

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-520068

(P2009-520068A)

(43) 公表日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 18/79 (2006.01)	C O 8 G 18/79 Z	4 F 2 0 6
C O 8 G 18/20 (2006.01)	C O 8 G 18/20	4 J 0 3 4
C O 8 G 18/66 (2006.01)	C O 8 G 18/66 A	
B 2 9 C 45/00 (2006.01)	B 2 9 C 45/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-545739 (P2008-545739)	(71) 出願人	503349707
(86) (22) 出願日	平成18年12月12日 (2006.12.12)		バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月14日 (2008.8.14)		Bayer Material Science LLC
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/047382		アメリカ合衆国15205-9741ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード100番
(87) 国際公開番号	W02007/078727	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	11/300, 958	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成17年12月15日 (2005.12.15)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 速硬性脂肪族RIMエラストマー

(57) 【要約】

本発明は、ポリウレタンエラストマーおよびその製造方法に関する。該エラストマーは、NCO基含有率約20～約45%を有する(シクロ)脂肪族イソシアネート成分を、アミン基を含有しない1以上のポリエーテルポリオールおよびヒドロキシル基2個を含有しアミン基を含有しない低分子量有機化合物を含んでなるイソシアネート反応性成分と、1以上の触媒の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応射出成形技術によって反応混合物を反応させることを含んでなるポリウレタンエラストマーの製造方法であって、該反応混合物は、

(A) NCO 基含有率約 20 ~ 約 45 重量%、官能価約 2 . 0 ~ 約 2 . 7 を有し、三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを含んでなり、

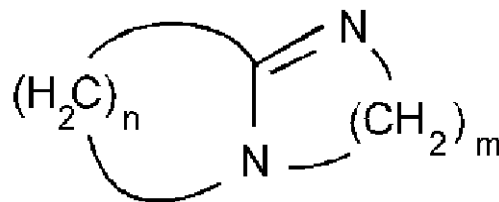
ただし、(i) 該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化イソホロンジイソシアネートである場合には、成分(A)は三量化ヘキサメチレンジイソシアネートを 20 重量%未満含有し、(ii) 該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化ヘキサメチレンジイソシアネートである場合には、成分(A)はイソホロンジイソシアネートを 10 重量%未満含有する、ポリイソシアネート成分と、

(B) (1) (B) 100 重量%を基準として約 70 ~ 約 90 重量%の、官能価約 2 ~ 約 8、分子量約 1000 ~ 約 8000 を有し、アミン基を含有しない 1 以上のポリエーテルポリオール；

(2) (B) 100 重量%を基準として約 10 ~ 約 30 重量%の、分子量約 62 ~ 約 400 を有し、ヒドロキシル官能価 2 ~ 3 を有し、アミン基を含有しない 1 以上の有機化合物を含んでなるイソシアネート反応性成分とを、

(C) 式：

【化 1】



[式中、

m は、整数 3 ~ 8 を表し、

n は、整数 3 ~ 8 を表す]

に相当する 1 以上の触媒、および必要に応じて、

(D) 1 以上の添加剤

の存在下に含んでなり、(A) および (B) の相対量は、イソシアネート指数が約 90 ~ 約 120 の範囲であるような量である、方法。

【請求項 2】

ポリイソシアネート成分は、

(1) ポリイソシアネート成分 100 重量%を基準として少なくとも約 65 重量% ~ 100 重量%未満の三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネート、および

(2) ポリイソシアネート成分 100 重量%を基準として 0 重量%より多く、約 35 重量%以下の、(1) の NCO 基と反応し得るヒドロキシル基約 2 ~ 約 6 個および分子量約 60 ~ 約 4000 を有するイソシアネート反応性成分

の反応生成物を含んでなるプレポリマーを含んでなり、該プレポリマーの NCO 基含有率は約 10 % ~ 約 35 % である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートは、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネートおよび 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートは、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネートおよび 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選択される、

請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

(B)(1) は、官能価 2 ~ 4 および分子量 2000 ~ 6000 を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

(B)(2) は、分子量 62 ~ 90 を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

(A)(2) は、分子量 100 ~ 400 および官能価 2 ~ 3 を有する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

(C) は、錫触媒をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記 1 以上の添加剤 (D) は、抗酸化剤、ヒンダードアミン光安定剤および紫外線安定剤からなる群から選択された 1 以上の安定剤を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 1 以上の添加剤 (D) は、1 以上の顔料および / または染料を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

(A) NCO 基含有率約 20 ~ 約 45 重量%、官能価約 2.0 ~ 約 2.7 を有し、三量化 (シクロ) 脂肪族ポリイソシアネートを含んでなり、

20

ただし、(i) 該 (シクロ) 脂肪族ポリイソシアネートが三量化イソホロンジイソシアネートである場合には、成分 (A) は三量化ヘキサメチレンジイソシアネートを 20 重量% 未満含有し、(ii) 該 (シクロ) 脂肪族ポリイソシアネートが三量化ヘキサメチレンジイソシアネートである場合には、成分 (A) はイソホロンジイソシアネートを 10 重量% 未満含有する、ポリイソシアネート成分を、

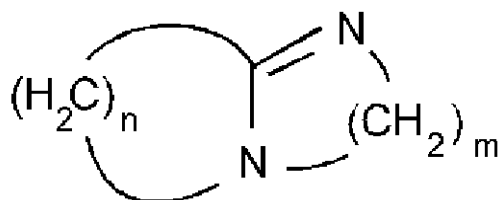
(B)(1) (B) 100 重量% を基準として約 70 ~ 約 90 重量% の、官能価約 2 ~ 約 8、分子量約 1000 ~ 約 8000 を有し、アミン基を含有しない 1 以上のポリエーテルポリオール；

(2) (B) 100 重量% を基準として約 10 ~ 約 30 重量% の、分子量約 62 ~ 約 400 を有し、ヒドロキシル官能価 2 ~ 3 を有し、アミン基を含有しない 1 以上の有機化合物を含んでなるイソシアネート反応性成分と、

30

(C) 式：

【化 2】



40

[式中、

m は、整数 3 ~ 8 を表し、

n は、整数 3 ~ 8 を表す]

に相当する 1 以上の触媒、および必要に応じて、

(D) 1 以上の添加剤

の存在下に反応させた反応生成物を含んでなり、(A) および (B) の相対量は、イソシアネート指数が約 90 ~ 約 120 の範囲であるような量である、ポリウレタンエラストマー。

