基当量（以下、「NCO当量」と略記する。）269のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-1）を得て、主剤（i-1）とした。

次いで、ポリエステルポリオール（ポリライトCMA-244）60質量部とポリカプロラクトンポリオール（DIC株式会社製「ポリライトODX-2588」、数平均分子量；850）40質量部、エチレングリコール15.9質量部、イオン交換水0.7質量部、整泡剤（日本ユニカー株式会社製「シリコン Y-7006」）0.15質量部、トリエチレンジアミン0.4質量部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤（ii-1）を得た。

次いで、容器に前記主剤（i-1）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃に温調し、〔主剤（i-1）〕／〔硬化剤（ii-1）〕=100／60の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度；0.55kg/m³、硬度；85であった。

[0044] [実施例2]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部と3-メチル-1,5-ペンタンジオール0.9質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が256のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-2）を得て、主剤（i-2）とした。

次いで、容器に前記主剤（i-2）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃に温調し、〔主剤（i-2）〕／〔硬化剤（ii-1）〕=100／63.3の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め

加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度；0.55kg/m³、硬度；84であった。

[0045] [実施例3]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部と3-メチルー1,5-ペンタンジオール5.6質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が296のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-3）を得て、主剤（i-3）とした。

次いで、容器に前記主剤（i-3）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃に温調し、〔主剤（i-3）〕／〔硬化剤（ii-1）〕=100／54.7の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度；0.55kg/m³、硬度；86であった。

[0046] [実施例4]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部と2-メチルー1,3-プロパンジオール2.7質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が275のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-4）を得て、主剤（i-4）とした。

次いで、容器に前記主剤（i-4）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃

に温調し、〔主剤 (i-4)〕 / 〔硬化剤 (ii-1)〕 = 100 / 59 の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度；0.55kg/m³、硬度；85であった。

[0047] [実施例5]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部と1,2-ブタンジオール2.7質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が275のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-5）を得て、主剤（i-5）とした。

次いで、容器に前記主剤（i-5）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃に温調し、〔主剤（i-5）〕 / 〔硬化剤（ii-1）〕 = 100 / 59 の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度；0.55kg/m³、硬度；85であった。

[0048] [実施例6]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部と2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール2.7質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が263のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-6）を得て、主剤（i-6）とした。

次いで、容器に前記主剤（i-6）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃に温調し、〔主剤（i-6）〕／〔硬化剤（ii-1）〕＝100／61.6の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度；0.55kg/m³、硬度；85であった。

[0049] [実施例7]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリテトラメチレングリコールにラクトンを付加重合したポリオール（DIC株式会社製「ポリライトCMA-1000」、ラクトン付加率50%、数平均分子量；1,900）80質量部と3-メチル-1,5-ペンタンジオール2.7質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が263のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-7）を得て、主剤（i-7）とした。

次いで、ポリテトラメチレングリコールにラクトンを付加重合したポリオール（ポリライトCMA-1000）60質量部とポリカプロラクトンポリオール（「ポリライトOD-X-2588」DIC株式会社製、数平均分子量；850）40質量部、エチレングリコール15.9質量部、イオン交換水0.7質量部、整泡剤（「シリコン Y-7006」）0.15質量部、トリエチレンジアミン0.4質量部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤（ii-2）を得た。

次いで、容器に前記主剤（i-7）と、前記硬化剤（ii-2）を50℃に温調し、〔主剤（i-6）〕／〔硬化剤（ii-2）〕＝100／60.4の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあ

がった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度； 0.55 kg/m^3 、硬度；83であった。

[0050] [比較例1]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が249のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-8）を得て、主剤（i-8）とした。

次いで、容器に前記主剤（i-8）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃に温調し、〔主剤（i-8）〕／〔硬化剤（ii-1）〕＝100／65.1の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3.5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度； 0.55 kg/m^3 、硬度；84であった。

[0051] [比較例2]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部とエチレングリコール2.73質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が287のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-9）を得た。しかしながら、前記ウレタンプレポリマー（A-9）は、ゲル状かつ白濁しており安定性が不良で、発泡成形物を得られなかった。従って、以降の評価を行わず「-」と記載した。

