

(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2005-60683
(P2005-60683A)

(43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)

(51) Int.Cl.⁷

CO8L 75/04
CO8G 18/00
CO8K 5/00
//(CO8G 18/00
CO8G 101:00)

F 1

CO8L 75/04
CO8G 18/00
CO8K 5/00
CO8G 18/00
CO8G 101:00

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 034

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-220003 (P2004-220003)
(22) 出願日 平成16年7月28日 (2004.7.28)
(31) 優先権主張番号 特願2003-204481 (P2003-204481)
(32) 優先日 平成15年7月31日 (2003.7.31)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利
(72) 発明者 樋本 雅也
大阪府和泉市光明台2-3-17
(72) 発明者 坂元 保
大阪府高石市東羽衣3-4-29-706
須崎 弘
大阪府高石市高師浜3-17-35-10
3
(72) 発明者 西村 勝英
大阪府和泉市いぶき野5-3-5-601

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン樹脂成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 常温での帯電防止性能に優れ、かつ低温低湿度条件での優れた制電発現率と制電発現性を安定して示すポリウレタン樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 置換スルホン酸第四級アンモニウム系のカチオン系制電性化合物及び金属塩系のアニオン系制電性化合物から選ばれる少なくとも1種である帯電防止剤、環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上の帯電防止助剤を含有することを特徴とするウレタン樹脂成形体、及び成形型内において、(1)有機ポリイソシアネートと(2)前記帯電防止剤および環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上の帯電防止助剤を含有するポリオールを反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂成形体の製造方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

帯電防止剤及び環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上の帯電防止助剤を含有することを特徴とするポリウレタン樹脂成形体。

【請求項 2】

前記環状ケトンが、シクロヘキサノンである請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

【請求項 3】

前記ソルビタン脂肪酸エステルが、ソルビタンモノラウレートである請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

【請求項 4】

前記帯電防止剤が、置換スルホン酸第四級アンモニウム系のカチオン系制電性化合物及び金属塩系のアニオン系制電性化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

【請求項 5】

前記ポリウレタン樹脂成形体が、ポリウレタン樹脂発泡成形体である請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

【請求項 6】

成形型内において、(1)有機ポリイソシアネートと(2)前記帯電防止剤および環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上の帯電防止助剤を含有するポリオールを反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂成形体の製造方法。

【請求項 7】

前記ポリオールが更に発泡剤を含有する請求項6記載のポリウレタン樹脂成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、帯電防止性と低温での制電発現性に優れたポリウレタン樹脂成形体及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、作業場等における静電気爆発を防止する観点から、人体に着用する靴、衣服、手袋等に使用される樹脂及び繊維に制電性能を付与する検討がなされており、例えば静電気帯電防止用安全靴の靴底等に応用されている。

【0003】

従来より、樹脂に制電性を付与する方法として、導電性物質、イオン性物質等からなる帯電防止剤を樹脂成形品の表面にコーティング、または樹脂中に内部添加する方法が行われている。これらの方針をポリウレタン樹脂に応用した事例として、例えば、1)カーボンブラック、導電フィラー等を添加する方法、2)イオン性界面活性剤の塗布または添加する方法、3)過塩素酸、チオシアノ酸または硝酸等のアルカリ金属塩を添加する方法(特許文献1及び特許文献2参照)、4)アルキル硫酸第四級アンモニウムや第四級アンモニウムパークロレートを添加する方法(特許文献2、特許文献3)、5)置換スルホン酸第四級アンモニウム等の非金属系帯電防止化合物、スルホン酸金属塩等の金属系帯電防止化合物及び極性有機溶媒を添加する方法等が提案されている(特許文献4参照)。

【0004】

しかしながら、導電フィラー等を添加する方法1)においては、ポリウレタン原料への添加時に著しい増粘を伴うため、成形性に問題を生じる。また、通常のイオン性界面活性剤を単独で添加する方法2)では充分な制電性能を付与させることができない。また、過塩素酸塩、チオシアノ酸塩等を添加する方法3)は、過塩素酸塩、チオシアノ酸塩等の単独では制電性効果の発現が早いが、成形品の最終的な性能は不充分である。また、アルキル硫酸第四級アンモニウムパーカロレートを添加する方法4)では、成形直後の制電性の発現が遅