【請求項 12】

ポリイソシアネート成分は、

(1) ポリイソシアネート成分 100 重量% を基準として少なくとも約 65 重量% ~ 100

50

0重量%未満の三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネート、および
(2)ポリイソシアネート成分100重量%を基準として0重量%より多く、約35重量%以下の、(1)のNCO基と反応し得るヒドロキシル基約2~約6個および分子量約60~約4000を有するイソシアネート反応性成分
の反応生成物を含んでなるプレポリマーを含んでなり、該プレポリマーのNCO基含有率は約10%~約35%である、請求項11に記載のエラストマー。

【請求項13】

(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートは、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよび1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選択される、
請求項11に記載のエラストマー。

10

【請求項14】

(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートは、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよび1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選択される、
請求項12に記載のエラストマー。

【請求項15】

(B)(1)は、官能価2~4および分子量2000~6000を有する、請求項11に記載のエラストマー。

【請求項16】

(B)(2)は、分子量62~90を有する、請求項11に記載のエラストマー。

20

【請求項17】

(A)(2)は、分子量100~400および官能価2~3を有する、請求項12に記載のエラストマー。

【請求項18】

(C)は、錫触媒をさらに含んでなる、請求項11に記載のエラストマー。

【請求項19】

前記1以上の添加剤(D)は、抗酸化剤、ヒンダードアミン光安定剤および紫外線安定剤からなる群から選択された1以上の安定剤を含んでなる、請求項11に記載のエラストマー。

30

【請求項20】

前記1以上の添加剤(D)は、1以上の顔料および/または染料を含んでなる、請求項11に記載のエラストマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、速硬性脂肪族RIMエラストマーおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

反応射出成形(すなわち、RIM)技術によるポリウレタン成形品の製造は、周知であって、例えば米国特許第4218543号に記載されている。RIM法には、高反応性液体出発成分をいわゆる「ポジティブ制御された混合ヘッド」中で混合した後、高出力、高圧投与装置を用いて、非常に短時間内に鑄型に射出することによって鑄型を充填する技術が含まれる。

40

【0003】

RIM法によるポリウレタン成型品の製造において、反応混合物は、通常、ポリイソシアネートに基づくA面および適当な鎖延長剤、触媒、発泡剤および他の添加剤に加えて、イソシアネート反応性水素原子を含有する有機化合物に基づくB面を含んでなる。商業的RIM法に適したポリイソシアネートは、芳香族イソシアネート、例えばジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(すなわち、MDI)などである。様々な特許には、R

50

I M法において使用するのに適していると記載されている多くのイソシアネートの中に脂環式イソシアネートが広く開示されているが、ほとんどの特許は、脂環式イソシアネートを用いるいかなる実施例も有さない。

【0004】

米国特許第4772639号には、有機ポリイソシアネートを、イソシアネート反応性水素原子を含有する有機化合物と触媒および助剤の存在下に密閉鑄型内で反応させるポリウレタン成型品の製造方法が開示されている。イソシアネート成分は、(a1)(i)1-イソシアネート-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(IPDI)および(ii)1,6-ジイソシアナトヘキサンのイソシアネート基の一部の三量化によって調製されたイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートの混合物、または(a2)(i)IPDIおよび(iii)1,6-ジイソシアナトヘキサンおよびIPDIの混合物のイソシアネート基の一部の三量化によって調製されたイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートに基づいている。これらの反応混合物は、RIM法に適していると広く開示されている。

10

【0005】

米国特許第4642320号には、密閉鑄型内で(a)少なくとも500の平均当量を有する第1級または第2級アミン末端ポリエーテルを含んでなる活性水素含有材料、(b)少なくとも1つの鎖延長剤、および(c)(シクロ)脂肪族ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートまたはこれらの混合物を含んでなり、NCX指数が約0.6~1.5である反応混合物を反応させることを含んでなる成形ポリマーの調製方法が開示されている。該方法は、成分(a)がアミン水素の形態で存在する活性水素原子を少なくとも25%、好ましくは50%有することを必要とする。全ての実施例には、アミン末端ポリエーテルおよびジエチルトルエンジアミンを有するHDIプレポリマーに基づく系が、高い鑄型温度および長い離型時間にて開示されている。

20

【0006】

米国特許第4764543号には、非常に速く反応する脂肪族ポリアミンを用いる脂肪族RIM系が開示されている。該特許は、脂肪族的に結合したポリイソシアネートを用いて、脂環式ジアミンである鎖延長剤およびアミン末端ポリエーテルであるポリエーテルに基づく全ポリウレタ系に限定されている。

【0007】

米国特許第4269945号においても、RIM系は開示されている。該系は、ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有ポリオールおよび特定の鎖延長剤を含んでなる組成物に基づいている。特定の鎖延長剤は、(1)(a)本質的に脂肪族アミン水素原子を含有しないヒドロキシル含有材料、および(b)少なくとも2つの芳香族アミン水素原子を含有し、本質的に脂肪族アミン水素原子を含有しない芳香族アミン含有材料からなる群から選択される少なくとも1つの成分；および(2)少なくとも1つの第1級アミン基を有し、平均脂肪族アミン水素官能価が約2~16である少なくとも1種の脂肪族アミン含有材料を含んでなる。芳香族ポリイソシアネートと(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートはいずれも、該方法に適していると開示されている。該特許における全ての実施例は、ポリマーの特性を有し得る芳香族イソシアネートを使用している。

30

40

【0008】

米国特許第5260346号においても、RIM法によるエラストマーを製造するための反応系が開示されている。該系は、アロファネート変性ポリイソシアネート、ヒドロキシル基含有ポリオールおよび少なくとも1つのアミン基に対するオルト位が低級アルキル置換基で置換された芳香族ポリアミンを必要とする。

【0009】

米国特許第5502147号には、(シクロ)脂肪族イソシアネートをベースとするRIM系が記載されている。該(シクロ)脂肪族イソシアネートは、25で20000mPa・s未満の粘度、NCO官能価2.3~4.0を有し、イソシアヌレート基、ビウレット基、ウレタン基、アロファネート基、カルボジイミド基、オキサジアジン-トリオン

