

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-77243

(P2006-77243A)

(43) 公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int.C1.	F 1	CO8G 18/42	Z	テーマコード (参考) 4 J O 3 4
CO8G 18/42	(2006.01)	CO8G 18/42	Z	
CO9K 3/16	(2006.01)	CO9K 3/16	104E	
CO8G 18/48	(2006.01)	CO9K 3/16	108D	
CO8G 18/66	(2006.01)	CO9K 3/16	102E	
		CO8G 18/48	Z	
				審査請求 未請求 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 44 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2005-248637 (P2005-248637)	(71) 出願人	504037346 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト Bayer Material Scien ce AG ドイツ連邦共和国デーー51368レーフ エルクーゼン	
(22) 出願日	平成17年8月30日 (2005.8.30)			
(31) 優先権主張番号	102004042033.5			
(32) 優先日	平成16年8月31日 (2004.8.31)			
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)			
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された帯電防止性を有するポリウレタンエラストマー

## (57) 【要約】

【課題】 ポリウレタン形成反応混合物中に帯電防止成分を含めることによって、帯電防止に対して向上した性質を有するポリウレタンエラストマーを製造する。

【解決手段】 帯電防止成分には、特定の式に対応する四級アルキルアンモニウムモノアルキルサルフェートの少なくとも一種と、(i) 特定の式に対応する、鎖状で、OH基を有さないジカルボン酸エステル及び/又は(ii) ラクトンの特定の群から選択される化合物の少なくとも一種が含まれる。これらのポリウレタンエラストマーは、ローラー、スプリング要素、マット、クッション、自動車の安全部品、靴底及び靴の構成部品を製造するために、特に有用である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

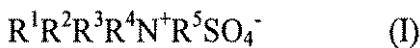
## 【請求項 1】

- a) ジ - 及び / 又はポリ - イソシアネートと  
 b) 20 ~ 280 の OH 値と 1.5 ~ 3 の平均官能価を有する少なくとも一種のポリエスチルポリオール、  
 c) 場合により、10 ~ 150 の OH 値と 1.5 ~ 8.0 の官能価を有するポリエーテルポリオール及び / 又は 20 ~ 280 の OH 値と 1.5 ~ 3.0 の官能価を有するポリエーテルエスチルポリオール、並びに  
 d) 場合により、150 ~ 1870 の OH 値を有する、低分子量鎖延長剤及び / 又は架橋剤  
 10  
 との反応生成物を含んで成るポリウレタンエラストマーであって、

前記反応生成物は、

- e) アミン及び / 又は有機金属触媒、  
 f) 下記のものを含んで成る帯電防止成分  
 f 1) 下記式

## 【化 1】



[但し、

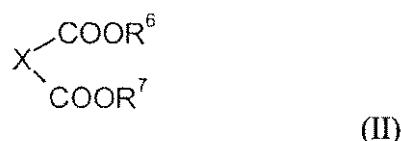
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、互いに独立して、各々 1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基であって、これらの四つの基の炭素原子の合計の数は 70 以下であり、

R<sup>5</sup> は、2 ~ 10 の炭素原子を有するアルキル基を示す]  
 20  
 によって示される四級アルキルアンモニウムモノアルキルサルフェートを、ポリウレタンエラストマーの全重量を基準として、約 0.5 ~ 約 15 重量 %、及び

f 2)

(i) 下記式

## 【化 2】



[但し、

X は、1 ~ 20 の炭素原子を有する基又は結合を示し、及び  
 R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は、互いに独立して、各々が、1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基を示す]

によって示される、鎖状で、OH 基を有さないジカルボン酸エステル  
 (i i) - ブチロラクトン、- バレロラクトン、- , - , - 及び  
 - ジメチルブチロラクトンから成る群からの少なくとも一種のラクトン及び  
 30  
 (i i i) (i) と (i i) の混合物

から成る群から選択される少なくとも一種の化合物を、ポリウレタンエラストマーの全重量を基準として、約 1.5 ~ 約 7.5 重量 %

g) 場合により、発泡剤、並びに

f) 場合により、添加剤及び / 又は助剤物質  
 の存在下でのものであるポリウレタンエラストマー。

## 【請求項 2】

ポリエスチルポリオール b ) は、1.8 ~ 2.4 の平均官能価を有する請求項 1 に記載のポリウレタンエラストマー。

## 【請求項 3】

10

20

30

40

50

ポリエステルポリオールb)は、約28～約150のOH価を有する請求項1に記載のポリウレタンエラストマー。

**【請求項4】**

ポリエーテルポリオールは、約1.8～約6の官能価を有する請求項1に記載のポリウレタンエラストマー。

**【請求項5】**

ポリエーテルエステルポリオールc)は、約1.8～約2.4の官能価を有する請求項1に記載のポリウレタンエラストマー。

**【請求項6】**

請求項1に記載のポリウレタンエラストマーを含んで成る成形物品。

10

**【請求項7】**

請求項1に記載のポリウレタンエラストマーから製造されたローラー。

**【請求項8】**

請求項1に記載のポリウレタンエラストマーから製造されたバネ要素。

**【請求項9】**

請求項1に記載のポリウレタンエラストマーから製造されたマット又はクッション。

**【請求項10】**

請求項1に記載のポリウレタンエラストマーから製造された自動車の安全部品。

**【請求項11】**

請求項1に記載のポリウレタンエラストマーから製造された靴底及び靴の部品。

20

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、帯電防止に向けて改良された(又は向上した)性質を有するポリウレタンエラストマー(PURエラストマー)に関し、それらの製造方法及び使用に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

コンパクト(又は緻密)な形態の又は多孔質の(即ち、軽く発泡した)形態の半硬質弾性ポリウレタン成形品は、ポリエステル-ポリウレタン組成物に基づいて及びポリエーテルウレタン組成物に基づいて構成される。これらの材料の静電気の放電を改良するために、帯電防止(又は静電気防止)作用を有する添加剤が、ポリエーテルウレタン組成物に加えられる。

30

**【0003】**

帯電防止剤(又は静電気防止剤)として有用な既知の添加剤には、テトラアルキルアンモニウムアルキルサルフェート(例えば、Polyurethane Handbook, Guenther Oertel, Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1993 参照)が含まれ、それは、濃厚物の形態で、又は溶液の形態で、好ましくはエチレングリコール又は1,4-ブタンジオール中で、PUR反応組成物に加えられる。

**【0004】**

アルキルアンモニウムサルフェートは、それらがポリウレタン反応及び典型的な二次反応、例えばポリ尿素及びアロファネート形成に積極的に影響しないので、特に適する。

40

**【0005】**

E P - A 1 3 3 6 6 3 9は、二成分ポリウレタン用内部帯電防止剤として四級アンモニウム化合物の使用を開示する。それらは、ポリウレタンの全量を基準として、0.5～3.0重量%の量で使用される。アンモニウム化合物の融点範囲を低下させるために、融点を低下させる化合物、例えばブチロラクトンが加えられる。

**【0006】**

しかし、これらの添加剤は、低い帯電防止価を達成するために場合によりPUR反応組成物に大量に加えなければならないという短所がある。それらは、PURマトリッ

50

クス中に「充填剤」として存在するので、PURの弾性及び強度は、それらの含有量が増加するとともに、損なわれる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

発明の要約

本発明の目的は、PURフォーム中の帯電防止剤としてのテトラアルキルアンモニウムアルキルサルフェートの作用を改良し、その結果、帯電防止価を維持しながらその添加剤の量を減少させることができると又は使用する量は同じであるがより低い(即ち、より良好な)帯電防止価を達成することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

テトラアルキルアンモニウムアルキルサルフェートの帯電防止作用を、以下より十分に記載する特定の化合物を同時に加えることによって、著しく改良(又は向上)することが可能なことが、驚くべきことに見出された。静電気の放電効果に関して二倍~五倍の増加を達成することができる。

【0009】

発明の詳細な説明

本発明は、下記反応によってポリウレタンエラストマーを製造する:

20

a) 少なくとも一種のジ-及び/又はポリ-イソシアネートと

b) 約20~約280、好ましくは約28~約150のOH価と約1.5~約3、好ましくは約1.8~約2.4の平均官能価を有する少なくとも一種のポリエステルポリオール、

c) 場合により、約10~約150のOH価と約1.5~約8.0、好ましくは約1.8~約6.0の官能価を有する少なくとも一種のポリエーテルポリオール及び/又は約20~約280のOH価と約1.5~約3.0、好ましくは約1.8~約2.4の官能価を有する少なくとも一種のポリエーテルエステルポリオール、並びに

d) 場合により、約150~約1870のOH価を有する、低分子量鎖延長剤及び/又は架橋剤の少なくとも一種

30

との反応であって、

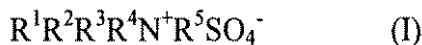
前記反応は、

e) 少なくとも一種のアミン及び/又は有機金属触媒、

f) 下記のものを含んで成る帯電防止成分

f1) 下記式(I)

【化1】



[但し、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、互いに独立して、各々 $\text{C}_{1\sim 20}$ のアルキル基であつて、これらの四つの基の炭素原子の合計の数は70以下であり、

$\text{R}^5$ は、 $\text{C}_{2\sim 10}$ のアルキル基を示す]

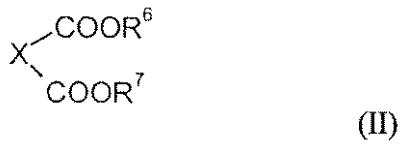
によって示される少なくとも一種の四級アルキルアンモニウムモノアルキルサルフェート、及び

f2) 下記の群から選択される少なくとも一種の化合物

(i) 下記式(II)

40

## 【化2】



[但し、

Xは、1～20の炭素原子を有する基又は結合を示し、及び

R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、互いに独立して、各々が、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基を示す]

によって示される、鎖状で、OH基を有さないジカルボン酸エステルの少なくとも一種、 10

(i i) 下記群から選択される少なくとも一種のラクトン： - プチロラクトン、 - バレロラクトン、 - , - , - 及び - ジメチルブチロラクトン、及び  
(i i i) (i) 及び (i i) の混合物

g) 場合により、少なくとも一種の発泡剤、並びに

f) 場合により、少なくとも一種の添加剤及び/又は助剤物質  
の存在下に行われる。

## 【0010】

四級アルキルアンモニウムアルキルサルフェートf 1)は、ポリウレタンエラストマーを基準として、0.5～1.5重量%の量で存在し、化合物f 2)は、1.5～7.5重量%の量で存在する。 20

## 【0011】

本発明は、本発明のポリウレタンエラストマーに基づく成形物品を更に提供する。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

