

(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
2011年9月22日(22.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/114788 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/38 (2006.01) C08G 18/61 (2006.01)
C08G 77/445 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08G 63/695 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052086
- (22) 国際出願日: 2011年2月2日(02.02.2011)
- (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 2010-064103 2010年3月19日(19.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小田 善之(ODA Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒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). 須崎 弘(SUZAKI Hiroshi) [JP/JP]; 〒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). 西村 勝英(NISHIMURA Katsuhide) [JP/JP]; 〒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). 雨宮 晶子(AMEMIYA Akiko) [JP/JP]; 〒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); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LACTONE-MODIFIED SINGLE-TERMINAL SILICONE POLYOL, AND URETHANE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ラクトン変性片末端型シリコーンポリオール製造方法およびウレタン樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a silicone polyol, which has a normally-distributed molecular weight distribution, a low molecular dissociation, and a polysiloxane chain in a side chain, and which is suitable for use as a polyurethane resin starting material having little unreacted primary hydroxyl groups that have not reacted with lactones. Specifically, provided is a silicone polyol which can be used as a polyurethane resin starting material for one-shot molding. The method for producing a lactone-modified single-terminal silicone polyol involves ring-opening polymerizing a lactone monomer with 5 to 10 moles of an organo polysiloxane, which has two primary hydroxyl groups at one terminal and a molecular weight of 2000 to 4000 and which does not have a reactive group at the other terminal, per one primary hydroxyl group at the temperature of 80 to 140°C and in the presence of a catalyst.

(57) 要約: 分子量分布が正規分布となり、分子量乖離率の低い、ラクトン類と反応していない未反応第一級水酸基の少ないポリウレタン樹脂用原料として好適なポリシロキサン鎖を側鎖に有するシリコーンポリオール製造方法にあり、特にワンショット成形用ポリウレタン樹脂原料として使用できるシリコーンポリオールを提供する。片末端に第1級水酸基を2個有し、他端に反応性基を有さない分子量2000~4000のオルガノポリシロキサンにラクトンモノマーを温度80~140°Cで触媒の存在下、1級水酸基1個あたり5~10モル開環付加重合することを特徴とするラクトン変性片末端型シリコーンポリオール製造方法である。



WO 2011/114788 A1

明 細 書

発明の名称：

ラクトン変性片末端型シリコーンポリオール[®]の製造方法およびウレタン樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ラクトン変性片末端型シリコーンポリオール[®]の製造方法およびウレタン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、オルガノポリシロキサン化合物は、低摩擦性、熱安定性、撥水性、消泡性、離型性等の界面特性に優れているため、塗料、成型品等の合成樹脂の性能改良のために例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、反応基含有ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン等の改質剤が添加使用されている。

[0003] しかしながら、これらは樹脂との相溶性が不十分であったり、耐熱性が不十分であるために使用範囲が限定されていた。そこでこれらの欠点を改良する目的でポリシロキサンとグリセリンモノアリルエーテルとの付加反応物にラクトンを付加したラクトン変性オルガノポリシロキサン化合物が提案されている。（特許文献1）

しかし、このものは、ラクトンがグリセリンモノアリルエーテルの複数の水酸基に反応して複数のポリラクトン鎖を有し架橋構造が多くなり、第1級水酸基と第2級水酸基が混在し反応性がばらつく為、ポリウレタン樹脂用原料として使用が困難であった。更に、ポリウレタン樹脂用原料として使用できるポリシロキサン鎖含有ポリオール（以下シリコーンポリオール[®]と言う）の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平03-6230号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、分子量分布が正規分布となり、分子量乖離率の低い、ラクトン類と反応していない未反応第一級水酸基の少ないポリウレタン樹脂用原料として好適なポリシロキサン鎖を側鎖に有するシリコーンポリオール（シリコーンポリオール）の製造方法にあり、特にワンショット成形用ポリウレタン樹脂原料として使用できるシリコーンポリオールにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、分子量分布が正規分布となり未反応第一級水酸基の少ないポリウレタン樹脂用シリコーンポリオール（シリコーンポリオール）の製造方法について鋭意研究した結果、特定ポリシロキサンを特定温度で触媒の存在下に製造する方法により、ポリウレタンエラストマー原料として優れたシリコーンポリオールを得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0007] 即ち、本発明は、片末端に第1級水酸基を2個有し、他端に反応性基を有さない分子量1000～4000のオルガノポリシロキサンにラクトンモノマーを温度80～140℃で触媒の存在下、1級水酸基1個あたり5～10モル開環付加重合することを特徴とするウレタン原料用ラクトン変性片末端型シリコーンポリオール（シリコーンポリオール）の製造方法及びそれを用いたウレタン樹脂組成物を提供するものである。