50

基、ウレットジオン基およびこれらのブレンドによって変性されている。B面は、高分子量ポリオールおよびOH：NH比が1：1～25：1である低分子量鎖延長剤を含んでなる。

【0010】

本発明の譲受人に譲渡された米国特許第5502150号には、官能価2.3未満、NCO含有率5～25%およびモノマー含有率2重量%未満を有するヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマーを用いるRIM法が開示されている。該プレポリマーは、高分子量イソシアネート反応性化合物、ジオールおよびアミノアルコールから選択された鎖延長剤および1以下の脂肪族アミン水素原子を含有するヒドロキシル系架橋化合物と反応させる。

10

【0011】

米国特許第5656677号および第6242555号には、光安定性ポリウレタンも開示されている。米国特許第5656677号のポリウレタンは、(シクロ)脂肪族イソシアネートを、イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物と、鎖延長剤および/または架橋剤ならびに特定の触媒系の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。該触媒系は、1)少なくとも1つの有機鉛化合物、2)少なくとも1つの有機ビスマス化合物および/または3)少なくとも1つの有機錫化合物を含んでなる。米国特許第6242555号の光安定性エラストマーは、A)NCO基含有率24.5%～34%を有するイソホロンジイソシアネートトリマー/モノマー混合物をB)イソシアネート反応成分とC)有機鉛(II)、有機ビスマス(III)および有機錫(IV)化合物から選択された少なくとも1つの触媒の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。

20

【特許文献1】米国特許第4218543号明細書

【特許文献2】米国特許第4772639号明細書

【特許文献3】米国特許第4642320号明細書

【特許文献4】米国特許第4764543号明細書

【特許文献5】米国特許第4269945号明細書

【特許文献6】米国特許第5260346号明細書

【特許文献7】米国特許第5502147号明細書

【特許文献8】米国特許第5502150号明細書

【特許文献9】米国特許第5656677号明細書

30

【特許文献10】米国特許第6242555号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の優位点には、改良された硬化性および鉛をベースとする触媒を必要としない簡易化された触媒作用が含まれる。また、本発明は、イソシアネート反応性成分の一部としてアミン系ポリオールを必要としない。

【0013】

本発明は、速硬性脂肪族RIMエラストマーおよびその製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

40

【0014】

該ポリウレタンエラストマーは、

(A)NCO基含有率約20～約45重量%、官能価約2.0～約2.7、好ましくは約2.1～約2.3を有し、三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを含んでなり、ただし、(i)該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化イソホロンジイソシアネートである場合には、成分(A)は三量化ヘキサメチレンジイソシアネートを20重量%未満(好ましくは10重量%未満、より好ましくは5重量%未満)含有し、(ii)該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化ヘキサメチレンジイソシアネートである場合には、成分(A)はイソホロンジイソシアネートを10重量%未満含有する、イソシアネート成分を、

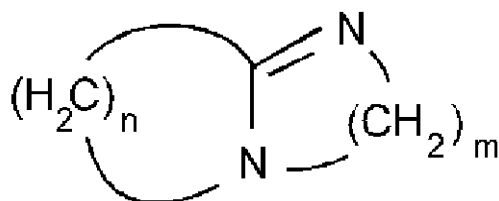
50

(B)(1)(B) 100重量%を基準として約70～約90重量%の、官能価約2～約8(好ましくは2～4)、分子量約1000～約8000(好ましくは2000～6000)を有し、(第1級、第2級および/または第3級)アミン基を含有しない、1以上のポリエーテルポリオール、および

(2)(B) 100重量%を基準として約10～約30重量%の、分子量約62～約400(好ましくは62～90)を有し、ヒドロキシル官能価2～3を有し、(第1級、第2級および/または第3級)アミン基を含有しない、1以上の有機化合物を含んでなるイソシアネート反応性成分と、

(C)式：

【化1】



10

[式中、

mは、整数3～8、好ましくは3～4を表し、

nは、整数3～8、好ましくは3～5を表す]

に相当する1以上の触媒、および必要に応じて

20

(D)(紫外線安定剤、顔料などを含む)1以上の添加剤

の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。成分(A)および(B)の相対量は、得られたエラストマーのイソシアネート指数が約100～約120の範囲であるような量である。

【0015】

本発明の代替実施態様においては、ポリイソシアネート成分(A)は、(1)ポリイソシアネート成分100重量%を基準として少なくとも約65重量%～100重量%未満の上記三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートと(2)ポリイソシアネート成分100重量%を基準として0重量%より多く、約35重量%までの、(1)のNCO基と反応し得るヒドロキシル基約2～約6個、好ましくは2～4個および分子量約60～約4000を有するイソシアネート反応性成分の反応生成物を含んでなるプレポリマーを含んでなり、該プレポリマーのNCO基含有率は約10%～約35%である。

30

【0016】

該ポリウレタンエラストマーの製造方法は、反応射出成形技術によって反応混合物を反応させることを含んでなる。該反応混合物は、上記混合物に相当する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明における成分(A)として使用すべき適当な(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートとして、例えば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、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-2-イソシアナトメチルシクロペンタン、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネートまたはIPDI)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン、2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3-および1,4-ビス-(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、ビス-(4-イソシアナト-3-メチルシクロヘキシル)-メタン、, , ', ' -テトラメチル-1,3-および/または-1,4-キシリレンジイソシアネート、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,4-および/または2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネートお

40

50

よびこれらの混合物のような(シクロ)脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレートが挙げられる。イソシアネートが、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンなどを含んでなることは好ましい。最も好ましいイソシアネートとして、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよび1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンが挙げられる。

【0018】

イソシアヌレート基を含有するポリイソシアヌレートまたはポリイソシアネート、すなわちいわゆるポリイソシアネートのトリマーは、成分(A)として適当である。適当なポリイソシアネートのトリマーとして、例えば米国特許第4288586号および第4324879号(これらの開示を引用して本明細書に組み入れる); 欧州特許公開第3765号、第10589号および第47452号(これらの開示を引用して本明細書に組み入れる); および(引用して本明細書に組み入れる)独国特許公開第2616416号に記載されているような方法によって調製し得る化合物が挙げられる。イソシアナト-イソシアヌレートは、一般に、平均NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率20~45重量%、好ましくは20~40重量%、より好ましくは約20~約35重量%、もっとも好ましくは約25~約31重量%を有する。