10

20

30

40

50

く、成形品の最終的な性能も湿度依存性が高く、低温低湿度条件において充分な制電性効果を得ることはできなかった。

【0005】

これらの方法に対し、低温条件においても優れた帯電防止性能を発現させるため、非金属系帯電防止化合物と金属系帯電防止化合物との混合物にホルムアミドや炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の環状炭酸エステル等の極性有機溶媒を添加した帯電防止剤組成物をポリウレタン中に添加する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0006】

しかしながら、ポリウレタン樹脂あるいはその樹脂原料のポリオール中にホルムアミドや環状炭酸エステルを添加すると、これらは、成形後にブリードアウトしたり、保存安定性が悪かったりし、特にホルムアミドは人体への安全性に影響するので、衛生上問題がある。さらに、環状炭酸エステルは、触媒の存在下で加温すると容易に分解するため、発泡原液としてポリオール成分にプレミックスして使用した場合に、経時的に発泡挙動異常を引き起こし、安定した物性の成形物が得られないことから、ライン生産において実用上不具合があった。

【0007】

【特許文献1】特開昭63-43951号公報

【特許文献2】特開平4-298517号公報

【特許文献3】特開平4-298518号公報

【特許文献4】特開2001-329253号公報

10

20

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、帯電防止性能に優れ、常温、低温及び低湿度条件下で優れた制電発現率と制電発現性を示すポリウレタン樹脂成形体を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、ポリオール、帯電防止剤、帯電防止助剤、発泡剤及び触媒をプレミックスしたポリオール原液が加温状態で保存した後においても保存安定性に優れ、且つそれを有機ポリイソシアネートと反応させて発泡ポリウレタンを製造する際に、発泡挙動異常、硬度低下及び強度低下がなく、耐屈曲性その他の物性に優れたポリウレタン樹脂発泡成形体を製造することのできる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、帯電防止性能を向上する帯電防止助剤について鋭意研究した結果、環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上を帯電防止助剤として添加することにより、常温での制電発現性と制電発現率、低温低湿度条件下での制電発現性と制電発現率に優れた帯電防止性能が安定して得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、帯電防止剤及び環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上からなる帯電防止助剤を含有することを特徴とするポリウレタン樹脂成形体を提供するものである。

更に、本発明は、成型金型内において、帯電防止剤と環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上からなる帯電防止助剤との存在下において、有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることにより、又は末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとポリアミン系硬化剤とを反応させることにより、ポリウレタン樹脂成形体を製造する方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、帯電防止剤と帯電防止助剤としての環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステル

40

50

から選択される1種以上を併用することにより、ポリウレタン樹脂成形体に対して、低温・低湿度条件下での優れた帯電防止性能の発現性と安定した帯電防止性能を付与するという作用効果を奏する。

【0013】

また、本発明は、帯電防止助剤として使用する環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上がウレタン化触媒との共存下において分解せずに安定して存在し得るために、ポリオール、帯電防止剤、帯電防止助剤、及び触媒をプレミックスした原液の加温状態における保存安定性を大幅に向上させ、且つ、その原液を有機ポリイソシアネートと反応させてポリウレタン樹脂発泡成形体を製造するとき、発泡挙動の異常、硬度低下及び強度低下等の物性低下を引き起こさずに、優れた耐屈曲性と低温かつ低湿度の条件下での優れた制電性能を発泡成形体に付与することができる、という作用効果を奏する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下本発明をさらに詳しく説明する。

本発明のポリウレタン樹脂成形体としては、例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂、注型ポリウレタン樹脂、発泡ポリウレタン（ポリウレタンエラストマーフォーム、硬質・軟質ポリウレタンフォーム）等のポリウレタン樹脂成形体が挙げられ、特に好ましくは、ポリウレタン樹脂発泡成形体である。

【0015】

本発明のポリウレタン樹脂成形体は、成型金型内において、帯電防止剤と前記帯電防止助剤との存在下において、有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることにより、又は末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとポリアミン系硬化剤とを反応させることにより、製造することができる。