発明の効果

- [0008] 本発明は、特定分子量の片末端に第1級水酸基を2個有し、他端に反応性基を有さないオルガノポリシロキサンに特定温度でラクトンモノマーの特定量を開環付加重合することで、分子量分布が正規分布となり、分子量乖離率の低い、ラクトン類と反応せずに残った未反応の第一級水酸基が少ないシリコーンポリオール（シリコーンポリオール）を製造することができるので、ワンショット成形用ポリウレタン樹脂原料として有用である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明で使用するオルガノポリシロキサンは、片末端に第1級水酸基を2個有し、他端に反応性基を有さない分子量1000~4000のものであり、好ましくは分子量2000~4000である。また、水酸基価が、好ましくは20~60mg KOH/g、酸価が好ましくは0.5mg KOH/g以下である。分子量が4000より大きい場合は、ラクトンモノマーとオルガノポリシロキサンの反応が旨く進行せず2ピークとなり、未反応第1級水酸基が多くなってしまふので好ましくない。又、1000より小さい場合は、オルガノポリシロキサンの効果である低摩擦性等の効果に付与できない。

[0010] 本発明で使用するラクトンモノマーとは、例えば、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -クロトノラクトン等が挙げられ、好ましくは ϵ -カプロラクトンである。ラクトンモノマーを第1級水酸基1個あたり5~10モルを開環付加重合させるものであるが、好ましくはラクトンモノマーを8モルずつオルガノポリシロキサンの片側の2個の第1級水酸基に付加重合したものである。ラクトンモノマーがオルガノポリシロキサンの有する第1級水酸基1個あたり5モルより少ない場合、未反応第1級水酸基が多くなってしまふし、正規分布とならずシオルダーのあるものになってしまうので好ましくない。一方、10モルより多い場合、得られた樹脂の粘度が高くなってしまひハンドリング性に劣る。

[0011] ラクトン変性片末端型シリコーンポリオール製造条件は、系中温度80~140°Cで触媒の存在下で行うことで製造される。更に好ましくは、80~120°Cである。

系中温度が80°Cより低い場合、反応速度が遅くなり長時間の合成が必要となる。又系中の温度が140°Cより高い場合、片末端に第1級水酸基を2個有し他端に反応性基を有さないオルガノポリシロキサンが分解してしまひ所望のラクトン変性片末端型シリコーンポリオールが得られない。

[0012] 前記使用する触媒とは、好ましくは錫系触媒で、特に好ましくはトリス-

2-エチルヘキサン酸ブチル錫である。その際、系中触媒の濃度は、好ましくは100~500 ppmである。

[0013] ラクトン変性片末端型シリコーンポリオールを製造するには、反応容器に片末端に第1級水酸基を2個有し他端に反応性基を有さない分子量1000~4000のオルガノポリシロキサン及び触媒を投入し、系中温度80~140℃とし、ラクトンモノマーをオルガノポリシロキサンの水酸基1個あたり5~10モルとなるように窒素ガス雰囲気下に投入して、好ましくは6~24時間、より好ましくは8~15時間反応を行い、不揮発分が99.5質量%以上となったら反応終了とする。その後、シリコーンポリオールを取り出せば良い。

[0014] 本願発明のウレタン樹脂組成物とは、前記変性片末端型シリコーンポリオールと他のポリオール成分と混合してポリオール成分とし、ポリイソシアネートと反応することで、ウレタン樹脂成形品とされる。その際、予めウレタンプレポリマーとしても良いし、ポリイソシアネート、ポリオール、鎖伸長剤をワンショット成形しても良い。