第一工程で、ポリエステルポリオールb)の少なくとも部分又はポリエステルポリオールb)とポリオール成分c)との混合物と、少なくとも一種のジ-又はポリ-イソシアネートa)から、イソシアネート基を有する重付加生成物を好都合に製造するプレポリマー法によって、本発明のPURエラストマーを製造することが好ましい。第二工程で、未反応イソシアネート基を有するそのようなプレポリマーから、ポリオール成分b)及び/又は場合により成分c)のいずれかの残留部分及び/又は場合により低分子量鎖延長剤及び/又は架橋剤d)及び/又は触媒e)を用いる反応によって、調整された帯電防止性を有するPURエラストマーを製造することができる。成分f)をポリオールb)と混合することが好ましい。第二工程で、発泡剤g)をポリオールb)に加えることで、200～1200kg/m<sup>3</sup>の型密度を有する微孔質PURエラストマーを製造することができる。 30

## 【0013】

本発明のPURエラストマーから製造される成形品は、f)の含有量に依存して、100k～1000M(EN344に基づいて測定)の範囲の帯電防止性を有する。

## 【0014】

本発明に基づくPURエラストマーを製造するために、ポリイソシアネートa)のNCO基と、成分b)、c)、d)のイソシアネート基反応性水素と使用されたいずれかの化学的に活性な発泡剤の合計との当量比が、0.8：1～1.2：1、好ましくは0.90：1～1.15：1及びより好ましくは0.95：1～1.05：1となるような量で、成分を反応させる。 40

## 【0015】

本発明に基づく方法に適する出発イソシアネート成分a)には、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族及び複素環式ポリイソシアネート、例えば、W. Sieffken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, page 75-136に記載のものが含まれる。適するイソシアネートの例には、式：Q(NCO)<sub>n</sub>

[但し、

n = 2～4、好ましくは2、及び

10

20

30

40

50

Qは、2～18の炭素原子、好ましくは6～10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；4～15の炭素原子、好ましくは5～10の炭素原子を有する脂環式炭化水素基；6～15の炭素原子、好ましくは6～13の炭素原子を有する芳香族炭素水素基；及び8～15の炭素原子、好ましくは8～13の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基を示す]によって示されるものが含まれる。そのようなイソシアネートの例には、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、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-及び-1,4-ジイソシアネート及びそれらの異性体のいずれかの所望の混合物；1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン、2,4-及び2,6-ヘキサハイドロトルエンジイソシアネート及びそれらの異性体のいずれかの所望の混合物；ヘキサハイドロ-1,3-及び-1,4-フェニレンジイソシアネート、パーサイドロ-2,4'-及び-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート；1,3-及び1,4-フェニレンジイソシアネート；1,4-デュレンジイソシアネート(DDI)；4,4'-スチルベンジイソシアネート；3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート(TODI)；2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)及びそれらの異性体のいずれかの所望の混合物；ジフェニルメタン-2,4'-及び/又は-4,4'-ジイソシアネート(MDI)；及びナフチレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)が含まれる。

## 【0016】

トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート；アニリン-ホルムアルデヒド縮合後ホスゲン化によって得られるようなポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、例えば、GB-PS 874 430 及び GB-PS 848 671 に記載のもの；例えばUS-A 3 454 606に基づくm-及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート；パークロロ化アリールポリイソシアネート、例えば、US-A 3 277 138 に記載のもの；カルボジイミド基を有するポリイソシアネート、例えば、US-A 3 152 162 及び DE-A 25 04 400, 25 37685 及び 25 52 350 に記載のもの；ノルボルナンジイソシアネート、例えば、US-A 3 492 301 に記載のもの；アロファネート基を有するもの、例えば、GB-PS 994 890, BE-PS 7 61 626 及び NL-A 7 102 524 に記載のもの；イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート、例えば、US-A 3 001 9731, DE-C 10 22 789, 12 22 067 及び 1 027 394 及び DE-A 1 929 034 及び 2 004 048 に記載のもの；ウレタン基を有するポリイソシアネート、上述したようなものの、例えば、BE-PS 752 261 及び US-A 3 394 164 及び 3 644 457 に記載のもの；アシル化尿素基を有するポリイソシアネート、例えば、DE-C 1 230 778 に記載のもの；ビウレット基を有するポリイソシアネート、例えば、US-A 3 124 605, 3 201 372 及び 3 124 605 及び GB-PS 889 050 に記載のもの；テロメリゼーション反応によって製造されるポリイソシアネート、例えば、US-A 3 654 106 に記載のもの；エステル基を有するポリイソシアネート、例えば、GB-PS 965 474 及び 1 072 956, US-A 3 567 763 及び DE-C 12 31 688 に記載のもの；上述のイソシアネートとアセタールとの反応生成物、DE-C 1 072 385 に記載のようなもの；及びポリマー脂肪酸エステルを含むポリイソシアネート、例えば、US-A 3 455 883 に記載のものも適するものとして例示できる。

## 【0017】

イソシアネートの商業的生産で得られるイソシアネート基含有蒸留残渣を、場合により一又はそれ以上の上述のポリイソシアネートに溶解して用いることも可能である。上述のポリイソシアネートのいずれかの所望の混合物を用いることもできる。

## 【0018】

商業的に容易に入手できるポリイソシアネートを使用することが好ましく、例えば、2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート及びそれらの異性体のいずれかの所望の混合物(TDI)；4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、例えばアニリン-ホルムアルデヒド縮合後ホスゲン化によって製造されるもの(粗MDI)；及びカルボジイミド基、ウレントイミン基、ウ

10

20

30

40

50

レタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基又はビウレット基を有するポリイソシアネート(変性(又は修飾)ポリイソシアネート)、特に、2,4-及び/又は2,6-トルエンジイソシアネートから又は4,4'-及び/又は2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから誘導されるそれらの変性ポリイソシアネートを例示できる。ナフチレン-1,5-ジイソシアネート及び上述のポリイソシアネートの混合物も、極めて適する。

#### 【0019】

しかし、本発明を行う際に、イソシアネート基を有するプレポリマーを使用することが特に好ましく、プレポリマーは、少なくともポリエステルポリオールb)の部分又はポリエステルポリオールb)、ポリオール成分c)及び/又は鎖延長剤及び/又は架橋剤d)の混合物の少なくとも部分と、TDI、MDI、TODI、DIBDI、NDI、DDIの群からの少なくとも一種の芳香族ジイソシアネート、好ましくは4,4'-MDI及び/又は2,4-TDI及び/又は1,5-NDIとの反応によって製造され、ウレタン基とイソシアネート基を有し、10~27重量%、好ましくは12~25重量%のNCO含有量を有する重付加生成物を形成する。

#### 【0020】

既に述べたように、イソシアネート基を有するプレポリマーの製造の際に、b)、c)及びd)の混合物を使用することができる。しかし、鎖延長剤又は架橋剤d)を用いないで製造されたイソシアネート基を有するプレポリマーが特に好ましい。

#### 【0021】

未反応イソシアネート基を有するプレポリマーを、触媒の存在下に、製造することができる。しかし、触媒の不存在下にイソシアネート基を有するプレポリマーの製造すること及びPURエラストマーの製造のためのみに反応混合物中に触媒を加えることもできる。

#### 【0022】

適するポリエステルポリオールb)を、例えば、2~12の炭素原子を有する有機ジカルボン酸、好ましくは4~6の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸と、多価アルコール、2~12の炭素原子、好ましくは2~10の炭素原子を有する、好ましくはジオールとから製造することができる。

#### 【0023】

適するジカルボン酸には、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸が含まれる。ジカルボン酸は、各々単独で、又は互いに混合物の形態で使用することができる。遊離のカルボン酸の代わりに、対応するジカルボン酸誘導体、例えばジカルボン酸と1~4の炭素原子を有するアルコールとのモノエステル及び/又はジエステル、及び/又はジカルボン酸無水物を用いることもできる。コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸のジカルボン酸混合物を、例えば、20~35/35~50/20~32重量部の相対的な比で用いることが好ましく、セバシン酸を用いることが好ましく、特にアジピン酸を用いることが好ましい。

#### 【0024】

適するジ-及びポリ-アルコールの例には、エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-及び1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン及びペントエリスリトールが含まれる。1,2-エタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン及び少なくとも二つの上述のジオールの混合物、特に、エタンジオール、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサンジオール、グリセロール及び/又はトリメチロールプロパンの混合物が含まれる。ラクトン、例えば-カプロラクトン、又はヒドロキシカルボン酸、例えば、o-ヒドロキシカプロン酸及びヒドロキシ酢酸のポリエステルポリオールを用いることもできる。

10

20

30

40

50

## 【0025】

ポリエステルポリオールを製造するために、有機、例えば芳香族及び好ましくは脂肪族、多カルボン酸及び／又は多カルボン酸誘導体と多価アルコールとを、触媒無しに、又はエステル化触媒の存在下、（好ましくは、例えばチッソ、一酸化炭素、ヘリウム及び／又はアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で）、溶液中で及び溶融物中で、150～300、好ましくは180～230の温度で、場合により減圧下で、所望の酸価（有利には10より小さい、好ましくは1より小さい）に達するまで、重合させることができる。

## 【0026】

好ましい製造方法において、エステル化混合物を上述の温度、通常の圧力下で、その後500mbarより小さい、好ましくは10～150mbarの圧力下で重縮合に付し、80～30、好ましくは40～30の酸価にする。適するエステル化触媒には、下記のものが含まれる：金属、金属酸化物又は金属塩の形態の鉄、カドミウム、コバルト、鉛、亜鉛、アンチモン、マグネシウム、チタン及びスズ触媒。しかし、縮合水の共沸蒸留のために、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン又はクロロベンゼン等の希釈剤及び／又は同伴剤（entrainer）の存在下、重縮合を液相中で行ってもよい。

## 【0027】

ポリエステルポリオールを製造するために、有機多カルボン酸及び／又はそれらの誘導体は、約1：1～約1.8、好ましくは約1：1.05～約1.2：1のモル比で、多価アルコールとの重縮合に付することが好都合である。得られるポリエステルポリオールは、約1.5～約3、好ましくは約1.8～約2.4の官能価及び300～8400、好ましくは400～6000、特には800～3500の数平均分子量を有することが好ましい。

## 【0028】

ポリエーテルポリオール及び／又はポリエーテルエステルポリオールc）は、場合により本発明に基づくエラストマーの製造に使用される。ポリエーテルポリオールは、いずれかの既知の方法によって、例えば、触媒としてアルカリ水酸化物又はアルカリアルコレートの存在下、少なくとも一種の開始剤分子（その中に結合した約2～約3の反応性水素原子を含む）の添加を用いる、アルキレンオキサイドのアニオン重合によって、又は例えば五塩化アンチモン又はフッ化ホウ素エテレート（etherate）等のルイス酸の存在下、アルキレンオキサイドのかチオン重合によって製造することができる。適するアルキレンオキサイドは、アルキレン基中に2～4の炭素原子を含む。例には、テトラハイドロフラン、1，2-プロピレンオキサイド、1，2-及び2，3-ブチレンオキサイドが含まれ、エチレンオキサイド及び／又は1，2-プロピレンオキサイドの使用が好ましい。アルキレンオキサイドは、個々に、別法では連続的に又は混合物の形態で使用することができる。1，2-プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとの混合物が好ましく使用されるが、エチレンオキサイドは10～50%の量で使用され、エチレンオキサイド末端プロック（EO-キャップ）を形成し、その結果、得られるポリオールは、70%を超える一级OH末端基を含む。ポリエーテルポリオール用に適する開始剤分子には、下記のものが含まれる：水及び二価及び三価アルコール、例えばエチレングリコール、1，2-プロパンジオール及び1，3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1，4-エタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン等。適するポリエーテルポリオール、好ましくはポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオールは、1.5～8の官能価を有し、500～8000、好ましくは800～6000の数平均分子量を有する。