【0019】

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のトリマーは、典型的には、NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率30~45重量%、好ましくは35~45重量%を有する。ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(rMDI)のトリマーは、典型的には、NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率19~31重量%、好ましくは20~30重量%を有する。イソホロンジイソシアネート(IPDI)のトリマーは、典型的には、NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率22~37重量%、好ましくは26~32重量%を有する。

【0020】

これらのポリイソシアネート、特に上記の三量化ポリイソシアネートのプレポリマーも、本発明に従って成分(A)として使用するのに適している。本発明のポリイソシアネートのプレポリマーの調製は、上記の(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを適当なイソシアネート反応性化合物、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたは低分子量ポリオールなどと反応させることを含んでなる。本発明に適したイソシアネート反応性化合物は、分子量約60~約4000を有し、ヒドロキシル官能価約2~約6を有する。

【0021】

本発明に従えば、プレポリマーを製造するために使用するイソシアネート反応性化合物は、典型的には、少なくとも約60、好ましくは少なくとも約75、より好ましくは少なくとも約100、もっとも好ましくは少なくとも約130の分子量を有する。イソシアネート反応性化合物は、典型的には、約4000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは約400以下、もっとも好ましくは約200以下の分子量を有する。イソシアネート反応性化合物は、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の分子量、例えば約60~約4000、好ましくは約75~約1000、より好ましくは約100~約400、もっとも好ましくは約130~約200を有し得る。

【0022】

また、プレポリマーを製造するために使用するイソシアネート反応性化合物は、典型的には、少なくとも約2、典型的には約6以下、好ましくは約4以下、より好ましくは約3以下の官能価を有する。イソシアネート反応性化合物は、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の官能価、例えば約2~約6、好ましくは約2~約4、より好ましくは約2~約3を有し得る。

【0023】

適当なイソシアネート反応性化合物の例として、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび低分子量ポリオールなどが挙げられる。これら全ての化合物は、ポリウレタン化学の分野で既知である。

【0024】

適当なポリエーテルポリオールは、反応性水素原子を含有する適当な出発化合物と、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロルヒドリンおよびこれらの混合物などとの反応によって調製し得る。反応性水素原子を含む適当な出発化合物として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、オクタジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2-メチル-1,3-プロパジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、水、メタノール、エタノール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、スクロース、フェノール、レソルシノール、ヒドロキノン、1,1,1-または1,1,2-トリス-(ヒドロキシフェニル)エタンなどのような化合物が挙げられる。

10

【0025】

適当なポリエステルポリオールとして、例えば多価、好ましくは二価アルコールを（必要に応じて三価アルコールの存在下に）、多価、好ましくは二価カルボン酸と反応させた反応生成物が挙げられる。遊離カルボン酸を用いる代わりに、相当するポリカルボン酸無水物または相当する低級アルコールのポリカルボン酸エステルまたはこれらの混合物をポリエステルを製造するために使用することもできる。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式であってよく、また、不飽和であってもよくまたは例えばハロゲン原子で置換されていてもよい。ポリエステルの調製のために使用するポリカルボン酸およびポリオールは既知であって、米国特許第4098731号および第3726952号に記載されており、その全てについて引用して本明細書に組み入れる。

20

【0026】

適当なポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートおよび他のポリヒドロキシル化合物も上記米国特許に開示されている。最後に、本発明に従って使用し得る多種の化合物の代表的なものは、例えばHigh Polymers、第XVI巻、Saunders-FrischによるPolyurethanes, Chemistry and Technology、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、第I巻、1962年、第32-42頁および第44-54頁、および第II巻、1964年、第5-6頁および第198-199頁；およびKunststoff-Handbuch、第VII巻、Vieweg-Hochtlén、Carl Hanser Verlag、ミュンヘン、1966年、第45-71頁において見出し得る。

30

【0027】

プレポリマーを調製するための適当な低分子量ポリオールとして、例えばジオール、トリオール、テトラオールおよびこれらのアルコキシル化生成物が挙げられる。これらには、2-メチル-1,3-プロパジオール、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロパジオール、1,3-および1,4-および2,3-ブタジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ペンタエリトリールなどが含まれる。これらの同一化合物のアルコキシル化生成物は、プレポリマーを調製するために使用してもよい。本発明に従えば、プレポリ

40

50

マーを形成するための好適なイソシアネート反応性化合物は、トリメチロールプロパンおよびトリプロピレングリコールである。

【0028】

前述のように、好適なポリイソシアネートとして、(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートのトリマーのプレポリマーが挙げられる。これらポリイソシアネートは、まず、上記のようなイソシアヌレート基含有(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを形成し、次いでイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを適当なイソシアネート反応性化合物と反応させてプレポリマーを形成することによって調製する。本発明に適したポリイソシアヌレートのプレポリマーは、典型的には、NCO含有率約10～35%、好ましくは約12～約29%、より好ましくは約16～約24%および官能価約2～約6、好ましくは約2～約4を有する。

10

【0029】

三量化すべき好適なポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートからなる群から選択される。三量化HDIのプレポリマーに関して、一般的なNCO基含有率は12～29%であり、官能価は2.0～6.0であり、好適なNCO基含有率は16～24%であり、好適な官能価は2.0～4.0であり、三量化IPDIのプレポリマーに関して、一般的なNCO基含有率は12～29%であり、官能価は2.0～6.0であり、好適なNCO基含有率は16～24%であり、好適な官能価は2.1～2.3であり、三量化rMDIのプレポリマーに関して、一般的なNCO基含有率は12～29%であり、官能価は2.0～6.0であり、好適なNCO基含有率は16～24%であり、好適な官能価は2.0～4.0である。

20

【0030】

本発明に従えば、処理後に上記イソシアネートの一部/全部を本質的に生成し得るイソシアネートの残渣は、本発明におけるイソシアネート成分に適していない。このような残渣は、イソシアネート成分の製造方法の望ましくない副生成物である。

【0031】

本発明による成分(B)(1)として使用すべき適当な化合物には、例えばポリエーテルポリオールが含まれる。本発明に従って使用するのに適した高分子量ポリエーテルは、既知であって、例えば、テトラヒドロフランまたは例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドまたはエピクロロヒドリンのようなエポキシドを例えばBF₃またはKOHのような適当な触媒の存在下に重合することによって、またはこれらエポキシド、好ましくはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを添加物中で、単独でまたは連続的に反応性水素原子を含有する適当な出発化合物に化学的に付加することによって得ることができる。適当な出発化合物の例として、これらに限定されないが、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、水、トリメチロールプロパン、テトラエチレングリコール、ペンタエリトリール、ビスフェノールA、スクロース、ソルビトールなどが挙げられる。