[0015] 本発明で使用するポリイソシアネートとは、通常ポリウレタン樹脂に使用されるものであり、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネートまたはこれらの混合物、m-もしくはp-フェレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジクロル-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネートまたは1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンシイソシアネート、イホソロンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、及びジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびこれらの各種誘導体が挙げられる

。また、下記のポリオールと、前記いずれかのポリイソシアネートとを反応させた末端がイソシアネート基であるウレタンプレポリマーも挙げられる。

[0016] その他のポリオールとは、公知のポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、或いは通常のポリエステルポリオール、即ち、多価アルコールと多価カルボン酸とを触媒の存在下で縮合反応してエステル結合を有したのも含まれる。前記ポリオールは、好ましくは、水酸基価より求めた分子量が500～5000のものであり、特に好ましくは1000～3000である。

[0017] 前記鎖伸長剤とは、好ましくは、炭素数2～10の低分子量直鎖ジオール、ジアミン化合物が使用される。その代表例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2'-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサン1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールなどの単独あるいは混合物、；エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,2-プロパンジアミン、ジエレントリアミン、トリエチレントトラミン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等のアミン化合物、及びヒドラジン、酸ヒドラジド等のヒドラジン類が挙げられる。特に1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパンが好ましい。

[0018] 本発明のウレタン樹脂組成物は、従来公知のポリウレタンの製造方法、例えば、ワンショット法、プレポリマー法または準プレポリマー法等の方法、さらに、バルク重合、溶液重合、エマルジョン重合、乳化重合等が使用できる。生産方式も従来から公知の方法でよく、スラブ方式、ダブルコンベア方

式、ホットキュア方式、コールドキュア方式、RIM方式、開放モードによる成形、複合材との一体成形、現場施工方式、スプレー方式、キャスト方式、注入、塗布、含浸等の方法が使用できる。製造の際には、ポリソシアネートとポリオールとをモル比 ($\text{NCO} / (\text{OH} + \text{NH}_2)$) が 0.8 ~ 1.1 で反応することが好ましい、より好ましくは 1.0 ~ 1.05 である。また、公知のウレタン化触媒、界面活性剤、その他の助剤等を、ウレタンを製造する際に一般的に用いられる添加量で使用することができる。

[0019] 更に、本発明のウレタン組成物は、必要により、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、充填剤、着色剤、強化剤、離型剤、難燃剤等を添加し得る。さらに、他の熱可塑性ポリウレタンエラストマーや、それ以外の汎用熱可塑性樹脂、例えば、ABS樹脂、AS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド等を本発明によるウレタン樹脂組成物の効果を損なわない範囲で添加し得る。本発明の組成物には、界面活性剤、触媒、安定剤、及び顔料から選ばれた各種添加剤を含有しても良い。

[0020] 本発明のウレタン組成物は、熱可塑性エラストマー (TPU)、熱硬化性エラストマー (TSU)、水性ポリウレタン樹脂、ラジカル硬化性ウレタン樹脂として使用でき、成形材料、接着剤、粘着剤、塗料、発泡体、シーリング剤、光硬化性樹脂等のあらゆる分野のポリウレタン製品に使用可能である。具体的用途は、糸、フィルム、シート、ベルト、ホース、ロール、タイヤ、防振材、パッキン、靴底等の3次元成形物、さらに、人工皮革、合成皮革、軟質・硬質発泡体、繊維材料、工業材料、電機電子材料、光学材料、医療材料、土木建設材料等多くの分野に使用することができる。

実施例

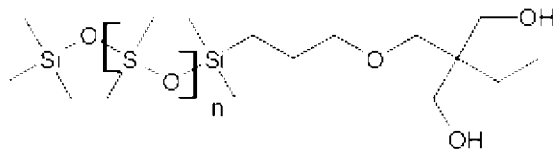
[0021] 以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これらに限定するものではない。また、文中の「部」、「%」は質量基準であるものとする。

[0022] 実施例1 (ラクトン変性片末端型シリコーンポリオールの合成)

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた1リットル4つ口フラスコに下記構造式の片末端に第1級水酸基を2個有し、他端に反応性基を有さ