## 【0029】

ポリエーテルポリオールとして、ポリマー修飾ポリエーテルポリオールも適し、グラフトポリエーテルポリオールが好ましく、特にスチレン及び／又はアクリロニトリルに基づくものであり、それらは、分散相として通常1～50重量%、好ましくは2～25重量%の量で、一又はそれ以上の無機充填剤、ポリ尿素、ポリヒドラジド、ポリウレタン（その中に結合した三級アミンを含む）及び／又はメラミンを含む、ポリエーテルポリオール分

10

20

30

40

50

散物中で、また上述のポリエーテルポリオール中で、アクリロニトリル、スチレン又は好ましくはスチレンとアクリロニトリルの混合物（例えば、約90：10～約10：90、好ましくは約70：30～約30：70の重量比）の現場重合により製造される。

### 【0030】

b)とc)の相溶性を向上するために、c)として、ポリエーテルエステルポリオールを使用又は添加することもできる。これらは、好ましくは約1.5～約3、より好ましくは約1.8～約2.4の官能価、及び約400～約6000、好ましくは約800～約3500の数平均分子量を好ましくは有するポリエステルポリオールのエトキシリ化又はプロポキシリ化によって得られる。

### 【0031】

しかし、そのようなポリエーテルエステルc)は、上述したタイプのエーテルポリオールと、b)の下で記載したものに対応する使用されるいずれかのエステル成分とのモノエステル化によって得ることもできる。そのようなポリエーテルエステルは、約1.5～約3、特に約1.8～約2.4の官能価、及び好ましくは約400～約6000、より好ましくは約800～約3500の数平均分子量を有することが好ましい。

### 【0032】

本発明に基づくPURエラストマーを製造するために、化合物d)として、低分子量二官能価鎖延長剤、三官能価又は四官能価架橋剤、又は鎖延長剤及び架橋剤の混合物を更に使用してよい。

### 【0033】

そのような鎖延長剤及び架橋剤d)は、PURエラストマーの機械的特性、特に硬度（又は硬さ）を変更（又は修正）するために用いられる。適する鎖延長剤には、下記のものが含まれる：アルカンジオール、ジアルキレングリコール及びポリアルキレンポリオール。適する架橋剤には、下記のものが含まれる：三価又は四価アルコール及び3～4の官能価を有するオリゴマーのポリアルキレンポリオール。そのような鎖延長剤及び架橋剤は、通常、800より小さい、好ましくは約18～約400、より好ましくは約60～約300の分子量を有する。好ましい鎖延長剤は、下記のものである：2～12の炭素原子、好ましくは2，4又は6の炭素原子を有するアルカンジオール、例えば、エタンジオール、1，6-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-デカンジオール及び特に1，4-ブタンジオール；4～8の炭素原子を有するジアルキレングリコール、例えばジエチレングリコール及びジブロピレングリコール；及びポリオキシアルキレングリコール。下記のものも適する：通常12以下の炭素原子を有する分枝状及び/又は不飽和アルカンジオール、例えば1，2-プロパンジオール、2-メチル1，3-プロパンジオール、2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、2-ブテン-1，4-ジオール及び2-ブチン-1，4-ジオール；2～4の炭素原子を有するグリコールとテレフタル酸とのジエステル、例えばテレフタル酸ビスエチレングリコール又はテレフタル酸ビス-1，4-ブタンジオール；ヒドロキノン又はレゾルシノールのハイドロオキシアルキレンエーテル、例えば1，4-ジ-（-ヒドロキシエチル）-ヒドロキノン又は1，3-（-ヒドロキシエチル）-レゾルシノール；2～12の炭素原子を有するアルカノールアミン、例えばエタノールアミン、2-アミノプロパノール及び3-アミノ-2，2-ジメチルプロパノール；N-アルキルジアルカノールアミン、例えばN-メチル-及びN-エチル-ジエタノールアミン；2～15の炭素原子を有する脂肪族（及び脂環式）ジアミン、例えば1，2-エチレンジアミン、1，3-プロピレンジアミン、1，4-ブチレンジアミン及び1，6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、1，4-シクロヘキサメチレンジアミン及び4，4'-ジアミノジシクロヘキシリメタン；N-アルキル-置換、N，N'-ジアルキル-置換及び芳香族ジアミン、それは、N-アルキル基内の、1～20の炭素原子、好ましくは1～4の炭素原子を有するアルキル基によって芳香族基上で置換されてよく、例えばN，N'-ジエチル-、N，N'-ジ-sec-c-ペンチル-、N，N'-ジ-sec-c-ヘキシリ-、N，N'-ジ-sec-c-デシリ-。

10

20

30

40

50

及び N , N ' - ジシクロヘキシリ - 、 ( p - 及び m - ) - フェニレンジアミン、 N , N ' - ジメチル - 、 N , N ' - ジエチル - 、 N , N ' - ジイソプロピル - 、 N , N ' - ジ - sec - ブチル - 、 N , N ' - ジシクロヘキシリ - 、 - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジフェニルメタン、 N , N ' - ジ - sec - ブチルベンジジン、メチレン - ビス ( 4 - アミノ - 3 - 安息香酸メチルエステル ) 、 2 , 4 - クロロ - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジフェニルメタン、及び 2 , 4 - 及び 2 , 6 - トルエンジアミン。

## 【 0034 】

これらの化合物は、成分 d ) として個々に又は混合物の形態で使用できる。鎖延長剤及び架橋剤の混合物を使用することもできる。

## 【 0035 】

PUR エラストマーの硬度を調整するために、構成成分 b ) 、 c ) 及び d ) を、広い相対的な比率で変えることができる。反応混合物中の成分 d ) の含有量が増えるにつれて、硬度は増加する。

## 【 0036 】

材料の所望の硬度を得るために、構成成分 b ) 、 c ) 及び d ) の必要量を、実験による簡単な方法で決定することができる。高分子量化合物 b ) 及び c ) の 100 重量部当たり、鎖延長剤及び / 又は架橋剤 d ) を 1 ~ 50 重量部、好ましくは 3 ~ 20 重量部の量で用いることが好ましい。

## 【 0037 】

成分 e ) として当業者に既知のいずれかのアミン触媒を用いることができる。そのような触媒には、下記のものが含まれる：三級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、 N - メチル - モルフォリン、 N - エチル - モルフォリン、 N , N , N ' , N ' - テトラメチル - エチレンジアミン、ペンタメチル - ジエチレン - トリアミン及び高級同族体 (DE-A 26 24 527 及び 26 24 528) ; 1 , 4 - ジアザ - ビシクロ - [ 2 . 2 . 2 ] - オクタン； N - メチル - N ' - ジメチルアミノエチル - ピペラジン；ビス - ( ジメチルアミノアルキル ) - ピペラジン； N , N - ジメチルベンジルアミン； N , N - ジメチルシクロヘキシリアミン； N , N - ジエチルベンジルアミン；ビス - ( N , N - ジエチルアミノエチル ) アジペート； N , N , N ' , N ' - テトラメチル - 1 , 3 - プタンジアミン； N , N - ジメチル - - フェニル - エチル - アミン；ビス - ( ジメチルアミノプロピル ) - 尿素； 1 , 2 - ジメチルイミダゾール； 2 - メチルイミダゾール；モノサイクリック及びバイサイクリックアミジン；ビス - ( ジアルキルアミノ ) アルキルエーテル；及びアミド基（好ましくはホリムアミド基）を有する三級アミン (DE-A 25 23 633 及び 27 32 292 に基づくもの）。適する触媒には、二級アミンの既知のマンニッヒ塩基 (Mannich base) 、例えばジメチルアミン；及びアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒド；ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン又はシクロヘキサン；及びフェノール、例えばフェノール、ノニルフェノール又はビスフェノールも含まれる。イソシアネート基に対して活性の水素原子を含む三級アミン触媒には下記のものが含まれる：トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、 N - メチル - ジエタノールアミン、 N - エチル - ジエタノールアミン、 N , N - ジメチル - エタノールアミン、それらとアルキレンオキサイド例えばプロピレンオキサイド及び / 又はエチレンオキサイドとの反応生成物、二級 - 三級アミン (DE-A 27 32 292 に記載のもの)。触媒として、炭素 - ケイ素結合を有するシリアミン (silamine) 、例えば US-A 3 620 984 に記載のもの、例えば、 2 , 2 , 4 - トリメチル - 2 - シラモルホリン (silamorpholine) 及び 1 , 3 - ジエチル - アミノメチル - テトラメチル - ジシロキサンを用いることもできる。触媒として、チッソ含有塩基、例えばテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド及びヘキサハイドロトリアジンも使用してよい。NCO 基とツェレビチノフ (Zerewitinoff) - 活性水素原子との間の反応は、ラクタムとアザラクタムによって、極めて促進される。本発明に基づいて、追加の触媒として、有機金属化合物、特に有機スズ化合物の共用も可能である。触媒活性を有し適する有機金属化合物は、スズ誘導体の他に、硫黄含有化合物例えばジ - n - オクチル - スズメルカブチド、好ましくはカルボン酸のスズ (II) 塩、例えばスズ (II) アセテート、スズ (

10

20

30

40

50

I I ) オクトエート、スズ( I I ) エチルヘキサノエート及びスズ( I I ) ラウレート、及びスズ( I V ) 化合物、例えばジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート及びジオクチルスズジアセテート、及びチタン含有化合物、例えばチタン及びビスマスアルコレート及びカルボキシレートである。

## 【0038】

触媒又は触媒の組み合わせは、イソシアネートに対して反応性の水素原子を少なくとも二つ有する化合物の合計を基準として、通常、約 0.001 ~ 1.0 重量%、好ましくは 0.01 ~ 1 重量% の量で用いられる。

## 【0039】

成分 f ) 中の f 1 ) として有用な材料には、当業者に既知のいずれかの四級アルキルアンモニウムモノアルキルサルフェート(硫酸エステル又は硫酸塩)が含まれ、その中のアンモニウムカチオンと結合した四つのアルキル基は、互いに独立して、1 ~ 20 の炭素原子鎖長を有してよく、直鎖状、分枝状又は部分的に環状の形態であってよく、70まで及び70を含む炭素原子含有量を有してよい。サルフェートアニオンのアルキル基は、2 ~ 5 の炭素原子鎖長を有してよい。