[0052] [比較例3]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次い

で、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部と1,4-ブタンジオール2,73質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が275のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-10）を得た。しかしながら、前記ウレタンプレポリマー（A-10）は、ゲル状かつ白濁しており安定性が不良で、発泡成形物を得られなかった。従って、以降の評価を行わず「-」と記載した。

[0053] [比較例4]

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、MDIを100質量部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリエステルポリオール（「ポリライトCMA-244」）80質量部と1,3-プロパンジオール2,7質量部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で6時間反応を行い、NCO当量が281のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-11）を得て、主剤（i-11）とした。

次いで、容器に前記主剤（i-11）と、前記硬化剤（ii-1）を50℃に温調し、〔主剤（i-11）〕／〔硬化剤（ii-1）〕=100／58の質量比で攪拌、混合して、発泡ウレタン組成物を調製し、50℃に予め加熱した円柱状の金型（直径19mm×高さ25mm）中に3,5質量部を注入し、直ちに金型の蓋をした後、50℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形物であるバンプクッションを取り出した。得られたバンプクッションは、密度；0,55kg/m³、硬度；85であった。

[0054] [繰り返し圧縮耐久性の評価方法]

実施例及び比較例で得られた円柱状のバンプクッションを圧縮率60%、5Hzの条件にて繰り返し圧縮試験を行い、バンプクッションが破損するまでの耐久回数を観察した。

[0055] [ヘタリの評価方法]

実施例及び比較例で得られた円柱状のバンプクッションを圧縮率60%、5Hzの条件にて繰り返し圧縮試験を1万回行い、下記計算式（1）により

、ヘタリ (%) を算出した。なお、繰り返し圧縮試験を 1 万回行う前にバン
プクッションが破損してしまったものは、ヘタリを評価できなかったため「
ー」と記載した。

$$\text{ヘタリ}(\%) = \frac{[\text{試験前のバンプクッションの高さ}] - [\text{試験後のバンプクッションの高さ}]}{[\text{試験前のバンプクッションの高さ}]} \times 100 \quad (1)$$

[0056] [表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
主剤(i)	(i-1)	(i-2)	(i-3)	(i-4)	(i-5)	(i-6)	(i-7)
ウレタンポリマー(A)	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)
ポリオール(a1)	PEs	PEs	PEs	PEs	PEs	PEs	PTMG/Lc
ポリイソシアネート(a2)	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
グリコール(a3)	3MPD	3MPD	3MPD	2MPD	1,2-BG	BEPD	3MPD
硬化剤(ii)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-2)
活性水素原子を有する化合物(B)	PEs	PEs	PEs	PEs	PEs	PEs	PTMG/Lc
	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL
	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
水(C)	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水
繰り返し圧縮耐久性 (圧縮回数)	21,000	10,000	11,000	13,500	32,500	17,250	20,500
ヘタリ	3.8	3.5	4.5	3.9	4.6	4.2	4.5

[0057] [表2]

表2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
主剤(i)	(i-8)	(i-9)	(i-10)	(i-11)
ウレタンポリマー(A)	(A-8)	(A-9)	(A-10)	(A-11)
ポリオール(a1)	PEs	PEs	PEs	PEs
ポリイソシアネート(a2)	MDI	MDI	MDI	MDI
その他のグリコール		EG	1, 4-BG	1, 3-PG
硬化剤(ii)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-1)	(ii-1)
活性水素原子を有する化合物(B)	PEs	PEs	PEs	PEs
	PCL	PCL	PCL	PCL
	EG	EG	EG	EG
水(C)	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水
繰り返し圧縮耐久性 (圧縮回数)	2,500	-	-	2,500
ヘタリ	-	-	-	-