30

【0032】

当業者に認識されているように、この種のポリエーテルポリオールは、比較的多量の不飽和を含有する。

40

【0033】

好適なポリエーテルとして、例えば、二または三官能性出発物質、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどに基づくそれらの(好ましくはエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの)アルコキシ化生成物が挙げられる。

【0034】

本発明に従って(B)(1)として使用すべき適当な化合物として、分子量約1000～約8000、好ましくは2000～約6000およびヒドロキシル官能価約2～約8、

50

好ましくは約 2 ～ 約 4 を有する化合物が挙げられる。本発明に従えば、本発明において成分 (B) (1) に適した化合物は、第 1 級、第 2 級および / または第 3 級アミン基を含有しない。

【 0 0 3 5 】

本発明に従って (B) (2) として使用すべき適当な化合物として、分子量約 62 ～ 約 400、ヒドロキシル官能価約 2 または 3 を有し、第 1 級、第 2 級および / または第 3 級アミン基を含有しない化合物が挙げられる。該化合物は、好ましくは、分子量約 62 ～ 約 90 を有する。

【 0 0 3 6 】

本発明において成分 (B) (2) として使用すべき適当な化合物のいくつかの例として、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、エチレングリコール、1, 2 - および 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - および 1, 4 - および 2, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 10 - デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノールおよび 2, 2, 4 - トリメチルペンタン - 1, 3 - ジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、グリセロールのような化合物が挙げられる。好適なジオールとして、例えばエチレングリコールおよびトリメチロールプロパンが挙げられる。

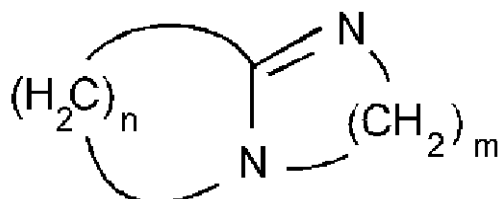
10

【 0 0 3 7 】

本発明に従えば、成分 (A) と成分 (B) とは、式：

20

【 化 2 】



[式中、

m は、整数 3 ～ 8、好ましくは 3 ～ 4 を表し、

n は、整数 3 ～ 8、好ましくは 3 ～ 5 を表す]

30

に相当する 1 以上の触媒 (C) の存在下に反応させる。

【 0 0 3 8 】

上記式に相当する適当な触媒のいくつかの例として、1, 8 - ジアザ - 7 - ビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデス - 7 - エン (すなわち DBU)、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 4 . 0] デス - 5 - エン (すなわち DBD)、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノン - 5 - エン (すなわち DBN)、1, 8 - ジアザビシクロ [7 . 5 . 0] テトラデス - 8 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ [7 . 4 . 0] トリデス - 8 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ [7 . 3 . 0] ドデス - 8 - エンなどが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本発明に従えば、存在する上記構造に相当する触媒の量は、成分 (B) 100 重量 % を基準として少なくとも約 0 . 1 重量 % ～ 約 6 . 0 重量 %、好ましくは約 0 . 5 重量 % ～ 約 2 . 5 重量 %、より好ましくは約 1 重量 % ～ 約 1 . 5 重量 % のような量である。

40

【 0 0 4 0 】

本発明に従えば、ポリウレタンの製造に適していると知られている他の触媒は存在することもできる。適当な触媒として、例えば既知の金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物、カルボン酸アンモニウム、錫 - 硫黄触媒および第 3 級アミン触媒が挙げられる。これらの触媒のための適当な金属として、これらに限定されないが、錫、ビスマス、鉛、水銀などが挙げられる。これら触媒のうち、カルボン酸錫および / または第 3 級アミンを上記「ジアザビシクロ」触媒と組み合わせて使用することは好ましい。

【 0 0 4 1 】

50

適当な金属カルボン酸塩には、例えばジラウリン酸ジメチル錫、ジラウリン酸ジブチル錫、ジ - 2 - エチルヘキサン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫のようなカルボン酸錫および例えばトリネオデカン酸ビスマスのようなカルボン酸ビスマスが含まれる。金属ハロゲン化物のいくつかの適当な例として、例えば、ハロゲン化錫、特に、例えば二塩化ジメチル錫および二塩化ジブチル錫のような塩化錫が挙げられる。カルボン酸アンモニウムの適当な例として、例えば 2 - エチルヘキサン酸トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム（即ち、D a b c o T M R）が挙げられる。前述のように、例えばジラウリン酸ジメチル錫およびジラウリン酸ジブチル錫のようなカルボン酸錫は、特定の式の上記触媒と併用すべき好ましい金属カルボン酸塩触媒である。他の適当な触媒として、錫 - 硫黄触媒、例えばジブチル錫ジラウリルメルカプチドおよびジメチル錫ジラウリルメルカプチドのようなジアルキル錫ジラウリルメルカプチドなどが挙げられる。適当な第 3 級アミン触媒のいくつかの例として、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリブチルアミン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、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および N , N - ジメチルエタノールアミンのような化合物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

本発明の好適な実施態様に従えば、上記式に相当する触媒を 1 以上のカルボン酸錫触媒と組み合わせて使用することは好ましい。好適なカルボン酸錫は、ジラウリン酸ジメチル錫および / またはジラウリン酸ジブチル錫を含んでなる。