20

【0016】

本発明で使用する有機ポリイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及びこれらポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが挙げられる。これらのうち、物性、反応性、保存安定性の点で末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが好ましい。

30

【0017】

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリオールとしては、高分子量ポリオール単独又は高分子量ポリオールと低分子量ポリオールとの組み合わせが好ましい。末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの原料として使用する高分子量ポリオールとしては、例えばポリ（オキシアルキレン）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリブタジエンポリオール等の高分子量ポリオールが挙げられる。

40

【0018】

末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの原料として使用する低分子量ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2,-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、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等が挙げられる。

【0019】

50

有機ポリイソシアネートとの反応に使用するポリオールとしては、例えば 1, 2 - 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、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の少なくとも 2 個以上の水酸基を有する出発原料にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合して得られるポリ(オキシアルキレン)グリコール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール等のポリエーテルポリオール；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸等の多価カルボン酸とエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、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等の多価アルコールを重縮合して得られるポリエステルポリオール；さらに、ポリラクトンポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリブタジエンポリオール等が挙げられる。これらの中でもポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールが好ましい。

これらポリオールの数平均分子量は、好ましくは 500 ~ 10000、より好ましくは 1000 ~ 5000 である。

【0020】

本発明のポリウレタン樹脂発泡成形体を製造する際には、前記帯電防止剤、前記帯電防止助剤、発泡剤及びウレタン化触媒を含有するポリオールと、有機ポリイソシアネートとを反応させることが好ましい。

ポリウレタン樹脂成形体又は同発泡成形体を製造する際に前記末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを使用する場合は、前記帯電防止剤、前記帯電防止助剤、必要により発泡剤及びウレタン化触媒を含有する末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとポリアミン系硬化剤とを反応させることが好ましい。

【0021】

発泡剤としては、主として水を使用する。更に、発泡助剤として、例えば 1, 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン、メチレンクロライド、ペンタン等の低沸点の化合物を使用することができる。

【0022】

ウレタン化触媒としては、スタナスオクトエート、ジブチル錫ジラウレートのような有機酸金属塩；トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、N - エチルモルフォリン、ジメチルエタノールアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、パルミチルジメチルアミン等のアミン類が挙げられる。

【0023】

ポリアミン系硬化剤としては、例えば、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジクロロジフェニルメタン (M B O C A と言う)、トリメチレンビス(4 - アミノベンゾエート)、メチレンビス(2 - エチル - 6 - メチルアニリン)、メチレンビス(2, 3 - ジクロロアニリン)等ポリアミノクロロフェニルメタン化合物、トルエンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

【0024】

ポリウレタン樹脂発泡成形体の製造には、その他に、必要により整泡剤、鎖伸長剤等を使用することができる。

【0025】

整泡剤としては、ポリウレタン樹脂発泡成形体の製造用として効果のあるもの全てを使用することができる。例えば、ポリジメチルシロキサンやポリシロキサン - ポリアルキレンオキシドブロック共重合体等のシリコン系化合物、金属石鹼、アルキルフェノールや脂肪酸のエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシド付加物等の界面活性剤が挙げられる。

【0026】

鎖伸長剤としては、前記の低分子量ポリオールの他に公知の鎖伸長剤を使用することができるが、中でも、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール及びジエチレングリコールが好ましく、これらのうち、エチレングリコールが特に好ましい。

【0027】

本発明で使用する帯電防止剤としては、公知の帯電防止剤を特に制限なく使用できるが、置換スルホン酸第四級アンモニウム系のカチオン系制電性化合物と有機酸金属塩系のアニオン系制電性化合物の少なくとも1種の使用が好ましく、それら両者の混合物の使用がより好ましい。その混合割合は、カチオン系制電性化合物：アニオン系制電性化合物 = 70～99重量%：1～30重量%が好ましい。

10

【0028】

置換スルホン酸第四級アンモニウム系のカチオン系制電性化合物としては、例えば炭化水素基及びオキシ炭化水素基で置換されたスルホン酸第四級アンモニウム（以下、置換スルホン酸第四級アンモニウムという）等が挙げられる。