## 【0040】

成分 f ) 中の成分( f 2 )の( i ) として有用な化合物には、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸及び / 又はデカン二酸のアルキルエステルが含まれる。脂肪族及び脂環式モノアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、エチレンヘキサノール、オクタノール、デカノール及びドデカノール及びシクロヘキサノール、それらの異性体、及び芳香族アルコール、例えばフェノール及びそのアルキル置換誘導体、及びナフトール及びそのアルキル置換誘導体は、ジカルボン酸のエステル化に有用である。

## 【0041】

成分( f 2 )の化合物( i i )には、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、 , - 、 , - 及び - ジメチルブチロラクトン及びそれらの混合物が含まれる。

## 【0042】

本発明の方法は、コンパクト(又は緻密な)PURエラストマー、例えば湿気及び発泡剤非存在下、PUR成型(又はキャスティング: casting)エラストマーを製造することを可能とする。

## 【0043】

多孔質、好ましくは微孔質のPURエラストマーを製造するために、発泡剤 g ) が使用される。好ましい発泡剤は、水であり、それは、現場で有機ポリイソシアネート a ) 又はイソシアネート基を有するプレポリマーと反応して二酸化炭素とアミノ基を形成し、アミノ基は更に次々と他のイソシアネート基と反応し、尿素基を形成し、従って鎖延長剤として作用する。

## 【0044】

所望の密度を達成するためにポリウレタン配合物に水を加える場合、構成成分 a ) 、 b ) 及び場合により c ) 及び / 又は d ) の重量を基準として、0.001 ~ 3.0 重量%、好ましくは 0.01 ~ 2.0 重量% 及び特には 0.05 ~ 0.8 重量% の量で、水は通常使用される。

## 【0045】

水の代わりに、又は好ましくは水と組み合わせて、発泡剤 g ) として、ガス(又は気体)又は容易に揮発する無機又は有機物質であって、発熱性重付加反応の影響下蒸発し、好ましくは常圧で -40 ~ 120 、好ましくは 10 ~ 90 の範囲の沸点を有するものを、物理的発泡剤として用いることができる。適する有機発泡剤には、下記のものが含まれる: アセトン、酢酸エチル、ハロゲン置換アルカン又はパーハロゲン化アルカン(例えば、R 134 a 、 R 141 b 、 R 365 m f c 、 R 245 f a )、ブタン、ベンタン、シク

10

20

30

40

50

ロペントン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びジエチルエーテル。適する無機発泡剤には下記のものが含まれる：空気、CO<sub>2</sub> 及び / 又は N<sub>2</sub>O。室温より高い温度で、ガス（例えば、チッソ及び / 又は二酸化炭素）の遊離を伴って分解する化合物、例えば、アゾ化合物（例えば、アゾカルボンアミド又はアゾイソ酪酸ニトリル；又は塩（例えば、アンモニウム重炭酸塩、アンモニウムカルバメート又は有機カルボン酸のアンモニウム塩、例えば、マロン酸、ホウ酸、ギ酸又は酢酸のモノアンモニウム塩）を加えることによって、発泡作用を達成することもできる。更に、発泡剤の例及び発泡剤の使用に関する詳細は、R. Vieweg, A. Hoechtl (eds.): "Kunststoff-Handbuch", Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 3rd Edition, 1993, p.115-118, 710-715 に記載されている。

## 【0046】

10

単独で又は混合物の形態で（例えば、液体又は気体混合物の形態で、又は気体 / 液体混合物の形態で）使用される低沸点液体、気体又は固体発泡剤の量は、使用される水の量と所望の密度に依存する。必要な量は、実験により容易に決定することができる。満足な結果は、下記の各場合について、構成成分 a )、b )、c ) 及び d ) の重量を基準として、0.5 ~ 3.5 重量%、好ましくは 2 ~ 1.5 重量% の量の固体を用いることで、0.5 ~ 3.0 重量%、好ましくは 0.8 ~ 1.8 重量% の量の液体を用いることで、及び 0.01 ~ 8.0 重量%、好ましくは 1.0 ~ 5.0 重量% の量の気体を用いることで、通常得られる。気体（例えば、空気、二酸化炭素、窒素及び / 又はヘリウム）の充填は、（1）高分子量ポリヒドロキシ化合物 b ) 及び c ) を介して、（2）低分子量鎖延長剤及び / 又は架橋剤 d ) を介して、（3）ポリイソシアネート a ) を介して、又は（4）a ) 及び b ) 及び場合により c ) 及び d ) を介して、行うことができる。

## 【0047】

20

添加剤 h ) を、場合により、コンパクト及び多孔質 PUR エラストマーの製造用反応混合物中に入れてもよい。適する添加剤の例には、下記のものが含まれる：界面活性剤、例えば乳化剤；気泡安定剤；気泡調整剤；防炎（又は難燃）剤；核剤；酸化防止剤；安定剤；潤滑剤及び離型剤；着色剤；分散助剤及び色素（染料又は顔料）。適する乳化剤の例には、ヒマシ油スルホネートのナトリウム塩及び脂肪酸とアミンとの塩、例えばジエチルアミンのオレイン酸塩又はジエタノールアミンのステアリン酸塩が含まれる。スルホン酸、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸又はジナフチルメタンジスルホン酸のアルカリ又はアンモニウム塩、又は脂肪酸、例えばリシノール酸のアルカリ又はアンモニウム塩、又はポリマー脂肪酸のアルカリ又はアンモニウム塩を、界面活性添加剤として、付随的に使用してよい。適する気泡安定剤には、ポリエーテルシロキサン、特にその水溶性のものが含まれる。これらの化合物の構造は、一般に、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのコポリマーがポリジメチルシロキサン基と結合したような構造である。そのような気泡安定剤は、例えば、US-A 2 834 748, 2 917 480 及び 3 629 308 に記載されている。DE-A 25 58 523 に記載のアロファネート基を介して複数に枝分かれをしたポリシロキサン - ポリオキシアルキレンコポリマーは特に興味深い。他の有機ポリシロキサン、エトキシリ化アルキルフェノール、エトキシリ化脂肪アルコール、パラフィンオイル、ヒマシ油及びリシノール酸エステル、ロート油（又はターキー - レッドオイル : Turkey-red oil）、ラッカセイ油及び気泡調整剤、例えばパラフィン、脂肪アルコール及びポリジメチルシロキサンも適する。側鎖基として、ポリオキシアルキレン基及びフルオロアルカン基を有するオリゴマーポリアクリレートも、乳化作用、充填剤の分散、気泡構造を改良（又は向上）し及び / 又はそれらを安定化するために適する。界面活性物質は、高分子量ポリヒドロキシ化合物 b ) 及び c ) の 1.00 重量部を基準として、0.01 ~ 5 重量部の量で、通常用いる。自体既知の反応遅延剤（又は抑制剤）、色素又は着色剤、防炎剤（又は難燃剤）、老化及び風化効果に対する安定剤、可塑剤、及び静真菌性及び静菌性作用を有する物質を加えることもできる。

30

40

## 【0048】

界面活性剤及び気泡安定剤、気泡調整剤、反応遅延剤、安定剤、防火物質（又は難燃物質）、可塑剤、着色剤及び充填剤、静真菌性及び静菌性作用を有する物質は、場合により

50

本発明を行う際に用いてもよいが、その例と、そのような添加剤の作用様式及び使用に関する詳細は、R. Vieweg, A. Hoechtl (eds.): "Kunststoff-Handbuch", Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich. 3rd Edition, 1993, p.118-124 に記載されている。

#### 【0049】

本発明に基づくPUR材料は、当業者に既知のいずれかの混合装置の助けを借りて文献に記載の方法、例えばワン・ショット法 (one-shot process) 又はプレポリマー法により製造することができる。それらはプレポリマー法により製造することが好ましい。

#### 【0050】

本発明の一の態様において、本発明のPUR材料は、発泡剤g)の非存在下、通常20~80、好ましくは25~60の温度で、開始成分を均一に混合することで製造される。その後、反応混合物を、場合によりある温度を有し開いた成型器に入れて、硬化させる。本発明の他の態様では、発泡剤g)、好ましくは水が存在するということを除いて、構成成分を先の態様と同様の方法で混合して、場合により有る温度を有する成型器に入れる。充填後、成型器を閉じて、例えば1.05~8、好ましくは1.1~6、より好ましくは1.2~4の圧縮比(フリーフォームの密度に対する成形品の密度の比)で、反応混合物を加圧下発泡させて、成形品を形成する。成形品が十分に硬くなったらすぐに型から取り出す。型から取り出す時間は、成型器の温度及び形状及び反応混合物の反応性にとりわけ依存するが、通常約2~約15分の範囲である。

#### 【0051】

本発明に基づくコンパクトPURエラストマーは、0.8~1.4 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.9~1.20 g/cm<sup>3</sup>の密度を有するが、充填剤の含有量及びタイプにとりわけ依存する。本発明の多孔質PURエラストマーは、0.2~1.4 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.25~0.75 g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。

#### 【0052】

そのようなポリウレタンプラスチックは、帯電(又は静電)防止性の履き物、特に単層又は複数層の形態でEN344に基づく靴底、及び靴の構成部品、型内で発泡されたクッション、マット、スプリング要素、ローラー、及び自動車を構成する安全部品の製造に特に価値がある。

#### 【実施例】

#### 【0053】

ポリウレタン試験片を、下記の手順によって、各例について作製した。A成分(45)をB成分(45)と、表1に示す成分Aと成分Bの量比(mass ratio: M R)で、低圧発泡装置(NDI)で混合し、50の温度に調整したアルミニウム型(又はモールド)中に混合物を注入し、型を閉じ、3分後にエラストマーを取り出した。

#### 【0054】

表に示した保管時間後に、上記のように製造した(密度: 550 kg/m<sup>3</sup>)エラストマーシート上で、静電気放電抵抗を測定した。測定の配置は、EN344の第5.7章に記載のものと対応する。試験環境は、気温20、湿度55%であった。

#### 【0055】

例に用いた材料は、下記の通りである：

ポリエステルポリオール：2000 g / モルの数平均分子量を有するエタンジオール-ジエチレングリコール-ポリアジペート(比は、14.3 : 24.4 : 61.3)。

ダブコ(Dabco) / EG：アミン触媒ジアザ-ビシクロ[2.2.2]オクタン、エチレングリコール中(重量比は、1:2)。

帯電防止剤(又は静電防止剤)A：エタンジオール中トリメチル-ドデシル-アンモニウムエチルサルフェートの80%溶液。

界面活性剤DC193：シリコーン安定剤ダブコDC193、エアープロダクツ社(Airt Products)。

#### 【0056】

B成分：19%のNCO含有量を有するプレポリマーであって、下記のものを反応させ

10

20

30

40

50

て得られた：

5.6重量% 4,4'-MDI

6重量% ポリマーMDI(29.8重量%のNCO、官能価2.1)