【 0 0 4 3 】

本発明の好適な実施態様に従って 2 以上の触媒を組み合わせて使用する際、両触媒の総量は、一般に、すでに開示した量の範囲内にあるべきである。言い換えれば、存在する全触媒の総量は、全触媒が成分（B）1 0 0 重量 % を基準として少なくとも約 0 . 1 重量 % ~ 約 6 . 0 重量 %、好ましくは約 0 . 5 重量 % ~ 約 2 . 5 重量 %、より好ましくは約 1 重量 % ~ 約 1 . 5 重量 % 存在するような量であるべきである。本発明において、上記構造に相当する構造を有するアミン触媒とカルボン酸錫触媒を好適に組み合わせて使用する際には、（上記構造の）アミン触媒が 5 0 ~ 9 0 重量 % の量で存在し、カルボン酸錫触媒が 1 0 ~ 5 0 重量 % の量で存在し、それらの重量 % の合計が触媒成分の 1 0 0 重量 % となることは好ましい。より具体的には、この結果として、典型的には、特定の式に相当するアミン触媒は、全触媒 0 . 1 ~ 6 . 0 重量 % のうち 5 0 ~ 9 0 重量 % を占め、カルボン酸錫触媒は、全触媒 0 . 1 ~ 6 . 0 重量 % のうち約 1 0 ~ 約 5 0 重量 % を占めることになり、個々の触媒の重量 % の合計は、触媒の 1 0 0 重量 % となる。

【 0 0 4 4 】

本発明のための適当な安定剤として、本発明のエラストマーにおいて顕著な黄変を防止し得る任意の既知の組成物を含むと考えられる光安定剤が挙げられる。本発明においては、光安定剤には、ヒンダードアミン光安定剤、紫外線（U V）吸収剤および / または抗酸化剤が含まれると理解し得る。

【 0 0 4 5 】

ヒンダードアミン光安定剤のいくつかの例として、これらに限定されないが、例えば 2 , 2 , 6 , 6 - テトラアルキルピペリジン部分から誘導されるような化合物、モルホリノン、ピペラジノン、ピペラジンジオン、オキサゾリジン、イミダゾリンなどを含有するような他の型のヒンダードアミンが挙げられる。適当なヒンダードアミン光安定剤の具体例として、これらに限定されないが、ビス（2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル）セバケート、ビス（1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル）セバケート、2 - メチル - 2 - （2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル）アミノ - N - （2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル）プロピオンアミド、ビス（1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル） - 2 - （3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル） - 2 - n - ブチルマロネート、テトラキス（2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル） - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ポリ〔 { 6 - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル } イミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2

10

20

30

40

50

、4 - ジイル} {(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }]、ポリ [(6 - モルホリノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル) { (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }]、コハク酸ジメチルと 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの重縮合物、N , N - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミンと 2 , 4 - ビス [N - ブチル - N - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ] - 6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの重縮合物、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノールと 3 , 9 - ビス - (2 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジメチルエチル) - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカンと 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボン酸との重縮合物ならびにビス (1 - オクトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケートのような化合物が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

ベンゾフラノン安定剤として、例えば 5 , 7 - ジ - t e r t - ブチル - 3 - (3 , 4 - ジメチルフェニル) - 3 H - ベンゾフラン - 2 - オンなどが挙げられる。セミカルバジド安定剤として、例えば 1 , 6 - ヘキサメチレンビス (N , N - ジメチルセミカルバジド)、4 , 4 ' - (メチレンジ - p - フェニレン) ビス (N , N - ジエチルセミカルバジド)、4 , 4 ' - (メチレンジ - p - フェニレン) ビス (N , N - ジエチルセミカルバジド)、4 , 4 ' - (メチレンジ - p - フェニレン) ビス (N , N - ジイソプロピルセミカルバジド)、 - (p - キシリレン) ビス (N , N - ジメチルセミカルバジド)、1 , 4 - シクロヘキシレンビス (N , N - ジメチルセミカルバジド) などが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

本発明のための適当な紫外線 (U V) 安定剤として、例えば 2 - (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - t e r t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t e r t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ビス (- ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、n - ヘキサデシル - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、エチル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート、2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2 ' , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ビス (- ジメチルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、メチル 3 - [3 - t e r t - ブチル - 5 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネートと (分子量約 3 0 0 の) ポリエチレングリコールとの縮合物、ヒドロキシフェニル - ベンゾトリアゾール誘導体、2 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - ヘキシルオキシフェノールおよび 2 - [4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル] - 5 - オクチルオキシフェノールなどならびにこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

本発明に有用である適当な抗酸化剤のいくつかの例として、n - オクタデシル - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート；ネオペンタンテトライルテトラキス (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート) ；ジ - n - オクタデシル - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート；1 , 3 , 5 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)

10

20

30

40

50

- イソシアヌレート; 1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - ベンゼン; 3, 6 - ジオキサオクタメチレンビス (3 - メチル - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロキシナメート); 2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール); 1, 3, 5 - トリス (2, 6 - ジメチル - 4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート; 1, 1, 3, - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル) ブタン; 1, 3, 5 - トリス [2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナモイルオキシ) エチル] イソシアヌレート; 3, 5 - ジ - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) メシトール; 1 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 3, 5 - ジ (オクチルチオ) - s - トリアジン; N, N' - ヘキサメチレン - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナムアミド); エチレンビス [3, 3 - ジ (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブチレート]; ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナモイル) ヒドラジド; N, N - ジ - (C₁₂ - C₂₄ アルキル) - N - メチル - アミンオキシドなどのような化合物が挙げられる。本発明において抗酸化剤として使用すべき他の適当な化合物として、例えば 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - tert - ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、2, 4, 6 - トリシクロヘキシルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシメチルフェノールなどのようなアルキル化モノフェノール; 例えば 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジ - tert - ブチル - ヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - アミル - ヒドロキノン、2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノールなどのようなアルキル化ヒドロキノン; 例えば 2, 2' - チオ - ビス - (6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - チオ - ビス - (4 - オクチルフェノール)、4, 4' - チオ - ビス - (6 - tert - ブチル - 2 - メチルフェノール) などのようなヒドロキシル化チオジフェニルエーテル; 例えば 2, 2' - メチレン - ビス - (6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - [6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、2, 2' - メチレン - ビス - [6 - (, - ジメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、4, 4' - メチレン - ビス - (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 6 - ジ - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、1, 1, 3 - トリス - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、ジ - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ジ - [2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチル - ベンジル) - 6 - tert - ブチル - 4 - エチルフェニル] テレフタレートなどのようなアルキリデン - ビスフェノール; 例えば 1, 3, 5 - トリ - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、ジ - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、ビス - (4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) ジチオールテレフタレートなどのようなベンジル化合物; 例えば 4 - ヒドロキシ - ラウリン酸アニリド、4 - ヒドロキシ - ステアリン酸アニリド、2, 4 - ビス - オクチルメルカプト - 6 - (3, 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - s - トリアジンなどのアシルアミノフェノール; 例えば N, N' - ジ - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサメチレンジアミンなどのような - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド; 例えばジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチル - アミン、N - (4 - tert - オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミンなどのようなジアリールアミンが挙げられる。