ないオルガノポリシロキサン（水酸基価：41、1mg KOH/g 酸価：0.05mg KOH/g）500部、ε-カプロラクトン335部、反応触媒としてトリス-2-エチルヘキサン酸ブチル錫0.250部を仕込み、窒素を通じながら100℃ 13時間で反応させた。（反応終点は不揮発分（NV）を適宜測定し、NVが99.5%以上となった時終点とした。）13時間反応後、NVは99.7%に到達したので、樹脂をフラスコから取り出した。反応物の水酸基価は24.4mg KOH/g、酸価0.55mg KOH/gで常温（25℃）では白色固体、100℃では、透明液体の樹脂を得た。GPC測定による分子量分布は正規分布を示し、C13 NMR測定によるオルガノポリシロキサンの未反応1級水酸基の割合は、5%であった（即ち、ε-カプロラクトンと反応した1級水酸基は95%）。

[0023] [化1]



[0024] 実施例2～4

表1に示す配合部数、合成条件以外、実施例1と同様に合成した。

[0025] 比較例1～7

表1に示す配合部数、合成条件以外、実施例1と同様に合成した。

[0026] 上記実施例及び比較例で得られた樹脂を下記に示す方法で、不揮発分、水酸基価、酸価、分子量乖離率、未反応第1級水酸基の割合、GPC測定による分子量分布を測定した。

[0027] <不揮発分>

金属シャーレに試料1gを取りトルエンを5ml加え、107.5℃で1時間乾燥後の残量を求めた。

$$\text{不揮発分 (\%)} = (B - C) / (A - C) \times 100$$

但し、 A：金属シャーレ+乾燥前の試料の質量（g）

B : 金属シャーレ+乾燥後の試料の質量 (g)

C : 金属シャーレの質量

[0028] <水酸基価>

試料に無水酢酸及びピリジンからなるアセチル化剤を加えた後、115°C×1時間アセチル化した。次いで水を加え過剰の無水酢酸を酢酸に分解し、アセトン、トルエンを加えた後、N/2水酸化カリウムエチルアルコール溶液を用いて酢酸を中和滴定した。

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = (B - T) \times F \times 28.05 / S + AN$$

但し、 B : 空試験におけるN/2水酸化カリウムエチルアルコールの滴下量 (ml)

T : 本試験におけるN/2水酸化カリウムエチルアルコールの滴下量 (ml)

F : N/2水酸化カリウムエチルアルコールの力価

S : 試料採取量 (g)

AN : 試料の酸価

[0029] <酸価>

試料に中性溶媒 (トルエン/メタノール) を加え溶解した後、0.1N水酸化カリウムエチルアルコールで中和滴定した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = V \times F \times 5.611 / S$$

但し V : 0.1N水酸化カリウムエチルアルコールの滴下量 (ml)

F : 0.1N水酸化カリウムエチルアルコールの力価

S : 試料採取量 (g)

[0030] <分子量乖離率>

片末端ジオール型オルガノポリシロキサンの水酸基価、酸価、及びε-カプロラクトン/片末端ジオール型オルガノポリシロキサンのモル比から計算により求めた目標分子量と、得られた樹脂の水酸基価、酸価から計算により求めた実験分子量から乖離率を求めた。

分子量乖離率 (%) = (目標分子量 - 実験分子量) / 目標分子量 × 100
 但し、分子量 = 56100 × 2 / (水酸基価 + 酸価)

[0031] <未反応第1級水酸基の割合>

試料を重クロロホルムに溶解させ、常法により¹³C-NMRを測定した。
 65.5 ppm (未反応第1級水酸基に隣接する炭素に相当) に表れるピークと62.0 ppm (ラクトンと反応した第1級水酸基に隣接する炭素) に表れるピークから計算した。

未反応第1級水酸基の割合 (%) = 65.5 ppmピーク面積 / (65.5 ppmピーク面積 + 62.0 ppmピーク面積) × 100

[0032] <GPC測定による分子量分布>

試料をテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ (0.4%溶液)、ゲルパーミッションクロマトグラフ分析を行った。得られたチャートの形状を評価した。