3.8重量% 2000g/molの数平均分子量を有するエタンジオール-ジエチレン  
グリコール-ポリアジペート(比14.3:24.4:61.3)

【0057】

各例で用いた各反応成分の組成と相対的な量、発泡結果及び抵抗測定結果を表1に記載する。

表の数値は、他に表示がない場合、重量%である。

【0058】

【表1】

	1*	2	3	4*	5	6	7*	8	9
ポリエスチルポリオール	88.50	82.50	82.50	84.50	78.50	78.50	76.50	70.50	70.50
エタンジオール	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
ダブコ／EG	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
水	0.40	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
界面活性剤DC193	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
帯電防止剤A	4.00	4.00	4.00	8.00	8.00	8.00	16.00	16.00	16.00
アジピン酸ジブチルエステル		6.00				6.00			6.00
γ-ブチロラクトン		6.00			6.00			6.00	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリオール混合物100重量部に 対するB成分(重量部)	78.8	77.5	77.5	83.4	82.2	82.2	92.7	91.5	91.5
シヨアA(24時間後)	50	46	46	45	45	40	40	35	35
体積抵抗									
〔MΩ〕/比較例*に対する%									
型から取りだした後0.5時間	92	18/19%	36/39%	34	8/23%	12/35%	7	1.2/17%	5/71%
型から取りだした後16時間	240	50/20%	107/44%	133	32/23%	65/49%	54	13/24%	17/31%
型から取りだした後24時間	72	18/25%	44/61%	50	13/26%	23/46%	19	5.5/29%	7.7/40%

\* = 比較例

【0059】

体積抵抗の測定値が小さいほど、帯電防止性は、より良好である。

【0060】

例 2 及び 3、5 及び 6、及び 8 及び 9 では、比較例 1、4 及び 7 と比較して増加した効果（即ち、より劣った帯電防止性）が明瞭に認められた。

【 0 0 6 1 】

本発明を説明することを目的として、詳細に説明したが、そのような詳細な説明は、単にそのような目的のためのものであり、特許請求の範囲によって制限され得ることを除いて、本発明の精神と範囲から離れることなく、当業者であれば種々の変更を行うことができるることを、理解するべきである。

## フロントページの続き

(51) Int.CI.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 18/66

D

(71) 出願人 505327228

ビュファ・ポリウレタン・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コ  
ムバニー・コマンディットゲゼルシャフト  
B U E F A P o l y u r e t h a n e G m b H & C o . K G  
ドイツ連邦共和国 2 6 1 2 5 オルデンブルク、ミッテルカンプ 1 1 2 番

(74) 代理人 100086405

弁理士 河宮 治

(74) 代理人 100100158

弁理士 鮫島 瞳

(74) 代理人 100107180

弁理士 玄番 佐奈恵

(72) 発明者 エアハルト・ミヒエルス

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、レオポルト - グメリン - シュトラーセ 2 1 番

(72) 発明者 フォルカー・シュヴォプ

ドイツ連邦共和国デー - 2 6 3 4 9 ヤーデルベルク、ヒルシュベルガーシュトラーセ 5 番

F ターム(参考) 4J034 BA03 BA07 BA08 CA04 CA14 CA15 CB03 CB07 CB08 CC03  
CC05 CC08 CC09 CC12 CC26 CC45 CC52 CC61 DB03 DB04  
DB07 DF12 DF16 DF20 DF21 DF22 DG03 DG04 DG05 DG06  
DG08 DG09 DG14 HA01 HA02 HA07 HC03 HC12 HC22 HC44  
HC46 HC61 HC64 HC67 HC71 JA42 KA01 KC17 KD01 KD02  
KD11 KD12 KD22 KE02 MA14 MA15 NA01 QA02 QC01 QC03  
RA03 RA11 RA12

【外國語明細書】

## POLYURETHANE ELASTOMERS HAVING IMPROVED ANTISTATIC BEHAVIOR

### BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to polyurethane elastomers (PUR elastomers) having improved behavior towards antistatic charge and to processes for their preparation and use.

Semi-rigid, resilient polyurethane moldings in compact form or cellular (that is, lightly foamed) form are composed both on the basis of polyester-polyurethane compositions and on the basis of polyether urethane compositions. In order to improve the electrostatic discharge of these materials, additives having antistatic action are added to the polyether urethane compositions.

Additives known to be useful as antistatic agents include the tetraalkylammonium alkyl sulfates (See, e.g., Polyurethane Handbook, Günther Oertel, Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1993), which are added to the PUR reaction compositions either in the form of a concentrate or in the form of a solution, preferably in ethylene glycol or 1,4-butanediol.

Alkylammonium sulfates are particularly suitable because they do not actively influence the polyurethane reaction and typical secondary reactions, such as polyurea and allophanate formation.

EP-A 1 336 639 discloses the use of quaternary ammonium compounds as internal antistatic agents for two-component polyurethanes. They are used in amounts of from 0.5 to 3.0 wt.%, based on the total weight of the polyurethane. In order to lower the melting range of the ammonium compounds, compounds that lower the melting point, such as, for example, butyrolactone, are added.

- 2 -

These additives have the disadvantage, however, that they must in some cases be added in large amounts to the PUR composition in order to achieve low antistatic values. Because they are present as a "filler" in the PUR matrix, the resilience and strength of the PUR are impaired as their content increases.

## SUMMARY OF THE INVENTION

The object of the present invention is to improve the action of tetraalkylammonium alkyl sulfates as antistatics in PUR foam so that either the amount of that additive can be reduced while maintaining the antistatic values, or lower (i.e., better) antistatic values are achieved while the amount used is the same.

It has been found, surprisingly, that the antistatic action of tetraalkylammonium alkyl sulfates can be markedly improved by the simultaneous addition of particular compounds described more fully herein. It has been possible to achieve a double to five-fold increase in the electrostatic discharge effect.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention produces polyurethane elastomers by reacting

- a) at least one di- and/or poly-isocyanate with
- b) at least one polyester polyol having an OH number of from about 20 to about 280, preferably from about 28 to about 150, and a mean functionality of from about 1.5 to about 3, preferably from about 1.8 to about 2.4,
- c) optionally, at least one polyether polyol having an OH number of from about 10 to about 150 and a functionality of from about 1.5 to about 8.0, preferably from about 1.8 to about 6.0, and/or at least one polyether ester

- 3 -

polyol having an OH number of from about 20 to about 280 and a functionality of from about 1.5 to about 3.0, preferably from about 1.8 to about 2.4,

- d) optionally, at least one low molecular weight chain extender and/or crosslinker having an OH numbers of from about 150 to about 1870,

in the presence of

- e) at least one amine and/or organometallic catalyst,

- f) an antistatic component which includes:

- f1) at least one quaternary alkylammonium monoalkyl sulfate represented by formula (I)



in which

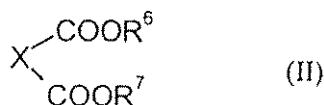
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  and  $\text{R}^4$ , independently of one another, each represents a  $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_{20}$ -alkyl radical, the total number of carbon atoms in the four radicals not exceeding 70, and

$\text{R}^5$  represents a  $\text{C}_2$ - to  $\text{C}_{10}$ -alkyl radical

and

- f2) at least one compound selected from the following groups:

- i) at least one linear, OH-group-free dicarboxylic acid ester represented by formula (II)



in which

X represents a radical having from 1 to 20 carbon atoms or  
represents a bond, and  
R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup>, independently of one another, each represents a C<sub>1</sub>-  
to C<sub>20</sub>-alkyl radical,

- ii) at least one lactone selected from the following group:  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -valerolactone,  $\alpha,\gamma$ -,  $\beta,\gamma$ - and  $\gamma\gamma$ -dimethylbutyrolactone and
- iii) mixtures of (i) and (ii),

g) optionally, at least one blowing agent and

h) optionally, at least one additive and/or auxiliary substance.

The quaternary alkylammonium alkyl sulfates f1) are present in an amount of from 0.5 to 15 wt.%, based on the polyurethane elastomer, and the compounds f2) are present in an amount of from 1.5 to 7.5 wt.%.

The invention further provides molded articles based on the polyurethane elastomers according to the invention.

The PUR elastomers of the present invention are preferably prepared by a prepolymer process in which a polyaddition adduct having isocyanate groups is expediently prepared in a first step from at least a portion of the polyester polyol b) or a mixture of polyester polyol b) with polyol component c) and at least one di-

- 5 -

or poly-isocyanate a). In a second step, PUR elastomers having adjusted antistatic behavior can be prepared from such prepolymers having unreacted isocyanate groups by reaction with any residual portion of the polyol component b) and/or optionally, component c) and/or optionally, low molecular weight chain extenders and/or crosslinkers d) and/or catalysts e). Component f) is preferably mixed with the polyol b). Microcellular PUR elastomers having a mold density of from 200 to 1200 kg/m<sup>3</sup> can be prepared by adding blowing agent g) to the polyol b) in the second step.

The moldings produced from the PUR elastomers of the present invention have antistatic properties in the range of from 100 kOhm to 1000 M Ohm (measured in accordance with EN 344), depending on the content of f).

For the preparation of the PUR elastomers according to the invention, the components are reacted in amounts such that the equivalent ratio of the NCO groups of the polyisocyanates a) to the sum of the isocyanate-group-reactive hydrogens of components b), c), d) and any chemically active blowing agents that have been used is from 0.8:1 to 1.2:1, preferably from 0.90:1 to 1.15:1 and more preferably, from 0.95:1 to 1.05:1.

Suitable starting isocyanate components a) for the process according to the invention include: aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, aromatic and heterocyclic polyisocyanates, such as those described, for example, by W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pages 75 to 136. Examples of suitable isocyanates include those represented by the formula



in which n = from 2 to 4, preferably 2, and Q represents an aliphatic hydrocarbon radical having from 2 to 18 carbon atoms, preferably from 6 to 10 carbon atoms; a

cycloaliphatic hydrocarbon radical having from 4 to 15 carbon atoms, preferably from 5 to 10 carbon atoms; an aromatic hydrocarbon radical having from 6 to 15 carbon atoms, preferably from 6 to 13 carbon atoms; and an araliphatic hydrocarbon radical having from 8 to 15 carbon atoms, preferably from 8 to 13 carbon atoms. Specific examples of such isocyanates include: ethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), 1,12-dodecane diisocyanate, cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3- and -1,4-diisocyanate and any desired mixtures of those isomers; 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexane, 2,4- and 2,6-hexahydrotoluene diisocyanate and any desired mixtures of those isomers; hexahydro-1,3- and -1,4-phenylene diisocyanate; perhydro-2,4'- and -4,4'-diphenylmethane diisocyanate; 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate; 1,4-durene diisocyanate (DDI); 4,4'-stilbene diisocyanate; 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate (TODI); 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate (TDI) and any desired mixtures of those isomers; diphenylmethane-2,4'- and/or -4,4'-diisocyanate (MDI); and naphthylene-1,5-diisocyanate (NDI).