【0049】

10

20

30

40

50

本発明に従えば、有機および無機化合物を含む、1以上の顔料および/または染料は、存在してもよい。適当な無機顔料として、例えば、酸化鉄、二酸化チタン、酸化ニッケル、酸化クロムおよびコバルトブルーのような酸化顔料ならびに硫化亜鉛、ウルトラマリン、希土類の硫化物、バナジン酸ピスマス、ならびに本発明の目的のための顔料と考えられるカーボンブラックが挙げられる。特にカーボンブラックは、気体またはファーンズプロセスによって得られた酸性ないしアルカリ性カーボンブラックならびに化学表面変性カーボンブラック、例えばスルホン基またはカルボキシル基含有カーボンブラックである。適当な有機顔料として、例えばモノアゾ系、ジスアゾ系、アゾレーキ系、 β -ナフトール系、ナフトールAS系、ベンゾイミダゾロン系、ジアゾ縮合系、アゾ金属錯体系、イソインドリノン系およびイソインドリン系のもの、さらに例えばフタロシアニン系、キナクリドン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、アントラキノ系、ジオキサジン系、キノフタロン系およびジケトピロロピロール系に由来する多環式顔料が挙げられる。適当な顔料として、前記顔料の固溶体、例えばカーボンブラック被覆金属、マイカもしくはタルク顔料、例えば酸化鉄被覆マイカCVDのような有機および/または無機顔料と有機および/または無機顔料の混合物ならびに前記顔料間での混合物も挙げられる。他の適当な顔料として、レーキ化染料、例えばスルホン基および/またはカルボキシル基含有染料のCa、MgおよびAlレーキなどが挙げられる。既知のアゾ金属錯体顔料またはその互変異性形態の群に由来する顔料も適当である。他の適当な顔料として、例えばアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムの金属フレーク顔料が挙げられる。金属フレーク、特にアルミニウムフレークは、リーフィングまたはノンリーフィングであることも可能である。

10

20

【0050】

本発明に従って存在し得る他の適当な添加剤として、乳化剤および気泡安定剤のような界面活性添加剤が挙げられる。その例として、N-ステアリル-N', N'-ビス-ヒドロキシエチルウレア、オレイルポリオキシエチレンアミド、ステアリルジエタノールアミド、イソステアリルジエタノールアミド、ポリオキシエチレングリコールモノオレエート、ペンタエリトリール/アジピン酸/オレイン酸エステル、オレイン酸のヒドロキシエチルイミダゾール誘導体、N-ステアリルプロピレンジアミンおよびヒマシ油スルホネートまたは脂肪酸のナトリウム塩が挙げられる。例えばドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフチルメタンスルホン酸のようなスルホン酸ならびに脂肪酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩も、界面活性添加剤として使用してもよい。

30

【0051】

適当な気泡安定剤として、水溶性ポリエーテルシロキサンが挙げられる。この化合物の構造は、一般に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーがポリジメチルシロキサン基に結合しているような構造である。このような気泡安定剤は、例えば米国特許第2764565号に記載されている。気泡安定剤および界面活性剤に加えて、本発明の成形品組成物に使用し得る他の添加剤として、窒素を含む既知の発泡剤、気泡調節剤、難燃剤、可塑剤、接着促進剤、充填剤および補強剤、例えば繊維もしくはフレーク形態のガラスまたは炭素繊維などが挙げられる。

【0052】

本発明のRIM法においては、既知の内部離型剤、例えばステアリン酸亜鉛などを使用することもできる。RIM法においては、当業者に既知のように、イソシアネートおよび活性水素含有化合物を混合し、鋳型内に射出し、反応体を完全に反応させ得る。

40

【0053】

本発明の成形物は、RIM法によって密閉鋳型内で成分を反応させることによって製造する。本発明による組成物は、約90~120(好ましくは100~110)の範囲のイソシアネート指数で従来の加工技術を用いて成形してもよい。(一般にNCO指数とも称される)用語「イソシアネート指数」とは、本明細書においては、イソシアネートの当量をイソシアネート反応性水素含有材料の全当量で割って得られた商を100倍したものと定義する。

【0054】

50

一般に、R I M法においては、2つの別個の流れをよく混合し、次いで適当な鋳型に射出するが、2以上の流れを用いることができる。第1の流れは、ポリイソシアネート成分を含有し、一方、第2の流れはイソシアネート反応性成分および含むべき他の添加剤を含有する。

【0055】

以下の実施例は、本発明の組成物の製法および使用をさらに詳細に説明する。上記の開示中に記載された本発明は、これらの実施例によって精神または範囲のいずれも限定されるべきではない。当業者は、以下の製造手順の条件および工程の既知の変形を、これらの組成物を製造するために使用し得ることを容易に理解するであろう。特記しない限り、全ての温度は、摂氏温度であり、全ての部および百分率は、それぞれ重量部および重量%である。

【実施例】

【0056】

以下の成分は本出願の実施例において使用した：

【0057】

イソシアネートA： NCO基含有率約29%および官能価約2.3を有し、トリマーとモノマー比約65重量%と35重量%まで水酸化N，N，N-トリメチルベンゼン-メタナミニウム触媒の存在下にイソホロンジイソシアネートを部分三量化することによって調製されたイソホロンジイソシアネートのトリマー。

【0058】

ポリオールA： 公称官能価約3、OH価約28、分子量約6000を有し、グリセリンとプロピレンオキシドとの反応生成物を含んでなり、KOH触媒の存在下にエチレンオキシドでキャップされたポリエーテルポリオール。

【0059】

E G： エチレングリコール。

【0060】

触媒A： GE SiliconesからFomrez UL-28として市販されているジラウリン酸ジメチル錫触媒。

【0061】

触媒B： Air ProductsからPolycat DBUとして市販されている1,8-ジアゾビスクロ(5.4.0)ウンデス-7-エン触媒。

【0062】

界面活性剤A： GE SiliconesからNiax L-1000として市販されているシリコーン界面活性剤。

【0063】

一般手順

上記成分は、反応射出成形物品を製造するために使用した。具体的な材料およびその材料の量は、以下の表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