【0029】

置換スルホン酸第四級アンモニウムとしては、例えば、メチル硫酸-N,N,N-トリメチル-N-ドデシルアンモニウム、メチル硫酸-N,N,N-トリメチル-N-ミリスチルアンモニウム、メチル硫酸-N,N,N-トリメチル-N-パルミチルアンモニウム、メチル硫酸-N,N,N-トリメチル-N-ステアリルアンモニウム、エチル硫酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ドデシルアンモニウム、エチル硫酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ミリスチルアンモニウム、エチル硫酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-パルミチルアンモニウム、エチル硫酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ステアリアルアンモニウム、エチル硫酸-N,N-ジエチルモルホリニウム等のジアルキル硫酸誘導体、メタンスルホン酸-N,N,N-トリメチル-N-ドデシルアンモニウム、メタンスルホン酸-N,N,N-トリメチル-N-ミリスチルアンモニウム、メタンスルホン酸-N,N,N-トリメチル-N-パルミチルアンモニウム、メタンスルホン酸-N,N,N-トリメチル-N-ステアリルアンモニウム、メタンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ドデシルアンモニウム、メタンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ミリスチルアンモニウム、メタンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-パルミチルアンモニウム、メタンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ステアリルアンモニウム、メタンスルホン酸-N,N-ジエチルモルホリニウム等のメタンスルホン酸エステル誘導体、p-トルエンスルホン酸-N,N,N-トリメチル-N-ドデシルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸-N,N,N-トリメチル-N-ミリスチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ドデシルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ミリスチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-パルミチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-ステアリルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸-N,N-ジエチルモルホリニウム、p-トルエンスルホン酸-N-エチル-N-メチルモルホリニウム等のp-トルエンスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。これらは、単独或いは2種以上を混合して用いることができる。

20

【0030】

置換スルホン酸第四級アンモニウムは、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール及びジエチレングリコール等のいずれか1種以上の溶媒中で、第3級アミンに当量のジアルキル硫酸を滴下して反応させることによって容易に調製することができる。

【0031】

前記有機酸金属塩系のアニオン系制電性化合物としては、例えばビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド金属塩、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタン金属塩、アルキルスルホン酸金属塩、ベンゼンスルホン酸金属塩またはアルキルベンゼンスルホ

30

40

50

ン酸金属塩等の有機金属塩が挙げられ、特にビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド金属塩、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタン金属塩が好ましい。

【0032】

前記金属塩の金属成分としては、例えば有機溶媒への溶解性の観点から、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、もしくはマグネシウム等のアルカリ土類金属が好ましく、なかでもリチウムが特に好ましい。

【0033】

上記ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド金属塩、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタン金属塩の好適な具体例としては、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドナトリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカリウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンリチウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンナトリウム、及びトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンカリウム、p-トルエンスルホン酸リチウムが挙げられる。これらの中では、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンリチウム、p-トルエンスルホン酸リチウムが特に好ましい。

【0034】

前記カチオン系制電性化合物のみ又は金属塩系アニオン系制電性化合物のみをポリウレタン樹脂に添加すると、その帯電防止効果は温度及び湿度依存性が大きく、高湿度条件では大気中の湿気を吸着することにより水が帯電防止剤として作用し、より安定した帯電防止性能を発現するが、低温低湿度条件においては充分な帯電防止性能を発現できない。そこで、本発明は、帯電防止助剤として併用することにより、低温低湿度条件においても安定して優れた制電発現率、制電発現性を付与することができる。

【0035】

本発明における帯電防止助剤は、環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上である。環状ケトンとしては、例えばシクロペンタノン、シクロヘキサン、シクロヘプタノン等の環状ケトン及びその誘導体等が挙げられる。好ましくはシクロヘキサンである。また、ソルビタン脂肪酸エステルとしては、例えばソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等が挙げられる。好ましくは、ソルビタンモノラウレートである。

【0036】

本発明においては、さらにラクトン系単量体を帯電防止助剤として使用しても良い。ラクトン系単量体としては、例えば-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、-バレオラクトン、-カブロラクトン、-クロトノラクトン等のラクトンモノマーが挙げられ、それぞれ単独または2種以上を組み合わせて使用できる。特に優れた帯電防止性能を向上発現する観点より、-ブチロラクトン及び-カブロラクトンが好ましい。