[測定条件] 溶離液: THF カラム: TSK gel 流量: 1.0 ml / min

カラム: TSK gel G5・4・3・2 検出器: RI

[0033] 実施例 (ウレタンエラストマーシートの作成)

(ウレタンプレポリマーの合成)

4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート 484.1部を2リットルフラスコに入れ、ポリライト OD-X-640M (DIC製ポリエステルポリオール 分子量2000) 1000部と実施例1のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール 50.1部を混合し、窒素雰囲気下、70°Cで約5時間反応を行い、NCO当量525のシリコーン含有ウレタンプレポリマーを得た。

[0034] (ウレタンエラストマーの作成)

80°Cに温調したシリコーン含有ウレタンプレポリマー 400部と、4ブタンジオール/トリメチロールプロパンの70/30 (重量比) 混合物を 32.6部混合し、遠心成形機に注型して140°C×1時間の条件で硬

化させた後、二次キュアを110°C×16時間の条件で行い2mm厚のウレタンエラストマーシートを得た。得られたシートはやや白濁しているが透明感のある強靱なシートが得られた。

[0035] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
仕 込 み 部 数 (g)	片末端ジオール型オルガノポリシロキサン(g) 水酸基価:41.1mgKOH/g、酸価:0.05mgKOH/ g、分子量:2727	500	500	550	450
	ε-カプロラクトン(g)	335	335	276	377
	トリス-2-エチルヘキサン酸ブチル錫	0.250	0.250	0.248	0.248
	テトライソプロピルチタネート ε-カプロラクトン/片末端ジオール型オルガノポリシロキサンのモル比	16	16	12	20
計 算	合成温度(°C)	100	120	100	100
合 成 条 件	合成時間(Hrs)	13	15	15	14
	不揮発分(%)	99.7	99.7	99.8	99.7
得 ら れ た 樹 脂 の 性 状	水酸基価(mgKOH/g)	24.4	23.2	26.2	21.7
	酸価(mgKOH/g)	0.55	0.65	0.6	0.45
	分子量乖離率(%) *1	-1	3	2	1
	未反応第1級水酸基の割合(%) *2	5	8	7	3
	GPC測定による分子量分布	正規分 布	正規分 布	正規分 布	正規分 布

[0036]

[表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
仕込み部 数 (g)	片末端シオール型オルガノシリロキサン(g) 水酸基価:41.1mgKOH/g、酸価:0.05mgKOH/ g 分子量:2727	500	500	600	700	700		500
	片末端シオール型オルガノシリロキサン(g) 水酸基価22.0mgKOH/g、酸価:0.05mgKOH/ g 分子量:4998						600	
	ε-カプロラク톤(g)	335	335	201	117	117	219	335
	トリス-2-エチルヘキサン酸ブチル錫					0.245		
	テトライソプロピルチタネート	0.013	0.013	0.012	0.012		0.012	0.250
計算	ε-カプロラク톤／片末端シオール型オルガノシリロキサン のモル比	16	16	8	4	4	16	16
合成 条件	合成温度(°C)	180	150	150	150	100	100	100
	合成時間(Hrs)	9	10	11	11	32	20	反応終了せず
得られた 樹脂 の性 状	不揮発分(%)	99.5	99.5	99.6	99.7	99.6	99.8	—
	水酸基価(mgKOH/g)	19.9	22.9	28.9	33.6	32.9	15.4	—
	酸価(mgKOH/g)	0.28	0.5	0.25	0.3	0.31	0.65	—
	分子量乖離率(%) *1	22	5	6	4	6	54	—
	未反応第1級水酸基の割合(%) *2	19	16	30	44	29	20	—
	GPC測定による分子量分布	正規分布	正規分布	正規分布	ショルダーあり	ショルダーあり	2段ピーク	—