実施例 1 ～ 2 のポリウレタン形成性系は、Mini RIM シリンダー機を用いて射出した。イソシアネート反応性材料および種々の添加剤は、該機械の B 面に入れ、適当量のイソシアネート成分は、A 面に充填した。Mini RIM は、Hennecke mq 8 Mix head を備えていた。B 面は 90 ° F に予備加熱し、A 面は 90 ° F に加熱した。該材料は、射出圧力 200 bar および射出速度 400 g / 秒にて射出した。該材料は、約 165 ° F に加熱した 3 × 200 × 300 mm の平坦ブラック鋳型に射出した。60 秒の保圧時間後、該部品を離型した。物理特性は、ASTM 標準に従って決定した。

【 0 0 6 5 】

以下の ASTM 試験法は、本出願の実施例において使用した。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

ASTM 試験	
特性	ASTM 試験番号
曲げ弾性率	D3489 (D790 方法 I)
ショア A 硬度	HA2240
ショア D 硬度	HD2240
引裂強度	D624
引っ張り強度	D412
極限伸び%	D412
圧縮永久歪	D395

【 0 0 6 7 】

【表 2】

表 1：実施例 1 ～ 2 に対する処方物

	実施例 1	実施例 2
ポリオール A	88	88
EG	11	12
触媒 A	0.5	0.5
触媒 B	1	1
界面活性剤 A	1	1
Iso A	57.6	62.26
イソシアネート指数	105	105
ゲル時間(秒)	6	6
ショット時間(秒)	0.9	0.9
離型時間(秒)	60	60
密度(pcf)	65	65
サンプルの番号	6	6

【 0 0 6 8 】

【表 3】

表 2：実施例 1～2 に対する特性

	実施例 1	実施例 2
密度 (pcf)	64.85	65.25
曲げ弾性率 (psi)	9580	6758
硬度－1 秒でのショア A	88	88
硬度－1 秒でのショア D	33	32
引裂強度－ダイ C (pli)	255	239
引っ張り強度 (psi)	1864	2399
伸び率 (%)	227	242
25%での圧縮永久歪 (%)	46	45

10

【0069】

実施例 1 および 2 のそれぞれについて表 1 における処方物に従って製造した 6 つのサンプルのうち 2 つのサンプルは、物理試験に供した。各サンプルに対する各試験は 2～3 回の反復試験であった。表 2 において報告した結果は、実施例 1 および 2 のそれぞれについてこれらの平均を表す。

【0070】

例示の目的で本発明を上記に詳しく説明したが、そのような詳細は、単なる例示目的にすぎず、請求の範囲によって限定され得ることを除き、本発明の意図および範囲から逸脱せずに当業者によって変更され得ると理解される。

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/20 C08G18/48 C08G18/66 C08G18/79		International application No PCT/US2006/047382
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) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 962 142 A (TACHI KATSUMI [JP] ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) column 2, line 54 - column 3, line 43 column 3, line 64 - line 67 column 8, line 32 - line 48 column 9, line 51; example 2; table 2	1,3,5, 9-11,13, 15,16, 19,20
X	US 6 268 057 B1 (MIZUNO HISASHI [JP] ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) column 1, line 46 - column 2, line 55 column 6, line 54 - column 7, line 31; examples 1,2; table 1 ----- -/-	11,13, 15,16, 18-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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 14 May 2007		Date of mailing of the international search report 23/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2006/047382

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/019175 A1 (TROSSAERT GEERT [BE] ET AL) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraphs [0036], [0047], [0104] - [0116]; examples S3-S5; table 1	1-20
A	US 6 242 555 B1 (DU PREZ EDDIE [BE] ET AL) 5 June 2001 (2001-06-05) cited in the application column 1, line 6 - line 13 column 14, line 25 - column 16, line 16; example 1A; table 1/1	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/047382

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5962142	A	05-10-1999	NONE
US 6268057	B1	31-07-2001	JP 3633241 B2 JP 11106471 A
US 2004019175	A1	29-01-2004	AU 2003238574 A1 WO 2004000905 A1 BR 0311962 A CA 2489547 A1 CN 1662574 A EP 1519974 A1 HR 20050063 A2 JP 2005530011 T MX PA05000007 A
US 6242555	B1	05-06-2001	AT 200683 T AU 4446697 A WO 9814492 A1 BR 9712182 A CA 2266623 A1 CZ 9901092 A3 DE 69704626 D1 DE 69704626 T2 DK 929586 T3 EP 0929586 A1 ES 2157600 T3 HU 0000054 A2 ID 21506 A JP 2001501241 T KR 20000048830 A MX 9903192 A PL 332552 A1 PT 929586 T RU 2201940 C2 SK 40099 A3 ZA 9708803 A

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 スティーブン・ジェイ・ハラシン

アメリカ合衆国 1 5 0 6 4 - 9 7 4 3 ペンシルベニア州モーガン、サイガン・ロード 2 1 8 番

(72)発明者 リチャード・アール・ローズラー

アメリカ合衆国 1 5 0 9 0 - 7 5 8 3 ペンシルベニア州ウェックスフォード、ヒルクレスト・サークル 8 6 3 番

(72)発明者 リック・ブイ・スターチャー

アメリカ合衆国 1 5 0 6 1 - 2 6 3 7 ペンシルベニア州モナカ、ウィルヘルム・ドライブ 1 0 8 番

(72)発明者 キャロル・エル・キニー

アメリカ合衆国 1 5 3 3 0 - 0 5 8 3 ペンシルベニア州エイティ・フォー、ボックス 4 5 8 3

(72)発明者 ジェイムズ・ティ・ギャレット

アメリカ合衆国 2 2 9 6 3 バージニア州パルミラ、アウト・オブ・バウンズ・ロード 1 5 番

F ターム(参考) 4F206 AA42A JA01 JL02

4J034	BA08	CA03	CA04	CA05	CB03	CB04	CB05	CB07	CC03	CC08
	CC26	CC45	CC52	CC61	CD04	DB04	DB07	DG02	DG03	DG04
	DG05	HA01	HA07	HA08	HA13	HA14	HC03	HC22	HC35	HC46
	HC52	HC61	HC71	HC73	JA42	KC17	KD12	KE02	MA11	MA12
	MA14	MA15	MA16	QA01	QA05	QB15	QD02			