【0037】

前記帯電防止剤のポリウレタン樹脂成形体中の含有量は、帯電防止性能を充分に発現させる観点から、0.5重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましい。またポリウレタン樹脂成形体の機械的特性を維持させる観点からは、10重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましい。従って、帯電防止剤の含有量は、好ましくは0.1~10重量%であり、より好ましくは1~7重量%である。

【0038】

前記の環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上の帯電防止助剤のポリウレタン樹脂成形体中の含有量は、帯電防止性能を充分に発現させる観点から、0.1重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましい。また、樹脂成形体としての機械的特性を維持する観点から、6重量%以下が好ましく、4重量%以下がより好ましい。従って、これら帯電防止助剤のポリウレタン樹脂成形体中の含有量は、0.1~6重量%

10

20

30

40

50

が好ましく、1～4重量%がより好ましい。

【0039】

帯電防止剤に対する前記帯電防止助剤の含有割合は、充分な帯電防止性能とポリウレタン樹脂成形体の物性を維持する観点から、重量比で前記帯電防止剤／前記帯電防止助剤=1/2～20/1が好ましく、2/3～10/1が特に好ましい。

【0040】

前記の帯電防止剤は、それがポリウレタン樹脂成形体中に均一に含まれるようにするために、ポリウレタン樹脂成形体の原料となる前記ポリオールや、成形体の柔軟性を調節するために適宜使用される可塑剤などに予め溶解させた状態でポリウレタン樹脂成形体の製造時に使用するのが好ましい。

【0041】

前記ポリオールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール及び1,4-ブタンジオールは、帯電防止剤特にカチオン系制電性化合物及びアニオン系制電性化合物との溶解性が良好であるから、濃厚溶液をつくることができ、この観点から好ましい。特にエチレングリコールが好ましい。また、可塑剤としては、例えばアジペート系、安息香酸系等ポリエステル可塑剤等が好ましい。

【0042】

本発明のポリウレタン樹脂成形体は、既に述べた成分以外にも制電性や成形性を損ねない範囲で、難燃剤、可塑剤、充填剤、着色剤、耐候安定剤、耐光安定剤及び酸化防止剤等の添加剤を適宜使用することができる。

【0043】

ポリウレタン樹脂成形体は、有機ポリイソシアネートとポリオール、さらに必要に応じて任意に添加されるポリアミン類等の活性水素原子含有化合物の反応成分全体を、当量比でNCO／活性水素原子(OH基、NH基等)=0.9～1.1の範囲で反応させることによって得られる。

【0044】

本発明に使用される成形型としては、成形体を形成する型として使用されるものであれば特に制限なく使用でき、その形状はいずれでも良い。例えば、通常使用される上型、下型からなるオープン型、平面状型、筒状型、凹型だけでなく、インジェクション成形で使用されるクローズドモールド等も含まれる。また、成形型の材質は、鉄、アルミ、エポキシ樹脂等の一般的に使用されるものであれば何れのものでも良い。

【0045】

ポリウレタン樹脂発泡成形体を製造する場合、ポリオール中に発泡剤及びウレタン化触媒、さらに必要に応じて制電性や成形性を損ねない範囲で任意に添加される整泡剤、鎖伸長剤、難燃剤、可塑剤、充填剤、着色剤、耐候安定剤、耐光安定剤及び酸化防止剤等を予めプレミックスした混合物を使用するのが好ましい。有機ポリイソシアネートとそのようなプレミックスした混合物を発泡成形機で高速攪拌することによって混合し発泡させることができる。発泡成形機としては、例えば通常用いられる低圧発泡成形機、射出発泡成形機等を使用することができる。

【0046】

また、成形方法としては、通常の方法を採用することができる。ポリウレタン樹脂発泡成形体を製造する場合、成形機より吐出した混合発泡液をモールドにオープン注入するモールド成形方法、成形機の吐出口に直結したクローズドモールドに混合発泡液を直接射出するインジェクション成形方法等を採用できる。