請求の範囲

- [請求項1] 片末端に第1級水酸基を2個有し、他端に反応性基を有さない分子量2000～4000のオルガノポリシロキサンにラクトンモノマーを温度80～140℃で触媒の存在下、1級水酸基1個あたり5～10モル開環付加重合することを特徴とするラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹の製造方法。
- [請求項2] 前記触媒が、錫系触媒であることを特徴とする請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹の製造方法。
- [請求項3] 前記錫系触媒が、トリス-2-エチルヘキサン酸ブチル錫であることを特徴とする請求項2記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹の製造方法。
- [請求項4] 系中触媒の濃度が、100～500ppmであることを特徴とする請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹の製造方法。
- [請求項5] ラクトンモノマーが、 ϵ -カプロラクトンである請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹の製造方法。
- [請求項6] ラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹が、ラクトンモノマーを8モルずつオルガノポリシロキサンの片側の2個の第1級水酸基に付加したものである請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹の製造方法。
- [請求項7] 請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹を配合したポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項8] 片末端に第1級水酸基を2個有し、他端に反応性基を有さない分子量2000～4000のオルガノポリシロキサンにラクトンモノマーを温度80～140℃で触媒の存在下、1級水酸基1個あたり5～10モル開環付加重合することを特徴とするラクトン変性片末端型シリコーンポリオール¹の製造方法。
- [請求項9] 前記触媒が、錫系触媒であることを特徴とする請求項1記載のラクト

ン変性片末端型シリコーンポリオール^oの製造方法。

- [請求項10] 前記錫系触媒が、トリス-2-エチルヘキサン酸ブチル錫であることを特徴とする請求項2記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール^oの製造方法。
- [請求項11] 系中触媒の濃度が、100~500ppmであることを特徴とする請求項1~2いずれか記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール^oの製造方法。
- [請求項12] ラクトンモノマーが、 ϵ -カプロラクトンである請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール^oの製造方法。
- [請求項13] ラクトン変性片末端型シリコーンポリオール^oが、ラクトンモノマーを8モルずつオルガノポリシロキサン^oの片側の2個の第1級水酸基に付加したものである請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール^oの製造方法。
- [請求項14] 請求項1記載のラクトン変性片末端型シリコーンポリオール^oを配合したポリウレタン樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/38(2006.01)i, C08G77/445(2006.01)i, C08G63/695(2006.01)i,
C08G18/61(2006.01)i, C08L75/04(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)

C08G77/00-77/62, C08G63/00-63/91, C08G18/00-18/87, C08L75/00-75/16

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CA/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	JP 3-6230 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 January 1991 (11.01.1991), claims; page 3, lower left column, 3rd line from the bottom to lower right column, line 8 & US 5179142 A	1-14
A	JP 62-501848 A (Thoratec Laboratories Corp.), 23 July 1987 (23.07.1987), claims; page 4, lower left column, line 6 to 2nd line from the bottom & US 4663413 A & EP 208734 A & WO 1986/004072 A1	1-14

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
29 March, 2011 (29.03.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/38(2006.01)i, C08G77/445(2006.01)i, C08G63/695(2006.01)i, C08G18/61(2006.01)i, C08L75/04(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. C08G77/00-77/62, C08G63/00-63/91, C08G18/00-18/87, C08L75/00-75/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)

CA/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	JP 3-6230 A (信越化学工業株式会社) 1991.01.11, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄下から第3行~右下欄第8行 & US 5179142 A	1-14
A	JP 62-501848 A (ソラテック ラボラトリス コーポレーション) 1987.07.23, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄第6行~下から第2行 & US 4663413 A & EP 208734 A & WO 1986/004072 A1	1-14
A	JP 6-345858 A (ダイセル化学工業株式会社) 1994.12.20, 特許請求の範囲, 【0010】 (ファミリーなし)	3, 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

29.03.2011

国際調査報告の発送日

12.04.2011

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

4 J

9 4 5 6

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 1-299819 A (株式会社レグルス) 1989. 12. 04, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第8~9行 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2-228323 A (大日精化工業株式会社, 浮間合成株式会社) 1990. 09. 11, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄第5行 & EP 473812 A1	1-14
A	JP 8-3300 A (大日精化工業株式会社, 浮間合成株式会社) 1996. 01. 09, 特許請求の範囲, 【0037】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2-99558 A (竹本油脂株式会社) 1990. 04. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 7-70323 A (ツッカー-ケミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 1995. 03. 14, 特許請求の範囲 & US 5446119 A & EP 646617 A1	1-14