[0058] 表 1 ~ 2 中の略語について説明する。

「PEs」：ポリエステルポリオール

「PTMG/Lc」：ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール

「PCL」：ポリカプロラクトンポリオール

「3MPD」：3-メチル-1, 5-ペンタンジオール

「2MPD」：2-メチル-1, 3-プロパンジオール

「1, 2-BG」：1, 2-ブタンジオール

「BEPD」：2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール

「EG」：エチレングリコール

「1, 4-BG」：1, 4-ブタンジオール

「1, 3-PG」：1, 3-プロパンジオール

[0059] 本発明のバンプクッションである実施例1～7は、いずれも繰り返し圧縮耐久性に優れており、ヘタリも少ないことが分かった。

[0060] 一方、比較例1は、分岐構造を有するグリコール(a3)を用いない態様であるが、繰り返し圧縮耐久性が不良であった。

[0061] 比較例2は、分岐構造を有するグリコール(a3)の代わりにエチレングリコールを用いた態様であるが、ウレタンプレポリマーのゲル状かつ白濁しており安定性が不良で、発泡成形物を得られなかった。

[0062] 比較例3は、分岐構造を有するグリコール(a3)の代わりに1, 4-ブタンジオールを用いた態様であるが、ウレタンプレポリマーのゲル状かつ白濁しており安定性が不良で、発泡成形物を得られなかった。

[0063] 比較例4は、分岐構造を有するグリコール(a3)の代わりに1, 3-プロパンジオールを用いた態様であるが、繰り返し圧縮耐久性が不良であった。

。

請求の範囲

- [請求項1] 数平均分子量が800～3,000の範囲のポリオール(a1)、ポリイソシアネート(a2)及び数平均分子量が80～300の範囲の分岐構造を有するグリコール(a3)を反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(A)を含む主剤(i)と、活性水素原子を有する化合物(B)及び水(C)を含む硬化剤(ii)とを含有することを特徴とする発泡ウレタン組成物。
- [請求項2] 前記グリコール(a3)が、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール及び2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールからなる群より選ばれる1種以上のものである請求項1記載の発泡ウレタン組成物。
- [請求項3] 前記グリコール(a3)の使用量が、前記ポリオール(a1)、前記ポリイソシアネート(a2)及び前記グリコール(a3)の合計中0.1～4.5質量%の範囲である請求項1記載の発泡ウレタン組成物。
- [請求項4] 前記活性水素原子を有する化合物(B)が、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール及びポリテトラメチレングリコールにラクトンを付加重合したポリオールからなる群より選ばれる1種以上のものである請求項1記載の発泡ウレタン組成物。
- [請求項5] 前記ポリイソシアネート(a2)が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項1記載の発泡ウレタン組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項記載の発泡ウレタン組成物を発泡及び硬化させることにより得られることを特徴とするバンプクッション。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070846