【0047】

ポリウレタン樹脂成形体を製造する際ににおける帯電防止剤及び帯電防止助剤の添加方法としては、例えば(1)帯電防止剤及び帯電防止助剤をポリオールにプレミックスする方法、(2)帯電防止剤及び帯電防止助剤をプレミックスせず、有機ポリイソシアネート及びポリオールから独立して添加する方法、(3)帯電防止剤をポリオールにプレミックスし、帯電防止助剤を有機ポリイソシアネートにプレミックスする方法、(4)有機ポリイ

10

20

20

30

40

50

ソシアネットとして末端イソシアネット基含有ウレタンプレポリマーを使用し、これとポリアミン系硬化剤を反応させる場合、該ウレタンプレポリマーに帯電防止剤及び帯電防止助剤を添加する等を採用できる。

【0048】

本発明で環状ケトン、ソルビタン脂肪酸エステルから選択される1種以上の帯電防止助剤を使用するとウレタン化触媒の存在下に加温状態で保存しても分解することなく安定に保存することができるため、本発明においては前記(1)～(4)のいずれの添加方法も採用可能である。(1)の方法は、帯電防止剤及び帯電防止助剤体をポリオール、発泡剤及び触媒にブレミックスした発泡原液を加温状態で保存した後に、有機ポリイソシアネットとの反応で発泡させるものであり、発泡挙動異常、硬度低下及び強度低下がなく、しかも、低温低湿度条件下での優れた帯電防止性能が安定したポリウレタン樹脂発泡成形体を製造できる点で、特に好ましい。

【0049】

ポリウレタン樹脂発泡成形体の密度は、機械的特性、耐久性を維持させる観点から、0.2～1.1 g / cm³ が好ましく、0.3～0.8 g / cm³ がより好ましく、0.4～0.7 g / cm³ が最も好ましい。

【0050】

本発明のポリウレタン樹脂発泡成形体は、ポリウレタンエラストマーフォームとして、作業場等における静電気爆発の防止、I C 工場における微量ホコリ、ダスト、静電気防止の観点から、安全靴、作業靴、クリーンルーム用靴等の靴底として好適に使用しうる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。また、本文中の「部」、「%」は重量基準であるものとする。

【0052】

実施例において使用した各原料を示す。

(ポリオール)

- ・ポリオールA：エチレングリコール / 1,4-ブチレングリコールとアジピン酸から合成された水酸基価 6.6 mg KOH / g のポリエステルポリオール。エチレングリコール / 1,4-ブチレングリコールのモル比 5 / 5。
- ・ポリオールB：ジエチレングリコール / トリメチロールプロパンとアジピン酸から合成された水酸基価 6.0 mg KOH / g のポリエステルポリオール。ジエチレングリコール / トリメチロールプロパンのモル比 15 / 1。

【0053】

(有機ポリイソシアネット <末端イソシアネット基含有ウレタンプレポリマー>)

NCO基末端プレポリマー：NCO% = 16.8 重量% 含有のアジピン酸、エチレングリコール、1,4-ブチレングリコールから得られるポリエステルポリオールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネットとを反応して得られるウレタンプレポリマー。

【0054】

(制電性化合物)

- ・制電性化合物A 9.0 重量% 含有エチレングリコール：エチル硫酸-N-エチル-N,N-ジメチル-N-デシルアンモニウムを9.0 重量% 含有するエチレングリコール溶液。
- ・制電性化合物B 5.0 重量% 含有エチレングリコール：ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウムを5.0 重量% 含有するエチレングリコール溶液。

【0055】

・シリコーン整泡剤：SH-193、東レ・ダウ・コーニングシリコーン(株)製品

・発泡剤：水

・ウレタン化触媒：トリエチレンジアミン(以後TEDAという)

【0056】

実施例1～2、比較例1～4(ポリウレタンエラストマーフォームの製造)

10

20

30

40

40

50

表1、2に示す配合表に従って、前記ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤、鎖伸長剤、制電性組成物とからなるポリオール成分（以後A液という）と前記有機ポリイソシアネートからなるイソシアネート成分（以後B液という）を調製した。