Also suitable are: triphenylmethane-4,4'-4"-triisocyanate; polyphenyl-polymethylene polyisocyanates such as those obtained by aniline-formaldehyde condensation and subsequent phosgenation and described, for example, in GB-PS 874 430 and GB-PS 848 671; m- and p-isocyanatophenylsulfonyl isocyanates according to, e.g., US-A 3 454 606; perchlorinated aryl polyisocyanates such as those described in US-A 3 277 138; polyisocyanates having carbodiimide groups such as those described in US-A 3 152 162 and in DE-A 25 04 400, 25 37 685 and 25 52 350; norbornane diisocyanates such as those disclosed in US-A 3 492 301; polyisocyanates having allophanate groups such as those described in GB-PS 994 890, BE-PS 761 626 and NL-A 7 102 524; polyisocyanates having isocyanurate groups such as those described in US-A 3 001 9731, in DE-C 10 22 789, 12 22 067 and 1 027 394 and in DE-A 1 929 034 and 2 004 048; polyisocyanates having urethane groups, as are described, for example, in BE-PS 752 261 and in US-A 3

394 164 and 3 644 457; polyisocyanates having acylated urea groups such as those disclosed in DE-C 1 230 778; polyisocyanates having biuret groups such as those described in US-A 3 124 605, 3 201 372 and 3 124 605 and in GB-PS 889 050; polyisocyanates prepared by telomerization reactions such as those described in US-A 3 654 106; polyisocyanates having ester groups such as those disclosed in GB-PS 965 474 and 1 072 956, in US-A 3 567 763 and in DE-C 12 31 688; reaction products of the above-mentioned isocyanates with acetals as disclosed in DE-C 1 072 385; and polyisocyanates containing polymeric fatty acid esters such as those disclosed in US-A 3 455 883.

It is also possible to use the isocyanate-group-containing distillation residues obtained in the industrial production of isocyanates, optionally dissolved in one or more of the above-mentioned polyisocyanates. It is also possible to use any desired mixtures of the above-mentioned polyisocyanates.

Preference is given to the use of the polyisocyanates that are readily obtainable industrially, for example 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate and any desired mixtures of those isomers ("TDI"); 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 2,4'-diphenylmethane diisocyanate, 2,2'-diphenylmethane diisocyanate and polyphenyl-polymethylene polyisocyanates, such as those prepared by aniline-formaldehyde condensation and subsequent phosgenation ("crude MDI"); and polyisocyanates having carbodiimide groups, uretonimine groups, urethane groups, allophanate groups, isocyanurate groups, urea groups or biuret groups ("modified polyisocyanates"), especially those modified polyisocyanates which are derived from 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate or from 4,4'- and/or 2,4'-diphenylmethane diisocyanate. Naphthylene-1,5-diisocyanate and mixtures of the mentioned polyisocyanates are also very suitable.

In the practice of the present invention, however, particular preference is given to the use of prepolymers having isocyanate groups, which prepolymers are prepared

by reacting at least a portion of the polyester polyol b) or at least a portion of a mixture of polyester polyol b), polyol component c) and/or chain extenders and/or crosslinkers d) with at least one aromatic diisocyanate from the group TDI, MDI, TODI, DIBDI, NDI, DDI, preferably with 4,4'-MDI and/or 2,4-TDI and/or 1,5-NDI, to form a polyaddition product having urethane groups and isocyanate groups and having an NCO content of from 10 to 27 wt.%, preferably from 12 to 25 wt.%.

As already mentioned, it is possible to use mixtures of b), c) and d) in the preparation of the prepolymers having isocyanate groups. However, prepolymers having isocyanate groups prepared without chain extenders or crosslinkers d) are particularly preferred.

The prepolymers having unreacted isocyanate groups can be prepared in the presence of catalysts. However, it is also possible to prepare the prepolymers having isocyanate groups in the absence of catalysts and to incorporate catalysts into the reaction mixture only for the preparation of the PUR elastomers.

Suitable polyester polyols b) can be prepared, for example, from organic dicarboxylic acids having from 2 to 12 carbon atoms, preferably aliphatic dicarboxylic acids having from 4 to 6 carbon atoms, and polyhydric alcohols, preferably diols, having from 2 to 12 carbon atoms, preferably from 2 to 10 carbon atoms.

Suitable dicarboxylic acids include: succinic acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, maleic acid, fumaric acid, phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid. The dicarboxylic acids can be used either individually or in the form of a mixture with one another. Instead of the free dicarboxylic acids, it is also possible to use the corresponding dicarboxylic acid derivatives, such as, dicarboxylic acid monoesters

and/or diesters of alcohols having from 1 to 4 carbon atoms, and/or dicarboxylic acid anhydrides. Preference is given to the use of dicarboxylic acid mixtures of succinic, glutaric and adipic acid in relative proportions of, for example, 20 to 35/35 to 50/20 to 32 parts by weight; sebacic acid; and especially, adipic acid.

Examples of suitable di- and poly-hydric alcohols are: ethanediol, diethylene glycol, 1,2- and 1,3-propanediol, dipropylene glycol, methyl- 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1,10-decanediol, glycerol, trimethylolpropane and pentaerythritol. Preference is given to the use of 1,2-ethanediol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, glycerol, trimethylolpropane and mixtures of at least two of the mentioned diols, especially mixtures of ethanediol, 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol, glycerol and/or trimethylolpropane. It is also possible to use polyester polyols of lactones, for example  $\epsilon$ -caprolactone, or hydroxycarboxylic acids, for example o-hydroxycaproic acid and hydroxyacetic acid.

For the preparation of the polyester polyols, the organic, for example aromatic and preferably aliphatic, polycarboxylic acids and/or polycarboxylic acid derivatives and the polyhydric alcohols can be subjected to polycondensation without a catalyst or in the presence of an esterification catalyst (expediently in an atmosphere of inert gases, such as nitrogen, carbon monoxide, helium, and/or argon) in solution and also in the melt, at temperatures of from 150 to 300°C, preferably from 180 to 230°C, optionally under reduced pressure, until the desired acid number is reached, which is advantageously less than 10, preferably less than 1.

In a preferred preparation process, the esterification mixture is subjected to polycondensation at the above-mentioned temperatures to an acid number of from 80 to 30, preferably from 40 to 30, under normal pressure and then under a pressure of less than 500 mbar, preferably from 10 to 150 mbar. Suitable

esterification catalysts include: iron, cadmium, cobalt, lead, zinc, antimony, magnesium, titanium and tin catalysts in the form of metals, metal oxides or metal salts. The polycondensation may, however, also be carried out in the liquid phase in the presence of diluents and/or entrainers, such as benzene, toluene, xylene or chlorobenzene, for the azeotropic distillation of the water of condensation.

For the preparation of the polyester polyols, the organic polycarboxylic acids and/or their derivatives are subjected to polycondensation with polyhydric alcohols advantageously in a molar ratio of from about 1:1 to about 1.8, preferably from about 1:1.05 to about 1.2:1. The resulting polyester polyols preferably have a functionality of from about 1.5 to about 3, preferably from about 1.8 to about 2.4, and a number-average molecular weight of from 300 to 8400, preferably from 400 to 6000, especially from 800 to 3500.

Polyether polyols and/or polyether ester polyols c) are optionally used in the preparation of the elastomers according to the invention. Polyether polyols can be prepared by any of the known processes, for example, by anionic polymerization of alkylene oxides in the presence of alkali hydroxides or alkali alcoholates as catalysts and with the addition of at least one starter molecule that contains from about 2 to about 3 reactive hydrogen atoms bonded therein, or by cationic polymerization of alkylene oxides in the presence of Lewis acids such as antimony pentachloride or boron fluoride etherate. Suitable alkylene oxides contain from 2 to 4 carbon atoms in the alkylene radical. Examples include: tetrahydrofuran, 1,2-propylene oxide, 1,2- and 2,3-butylene oxide, with preference being given to the use of ethylene oxide and/or 1,2-propylene oxide. The alkylene oxides can be used individually, alternately in succession, or in the form of mixtures. Mixtures of 1,2-propylene oxide and ethylene oxide are preferably used, with the ethylene oxide being used in an amount of from 10 to 50 % to form of an ethylene oxide end block ("EO-cap"), so that the resulting polyols contain over 70 % primary OH end groups. Suitable starter molecule for the polyether polyol include: water and di-

and tri-hydric alcohols, such as ethylene glycol, 1,2-propanediol and 1,3-propanediol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,4-ethanediol, glycerol, trimethylolpropane, etc.. Suitable polyether polyols, preferably polyoxypropylene-polyoxyethylene polyols, have a functionality of from 1.5 to 8 and a number-average molecular weight of from 500 to 8000, preferably from 800 to 6000.

Also suitable as polyether polyols are polymer-modified polyether polyols, preferably graft polyether polyols, especially those based on styrene and/or acrylonitrile, which are prepared by *in situ* polymerization of acrylonitrile, styrene or, preferably, mixtures of styrene and acrylonitrile (e.g., in a weight ratio of from about 90:10 to about 10:90, preferably from about 70:30 to about 30:70) in the above-mentioned polyether polyols, as well as polyether polyol dispersions which contain as the disperse phase, usually in an amount of from 1 to 50 wt.%, preferably from 2 to 25 wt.%, one or more inorganic fillers, polyureas, polyhydrazides, polyurethanes containing tert.-amino groups bonded therein, and/or melamine.

In order to improve the compatibility of b) and c), it is also possible to use or add polyether ester polyols as c). These are obtained by propoxylation or ethoxylation of polyester polyols preferably having a functionality of from about 1.5 to about 3, more preferably, from about 1.8 to about 2.4, and a number-average molecular weight of from about 400 to about 6000, preferably from about 800 to about 3500.

However, such polyether esters c) can also be obtained by monoesterification of ether polyols of the type previously mentioned with any of the ester components to be used corresponding to those described under b). Such polyether esters preferably have a functionality of from about 1.5 to about 3, especially from about 1.8 to about 2.4, and a number-average molecular weight of preferably from about 400 to about 6000, more preferably from about 800 to about 3500.

For the preparation of the PUR elastomers according to the invention there may additionally be used as component d) low molecular weight difunctional chain extenders, tri- or tetra-functional crosslinkers, or mixtures of chain extenders and crosslinkers.