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G18/12(2006.01)i, B60G7/04(2006.01)i, F16F9/58(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08G18/00-18/87, C08J9/00-9/42, B60G7/00-7/04, F16F9/00-9/58, C08G101/00</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2014</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2014</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2014</i></td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus/REGISTRY (STN)</i></p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>	
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>								
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>								
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;"> X Y A </td> <td style="vertical-align: top;"> JP 4-164914 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 June 1992 (10.06.1992), claims; page 5, upper left column, lines 3 to 4; synthesis example 7 (Family: none) </td> <td style="vertical-align: top; text-align: center;"> 1, 3-5 2 6 </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> X Y A </td> <td style="vertical-align: top;"> JP 10-45864 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 17 February 1998 (17.02.1998), claims; paragraph [0025] (particularly, the last line); synthesis example 7 (Family: none) </td> <td style="vertical-align: top; text-align: center;"> 1, 3-5 2 6 </td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y A	JP 4-164914 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 June 1992 (10.06.1992), claims; page 5, upper left column, lines 3 to 4; synthesis example 7 (Family: none)	1, 3-5 2 6	X Y A	JP 10-45864 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 17 February 1998 (17.02.1998), claims; paragraph [0025] (particularly, the last line); synthesis example 7 (Family: none)	1, 3-5 2 6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X Y A	JP 4-164914 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 June 1992 (10.06.1992), claims; page 5, upper left column, lines 3 to 4; synthesis example 7 (Family: none)	1, 3-5 2 6									
X Y A	JP 10-45864 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 17 February 1998 (17.02.1998), claims; paragraph [0025] (particularly, the last line); synthesis example 7 (Family: none)	1, 3-5 2 6									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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							
"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										
<p>Date of the actual completion of the international search 04 November, 2014 (04.11.14)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 18 November, 2014 (18.11.14)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 49-107098 A (Imperial Chemical Industries Ltd.), 11 October 1974 (11.10.1974), claims; page 1, lower right column, lines 9 to 18; page 3, upper left column, lines 18 to 20; examples 2, 3, 7 & GB 1430455 A & DE 2404166 A1	2
Y	JP 2008-260842 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims (particularly, claim 2); paragraphs [0021] to [0022] (Family: none)	2
Y	JP 9-316393 A (Think Chemical Industries Co., Ltd.), 09 December 1997 (09.12.1997), claims (particularly, claim 2); paragraph [0017] (Family: none)	2
A	JP 2004-523640 A (BASF AG.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims & US 2004/0102536 A1 & WO 2002/081537 A1	1-6
A	JP 2004-293697 A (Tokai Rubber Industries, Ltd., Toyota Motor Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims (Family: none)	1-6
A	JP 8-73552 A (Polyurethane Kasei Kabushiki Kaisha), 19 March 1996 (19.03.1996), claims & US 5585413 A & US 5698608 A	1-6
A	JP 2008-56730 A (Unimatec Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims & US 2010/0230879 A1 & WO 2008/026367 A1	1-6
A	JP 63-101412 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 06 May 1988 (06.05.1988), claims (Family: none)	1-6
P,A	WO 2013/179799 A1 (DIC Corp.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/057740 A1 (DIC Corp.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G18/12(2006.01)i, B60G7/04(2006.01)i, F16F9/58(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n		
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. C08G18/00-18/87, C08J9/00-9/42, B60G7/00-7/04, F16F9/00-9/58, C08G101/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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/REGISTRY(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 4-164914 A（大日本インキ化学工業株式会社）1992.06.10, 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第3~4行, [合成例7]（ファミリーなし）	1, 3-5 2 6
X Y A	JP 10-45864 A（大日本インキ化学工業株式会社）1998.02.17, 特許請求の範囲, 段落[0025]（特に当該段落中の最終行）, [合成例7]（ファミリーなし）	1, 3-5 2 6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04. 11. 2014	国際調査報告の発送日 18. 11. 2014	
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） 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 49-107098 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド) 1974. 10. 11, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第9~18行, 第3頁左上欄第18~20行, [例2], [例3], [例7] & GB 1430455 A & DE 2404166 A1	2
Y	JP 2008-260842 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2008. 10. 30, 特許請求の範囲(特に請求項2), 段落[0021]~[0022] (ファミリーなし)	2
Y	JP 9-316393 A (シンク化学工業株式会社) 1997. 12. 09, 特許請求の範囲(特に請求項2), 段落[0017] (ファミリーなし)	2
A	JP 2004-523640 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2004. 08. 05, 特許請求の範囲 & US 2004/0102536 A1 & WO 2002/081537 A1	1-6
A	JP 2004-293697 A (東海ゴム工業株式会社、トヨタ自動車株式会社) 2004. 10. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-73552 A (ポリウレタン化成株式会社) 1996. 03. 19, 特許請求の範囲 & US 5585413 A & US 5698608 A	1-6
A	JP 2008-56730 A (ユニマテック株式会社) 2008. 03. 13, 特許請求の範囲 & US 2010/0230879 A1 & WO 2008/026367 A1	1-6
A	JP 63-101412 A (東洋ゴム工業株式会社) 1988. 05. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
P A	WO 2013/179799 A1 (D I C株式会社) 2013. 12. 05, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
P A	WO 2014/057740 A1 (D I C株式会社) 2014. 04. 17, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6