【0057】

それぞれ40に調整したA液とB液を低圧発泡機を用いて混合攪拌し、混合発泡液を内寸 $150 \times 100 \times 10^{\text{H}}\text{mm}$ の金型に注入し、型温 45 ± 1 、脱型時間を4分間に設定してサンプルを成形した。

【0058】

A液/B液の混合比率はNCO/OH比が、0.9~1.1の範囲内において混合発泡液の吐出開始から2.5分後におけるフリーフォームの強度が最も強くなる配合比を発泡中心に設定した。

【0059】

まず上記方法にて成形したサンプルについて2.5分後強圧テスト、モールド密度、アスカーソ硬度、及び電気抵抗値を測定した。各項目の試験方法及び評価基準を以下に説明する。

【0060】

（2.5分後強圧テスト）

A液/B液を低圧発泡機にて所定の混合比率で混合攪拌し、混合発泡液 150g を $100 \times 100 \times 50^{\text{H}}\text{mm}$ の木製発泡箱に注入しフリー発泡させた。混合発泡液の吐出開始から2.5分後に発泡箱からフォームを取り出し、直ちに拳でフォームに強圧をかけた後、屈曲させ、フォームの潰れ度合いからフォームの強度出現を以下の判定基準で評価した。

【0061】

：フォームがほぼ原形を保持した状態

×：フォームの強圧面が窪んだ状態

【0062】

（モールド密度測定）

サンプルの重量（g）を測定し、体積 150cm^3 で除して算出した。

【0063】

（硬度測定）

サンプルの硬度をAsker C硬度計にて測定した。

【0064】

（電気抵抗値の測定）

電池式絶縁抵抗計（横河電機（株）製、2604 01型）を使用して、サンプルの下面に $300 \times 200 \times 1^{\text{t}}\text{mm}$ の鉄板、上面に $75\text{mm} \times 75\text{mm} \times 3^{\text{t}}\text{mm}$ の鉄板を接触させて、成形後、1日及び7日経過時点の電気抵抗値を測定した。なお、成形後のサンプルはデシケータ内で保存し、常温低湿度状態（ $25 \times 15\% \text{RH}$ ）と低温低湿度状態（ $10 \times 15\% \text{RH}$ ）の2条件で電気抵抗値を測定した。結果は表1及び表2のとおりである。

【0065】

（A液の保存安定性）

A液をブレンド直後より4日間、50乾燥機内に保存した。50での保存日数が4日経過したA液について、それぞれ上記方法にて発泡混合液を作製し、発泡成形し、サンプルを得た。このサンプルについて、2.5分後強圧テスト、モールド密度、アスカーソ硬度、電気抵抗値、引張強度、引裂強度及び耐屈曲性を評価した。それぞれの項目の評価は上記方法と同様の方法で行った。2.5分後強圧テスト、モールド密度、アスカーソ硬度及び電気抵抗値については、前記の方法と同様の方法で行い、引張強度、引裂強度及び耐屈曲性については、次ぎの方法で行った。結果は表1及び表2に示すとおりである。

【0066】

（引張強度）

10

20

30

40

50

JIS K 6252-93に準じて試験装置AUTOGRAPH AG-I(島津製作所製品)を用い、試験片をダンベル形状3号形の形状にサンプリングして、引張速度=500 mm/minで試験片が切断に至るまでの最大引張力を引張強度とし、切断時の標線間距離を測定し破断伸びを求めた。引張強度試験では100%モジュラス、300%モジュラス、破断時の伸びも併せて測定した。

【0067】

(引裂強度)

前記サンプルを用い、JIS K 6251-93に準じて試験装置AUTOGRAPH AG-I(島津製作所製品)を用い、試験片を切込無しアングル形の形状にサンプリングして、引裂速度=500 mm/minで試験片が切断に至るまでの最大引裂力を引裂強度とした。 10

【0068】

(耐屈曲性)

JIS K 6260-93準じて試験装置デマッテアフレックスクラッキングテスター(DE MATTIA FLEX CRACKING TESTER、東洋精機製品)を用い、試験片を150×25×6 mmの短冊状にサンプリングし、屈曲部に2 mmのノッチを入れ、屈曲速度=300 rpm、常温下で行った。屈曲回数2万回毎に、亀裂成長度合いをノギスで測定し成長巾を記録した。試験回数は、最大10万回まで行った。以下の判定基準に従って評価した。