Such chain extenders and crosslinkers d) are used to modify the mechanical properties, especially the hardness, of the PUR elastomers. Suitable chain extenders include: alkanediols, dialkylene glycols and polyalkylene polyols. Suitable crosslinkers include: tri- or tetra-hydric alcohols and oligomeric polyalkylene polyols having a functionality of from 3 to 4. Such chain extenders and crosslinkers usually have molecular weights < 800, preferably from about 18 to about 400 and more preferably, from about 60 to about 300. Preferred chain extenders are: alkanediols having from 2 to 12 carbon atoms, preferably 2, 4 or 6 carbon atoms, for example ethanediol, 1,6-hexanediol, 1,7-heptanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-decanediol and especially 1,4-butanediol; dialkylene glycols having from 4 to 8 carbon atoms, for example diethylene glycol and dipropylene glycol; and polyoxyalkylene glycols. Also suitable are branched-chain and/or unsaturated alkanediols usually having not more than 12 carbon atoms such as 1,2-propanediol, 2-methyl-1,3-propanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-butene-1,4-diol and 2-butyne-1,4-diol; diesters of terephthalic acid with glycols having from 2 to 4 carbon atoms, such as terephthalic acid bis-ethylene glycol or terephthalic acid bis-1,4-butanediol; hydroxyalkylene ethers of hydroquinone or of resorcinol, for example 1,4-di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydroquinone or 1,3-( $\beta$ -hydroxyethyl)-resorcinol; alkanolamines having from 2 to 12 carbon atoms, such as ethanolamine, 2-aminopropanol and 3-amino-2,2-dimethylpropanol; N-alkyldialkanolamines, for example, N-methyl- and N-ethyl-diethanolamine; (cyclo)aliphatic diamines having from 2 to 15 carbon atoms, such as 1,2-ethylenediamine, 1,3-propylenediamine, 1,4-butylenediamine and 1,6-hexamethylenediamine, isophoronediamine, 1,4-cyclohexamethylenediamine and 4,4'-diaminodicyclohexylmethane; N-alkyl-

substituted, N,N'-dialkyl-substituted and aromatic diamines, which may also be substituted on the aromatic radical by alkyl groups, having from 1 to 20 carbon atoms, preferably from 1 to 4 carbon atoms, in the N-alkyl radical, such as N,N'-diethyl-, N,N'-di-sec.-pentyl-, N,N'-di-sec.-hexyl-, N,N'-di-sec.-decyl- and N,N'-dicyclohexyl-, (p- and m-) -phenylenediamine, N,N'-dimethyl-, N,N'-diethyl-, N,N'-diisopropyl-, N,N'-di-sec.-butyl-, N,N'-dicyclohexyl-, -4,4'-diamino-diphenylmethane, N,N'-di-sec.-butylbenzidine, methylene-bis(4-amino-3-benzoic acid methyl ester), 2,4-chloro-4,4'-diamino-diphenylmethane, and 2,4- and 2,6-toluenediamine.

These compounds can be used in the form of mixtures or individually as component d). The use of mixtures of chain extenders and crosslinkers is also possible.

In order to adjust the hardness of the PUR elastomers, the structural components b), c) and d) can be varied in broad relative proportions. The hardness increases as the content of component d) in the reaction mixture rises.

In order to obtain a desired hardness of the material, the required amounts of the structural components b), c) and d) can be determined in a simple manner by experiment. There are advantageously used in amounts of from 1 to 50 parts by weight, preferably from 3 to 20 parts by weight, of the chain extender and/or crosslinker d), per 100 parts by weight of the higher molecular weight compounds b) and c).

Any of the amine catalysts known to the person skilled in the art may be used as component e). Such catalysts include: tertiary amines, such as triethylamine, tributylamine, N-methyl-morpholine, N-ethyl-morpholine, N,N,N',N'-tetramethyl-ethylenediamine, pentamethyl-diethylene-triamine and higher homologues (DE-A 26 24 527 and 26 24 528); 1,4-diaza-bicyclo-[2.2.2]-octane; N-methyl-N'-

dimethylaminoethyl-piperazine; bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazines; N,N-dimethylbenzylamine; N,N-dimethylcyclohexylamine; N,N-diethylbenzylamine; bis-(N,N-diethylaminoethyl) adipate; N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-butanediamine; N,N-dimethyl- $\beta$ -phenyl-ethyl-amine; bis-(dimethylaminopropyl)-urea; 1,2-dimethylimidazole; 2-methylimidazole; monocyclic and bicyclic amidines; bis-(dialkylamino)alkyl ethers; and also tertiary amines having amide groups (preferably formamide groups) according to DE-A 25 23 633 and 27 32 292.

Suitable catalysts also include known Mannich bases of secondary amines, such as dimethylamine; and aldehydes, preferably formaldehyde; ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone or cyclohexanone; and phenols, such as phenol, nonylphenol or bisphenol. Tertiary amine catalysts containing hydrogen atoms active towards isocyanate groups include: triethanolamine, triisopropanolamine, N-methyl-diethanolamine, N-ethyl-diethanolamine, N,N-dimethyl-ethanolamine, reaction products thereof with alkylene oxides, such as propylene oxide and/or ethylene oxide, as well as secondary-tertiary amines according to DE-A 27 32 292. It is also possible to use as catalysts silamines having carbon-silicon bonds, such as those described in US-A 3 620 984, for example 2,2,4-trimethyl-2-silamorpholine and 1,3-diethyl-aminomethyl-tetramethyl-disiloxane. Nitrogen-containing bases, such as tetraalkylammonium hydroxides, and also hexahydrotriazines may also be used as catalysts. The reaction between NCO groups and Zerewitinoff-active hydrogen atoms is also greatly accelerated by lactams and azalactams. According to the invention, the concomitant use of organic metal compounds, especially organic tin compounds, as additional catalysts is also possible. Suitable organometallic compounds having catalytic activity are, in addition to tin derivatives, the sulfur-containing compounds such as di-n-octyl-tin mercaptide, preferably tin(II) salts of carboxylic acids, such as tin(II) acetate, tin(II) octoate, tin(II) ethylhexoate and tin(II) laurate, and tin(IV) compounds, for example dibutyltin oxide, dibutyltin dichloride, dibutyltin diacetate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin maleate and dioctyltin diacetate, as well as titanium-containing compounds, such as titanium and bismuth alcoholates and carboxylates.

The catalysts or catalyst combinations are generally used in an amount of from approximately 0.001 to 10 wt.%, preferably, from 0.01 to 1 wt.%, based on the total amount of compounds having at least two hydrogen atoms reactive towards isocyanates.

In component f), the materials useful as f1) include any of the quaternary alkylammonium monoalkyl sulfates known to the person skilled in the art in which the four alkyl radicals associated with the ammonium cation have, independently of one another, a chain length of from 1 to 20 carbon atoms and may be present in linear, branched or partly cyclic form and may have, in sum, a total content of up to and including 70 carbon atoms. The alkyl radical of the sulfate anion may have a chain length of from 2 to 5 carbon atoms.

In component f), the compounds useful as (i) of component (f2) include alkyl esters of oxalic acid, malonic acid, maleic acid, fumaric acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, and/or decanedicarboxylic acid. Aliphatic and alicyclic monools, such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, ethylenehexanol, octanol, decanol and dodecanol and also cyclohexanol, as well as their isomers, and also aryl alcohols, such as phenol and its alkyl-substituted derivatives, and naphthol and its alkyl-substituted derivatives are useful for the esterification of the dicarboxylic acids.

Compounds (ii) of component (f2) include  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -valerolactone,  $\alpha,\gamma$ -,  $\beta,\gamma$ - and  $\gamma\gamma$ -dimethylbutyrolactone and mixtures thereof.

The process of the present invention makes it possible to prepare compact PUR elastomers, for example PUR casting elastomers in the absence of moisture and blowing agent.

For the preparation of cellular, preferably microcellular, PUR elastomers, a blowing agent g) is used. The preferred blowing agent is water, which reacts *in situ* with the organic polyisocyanates a) or with prepolymers having isocyanate groups to form carbon dioxide and amino groups, which in turn react further with other isocyanate groups to form urea groups and thus act as chain extenders.

Where water is added to the polyurethane formulation in order to establish the desired density, it is usually used in amounts of from 0.001 to 3.0 wt.%, preferably from 0.01 to 2.0 wt.% and especially from 0.05 to 0.8 wt.%, based on the weight of the structural components a), b) and optionally, c) and/or d).

Instead of water, or preferably in combination with water, it is possible to use as the blowing agent g) gases or readily volatile inorganic or organic substances, which evaporate under the effect of the exothermic polyaddition reaction and preferably have a boiling point under normal pressure in the range of from -40 to 120°C, preferably from 10 to 90°C, as physical blowing agents. Suitable organic blowing agents include: acetone, ethyl acetate, halo-substituted alkanes or perhalogenated alkanes (e.g., R134a, R141b, R365mfc, R245fa), also butane, pentane, cyclopentane, hexane, cyclohexane, heptane and diethyl ethers. Suitable inorganic blowing agents include: air, CO<sub>2</sub> and/or N<sub>2</sub>O. A blowing action can also be achieved by addition of compounds that decompose at temperatures above room temperature with the liberation of gases (e.g., nitrogen and/or carbon dioxide) such as azo compounds, e.g. azodicarbonamide or azoisobutyric acid nitrile; or salts such as ammonium bicarbonate, ammonium carbamate or ammonium salts of organic carboxylic acids, for example the monoammonium salts of malonic acid, boric acid, formic acid or acetic acid. Further examples of blowing agents and details relating to the use of blowing agents are described in R. Vieweg, A. Höchtlen (eds.): "Kunststoff-Handbuch", Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 3rd Edition, 1993, p. 115-118, 710-715.

The amount of solid blowing agent(s), low-boiling liquid(s) or gas(es) to be used, either individually or in the form of mixtures (e.g., in the form of liquid or gas mixtures or in the form of gas/liquid mixtures) depends on the desired density and the amount of water used. The required amounts can readily be determined by experiment. Satisfactory results are usually obtained with solid(s) in amounts of from 0.5 to 35 wt.%, preferably from 2 to 15 wt.%; with liquid(s) in amounts of from 0.5 to 30 wt.%, preferably from 0.8 to 18 wt.%; and/or with gas(es) in amounts of from 0.01 to 80 wt.%, preferably from 10 to 50 wt.%, in each case based on the weight of the structural components a), b), c) and d). Loading with gas (e.g., with air, carbon dioxide, nitrogen and/or helium) can be carried out (1) *via* the higher molecular weight polyhydroxyl compounds b) and c), (2) *via* the low molecular weight chain extender and/or crosslinker d) (3) *via* the polyisocyanates a) or (4) *via* a) and b) and optionally c) and d).

Additives h) may optionally be incorporated into the reaction mixture for the preparation of the compact and cellular PUR elastomers. Examples of suitable additives include: surface-active additives, such as emulsifiers; foam stabilizers; cell regulators; flameproofing agents; nucleating agents; oxidation retarders; stabilizers; lubricants and mold release agents; colorants; dispersion aids and pigments. Examples of suitable emulsifiers are the sodium salts of castor oil sulfonates and salts of fatty acids with amines, such as the oleate of diethylamine or the stearate of diethanolamine. Alkali or ammonium salts of sulfonic acids, such as, dodecylbenzenesulfonic acid or dinaphthylmethanedisulfonic acid, or of fatty acids, such as ricinoleic acid, or of polymeric fatty acids may also be used concomitantly as surface-active additives. Suitable foam stabilizers include polyether siloxanes, especially water-soluble examples thereof. The structure of these compounds is generally such that a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide is bonded to a polydimethylsiloxane radical. Such foam stabilizers are described, for example, in US-A 2 834 748, 2 917 480 and 3 629 308. Of particular interest are polysiloxane-polyoxyalkylene copolymers multiply

branched *via* allophanate groups, according to DE-A 25 58 523. Also suitable are other organopolysiloxanes, ethoxylated alkylphenols, ethoxylated fatty alcohols, paraffin oils, castor oil and ricinoleic acid esters, Turkey-red oil, groundnut oil and cell regulators such as paraffins, fatty alcohols and polydimethylsiloxanes.

Oligomeric polyacrylates having polyoxyalkylene and fluoroalkane radicals as side groups are also suitable for improving the emulsifying action, the dispersion of the filler, the cell structure and/or for the stabilization thereof. The surface-active substances are usually used in amounts of from 0.01 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the higher molecular weight polyhydroxyl compounds b) and c). It is also possible to add reaction retarders, pigments or colorings, and flameproofing agents known *per se*, as well as stabilizers against the effects of ageing and weathering, plasticizers, and substances having a fungistatic and bacteriostatic action.

Further examples of surface-active additives and foam stabilizers as well as cell regulators, reaction retarders, stabilizers, flame-retarding substances, plasticizers, coloring agents and fillers, as well as substances having a fungistatic and bacteriostatic action, which may optionally be used in practicing the present invention, and details relating to the use and mode of action of such additives are described in R. Vieweg, A. Höchtlen (eds.): "Kunststoff-Handbuch", Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 3rd Edition, 1993, p. 118-124.

The PUR materials according to the invention can be prepared according to the processes described in the literature, for example the one-shot process or the prepolymer process, with the aid of any of the mixing devices known to the person skilled in the art. They are preferably prepared according to the prepolymer process.

In one embodiment of the present invention, the PUR materials of the present invention are produced by homogeneously mixing the starting components in the

absence of blowing agent(s) g), usually at a temperature of from 20 to 80°C, preferably from 25 to 60°C. The reaction mixture is then introduced into an open molding tool, optionally having a certain temperature, and allowed to cure. In another embodiment of the present invention, the structural components are mixed in the same manner as in the previous embodiment with the exception that the blowing agent(s) g), preferably water is/are present, and introduced into the molding tool, optionally having a certain temperature. After filling, the molding tool is closed and the reaction mixture is allowed to foam with compression, for example with a degree of compression (ratio of the density of the molded body to the density of the free foam) of from 1.05 to 8, preferably from 1.1 to 6 and more preferably, from 1.2 to 4, with the formation of molded articles. As soon as the molded article is sufficiently strong, it is removed from the mold. The mold removal times are dependent *inter alia* on the temperature and geometry of the molding tool and the reactivity of the reaction mixture and usually range from about 2 to about 15 minutes.

Compact PUR elastomers according to the invention have a density, dependent *inter alia* on the content and type of filler, of from 0.8 to 1.4 g/cm<sup>3</sup>, preferably from 0.9 to 1.20 g/cm<sup>3</sup>. Cellular PUR elastomers according to the invention have densities of from 0.2 to 1.4 g/cm<sup>3</sup>, preferably from 0.25 to 0.75 g/cm<sup>3</sup>.

Such polyurethane plastics are particularly valuable for the manufacture of antistatic footwear, especially for shoe soles according to EN 344 in single- or multi-layer form, and shoe components as well as rollers, spring elements, mats and cushions foamed in the mold, and safety components in motor vehicle construction.

## EXAMPLES

The polyurethane test specimens were prepared in each of the Examples given herein by the following procedure. The A component (at 45°C) was mixed with the B component (at 45°C) in a low-pressure foaming installation (NDI) at a mass ratio (MR) of Component A to Component B indicated in Table 1, the mixture was poured into an aluminum mold adjusted to a temperature of 50°C, the mold was closed, and the elastomer was removed after 3 minutes.

The electrostatic discharge resistance was measured on the elastomer sheets so prepared (density 550 kg/m<sup>3</sup>) after the storage time indicated in the Table. The measuring arrangement corresponded to that described in EN 344, Chapter 5.7. The test climate was 20°C with 55% atmospheric humidity.

The materials used in the Examples were as follows:

Polyester polyol: Ethanediol-diethylene glycol-polyadipate (ratio 14.3 : 24.4 : 61.3) having a number-average molecular weight of 2000 g/mol.

Dabco/EG: Amine catalyst diaza-bicyclo[2.2.2]octane in ethylene glycol (weight ratio 1:2)

Antistatic A: 80% solution of trimethyl-dodecyl-ammonium ethyl sulfate in ethanediol

Surfactant DC 193: Silicone stabilizer Dabco DC193 from Air Products

B component: Prepolymer having an NCO content of 19%, obtained by reaction of:

56 wt.% 4,4'-MDI  
6 wt.% polymeric MDI (29.8 wt.% NCO,  
functionality 2.1)  
38 wt.% ethanediol-diethylene glycol-polyadipate  
(ratio 14.3 : 24.4 : 61.3) having a number-average molar mass of 2000 g/mol

The composition and relative amounts of each reaction component used in each Example, foaming results and the results of the resistance measurement are reported in Table 1.

The numerical values in the Table are wt.% unless indicated otherwise.

	<u>1*</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4*</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7*</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Polyester polyol	88.50	82.50	82.50	84.50	78.50	78.50	76.50	70.5	70.5
Ethanediol	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Dabco/EG	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
Water	0.40	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Surfactant DC 193	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Antistatic A	4.00	4.00	4.00	8.00	8.00	8.00	16.00	16.00	16.00
Adipic acid dibutyl ester	-	-	6.00	-	-	6.00	-	-	6.00
gamma-Butyrolactone	-	6.00	-	-	6.00	-	-	6.00	-
<b>Total</b>	<b><u>100</u></b>								
Mixture 100 parts by weight polyol mixture to B component (parts by weight)	78.8	77.5	77.5	83.4	82.2	82.2	92.7	91.5	91.5
Shore A (after 24 hours)	50	46	46	45	45	40	40	35	35
<b>Volume resistance</b> [MegaOhm] % for comparison*									
0.5 h after removal from mold	92	18/19%	36/39%	34	8/23%	12/35%	7	1.2/17%	5/71%
16 h after removal from mold	240	50/20%	107/44%	133	31/23%	65/49%	54	13/24%	17/31%
24 h after removal from mold	72	18/25%	44/61%	50	13/26%	23/46%	19	5.5/29%	7.7/40%

\* = comparison examples

- 23 -

The smaller the measured values for the volume resistance, the better the antistatic properties.

In Examples 2 and 3, 5 and 6, and 8 and 9, the increased effectiveness (i.e. lesser antistatic properties) in comparison with the respective comparative Examples 1, 4 and 7 can clearly be seen.

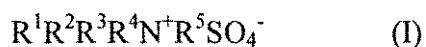
Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. A polyurethane elastomer comprising the reaction product of
  - a) a di- and/or poly-isocyanate with
  - b) at least one polyester polyol having an OH number of from 20 to 280, and a mean functionality of from 1.5 to 3,
  - c) optionally, a polyether polyol having an OH number of from 10 to 150 and a functionality of from 1.5 to 8.0 and/or a polyether ester polyol having an OH number of from 20 to 280 and a functionality of from 1.5 to 3.0, and
  - d) optionally, a low molecular weight chain extender and/or crosslinker having an OH number of from 150 to 1870,

in the presence of

- e) an amine and/or organometallic catalyst,
- f) an antistatic component comprising
  - f1) from about 0.5 to about 15 wt.%, based on total weight of the polyurethane elastomer of a quaternary alkylammonium monoalkyl sulfate represented by the formula



in which

- 25 -

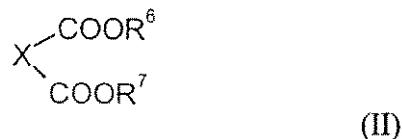
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$ , independently of one another, each represents an alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms, with the total number of carbon atoms in these four radicals being no greater than 70, and

$R^5$  represents an alkyl radical having from 2 to 10 carbon atoms,

and

f2) from about 1.5 to about 7.5 wt.%, based on the total weight of the polyurethane elastomer, of at least one compound selected from the group consisting of

(i) linear, OH-group-free dicarboxylic acid esters represented by the formula



in which

X represents a radical having from 1 to 20 carbon atoms or represents a bond, and  $R^6$  and  $R^7$ , independently of one another, each represents an alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms,

(ii) at least one lactone from the group consisting of  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -valerolactone,  $\alpha,\gamma$ -,  $\beta,\gamma$ - and  $\gamma\gamma$ -dimethylbutyrolactone and

- 26 -

- (iii) mixtures of (i) and (ii),
  - g) optionally, a blowing agent and
  - h) optionally, an additive and/or auxiliary substance.
2. The polyurethane elastomer of Claim 1 in which polyester polyol b) has a mean functionality of from 1.8 to 2.4.
3. The polyurethane elastomer of Claim 1 in which the polyester polyol b) has an OH Number of from about 28 to about 150.
4. The polyurethane elastomer of Claim 1 in which the polyether polyol has a functionality of from about 1.8 to about 6.
5. The polyurethane elastomer of Claim 1 in which the polyether ester polyol c) has a functionality of from about 1.8 to about 2.4.
6. A molded article comprising the polyurethane elastomer of Claim 1.
7. A roller produced from the polyurethane elastomer of Claim 1.
8. A spring element produced from the polyurethane elastomer of Claim 1.
9. A mat or cushion produced from the polyurethane elastomer of Claim 1.
10. Motor vehicle safety components produced from the elastomer of Claim 1.
11. Shoe soles and shoe components produced from the elastomer of Claim 1.

-27-

**POLYURETHANE ELASTOMERS HAVING  
IMPROVED ANTISTATIC BEHAVIOR**

**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

Polyurethane elastomers having improved behavior towards antistatic charge are produced by including an antistatic component in the polyurethane-forming reaction mixture. The antistatic component includes at least one quaternary alklyammonium monoalkylsulfate corresponding to a specified formula and at least one compound selected from (i) linear, OH-group-free dicarboxylic acid esters corresponding to a specified formula and/or (ii) a specified group of lactones. These polyurethane elastomers are particularly useful for the production of rollers, spring elements, mats and cushions, safety components in motor vehicles, shoe soles and shoe components.