: 亀裂の生長なし。

× : 亀裂の生長あり。 20

【0069】

(制電発現性)

- 常温 -

: 25 での1日目の電気抵抗値が30M 以下で、発現率が60%以上

× : 25 での1日目の電気抵抗値が30M を越える値で、発現率が60%未満

- 低温 -

: 10 での1日目の電気抵抗値が100M 以下で、発現率が60%以上

× : 10 での1日目の電気抵抗値が100M を越える値で、発現率が60%未満

【0070】

(制電発現率)

25 における[(7日目の電気抵抗値/1日目の電気抵抗値)×100]の値(%)

10 における[(7日目の電気抵抗値/1日目の電気抵抗値)×100]の値(%)

【0071】

30

【表1】

		実施例	
		1	2
配 合 液 A 液)	ポリオールA	95	95
	ポリオールB	5	5
	エチレングリコール	8.5	8.5
	整泡剤SH-193	0.5	0.5
	水	0.45	0.45
	TEDA	0.76	0.76
	制電性化合物A	6.33	6.33
	シクロヘキサン	5.06	—
	ソルビタンモノラウリレート	—	8.55
B液	NCO末端プレポリマ	117.4	117.4
A液50°C保存日数(日)		0	4
2.5分後強圧テスト ¹⁾		○	○
モールド密度(g/cm ³)		0.55	0.55
硬度(Asker C)		69	67
電気抵抗値(MΩ)			
10°C × 15%RH × 1日		80	100
10°C × 15%RH × 7日		70	90
25°C × 15%RH × 1日		17	20
25°C × 15%RH × 7日		14	18
引張強度(MPa)		7.18	7.20
100%モジュラス(MPa)		1.88	1.89
300%モジュラス(MPa)		3.76	3.77
伸び(%)		500	480
引裂強度(KN/m)		26.9	27.1
耐屈曲性 ²⁾		○	○
制電発現性(10°C)		○	○
制電発現率(10°C)		87%	90%
制電発現性(25°C)		○	○
制電発現率(25°C)		82%	90%
		83%	89%

10

20

30

40

【0072】

【表2】

		比較例					
		1	2	3	4		
配合液A	ポリオールA	95	95	95	95		
	ポリオールB	5	5	5	5		
	エチレングリコール	8.5	8.5	8.5	8.5		
	整泡剤SH-193	0.5	0.5	0.5	0.5		
	水	0.45	0.45	0.45	0.45		
	TEDA	0.76	0.76	0.76	0.76		
	制電性化合物A	6.33	6.33	—	6.33		
	制電性化合物B	—	1.27	3.17	—		
	炭酸プロピレン	—	—	—	5.06		
B液	NCO末端プレポリマ	117.4	120.0	112.5	117.4		
A液50°C保存日数(日)		0	4	0	4	0	4
2.5分後強圧テスト ¹⁾		○	○	○	○	○	○ ×
モールド密度(g/cm ³)		0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
硬度(Asker C)		72	72	73	72	73	72
電気抵抗値(MΩ)							
10°C × 15%RH × 1日		480	510	200	250	600	650
10°C × 15%RH × 7日		250	280	150	200	350	400
25°C × 15%RH × 1日		80	85	35	40	100	200
25°C × 15%RH × 7日		40	46	27	30	60	70
引張強度(MPa)		7.19	7.13	7.34	7.55	7.23	7.20
100%モジュラス(MPa)		1.86	1.89	1.78	1.91	1.90	1.85
300%モジュラス(MPa)		3.88	3.78	3.92	3.86	3.88	3.80
伸び(%)		480	480	470	480	490	460
引裂強度(KN/m)		30.4	29.9	28.9	29.6	29.8	28.8
耐屈曲性 ²⁾		○	○	○	○	○	○ ×
制電発現性(10°C)		×	×	×	×	×	○ ○
制電発現率(10°C)		52%	55%	75%	80%	58%	62%
制電発現性(25°C)		×	×	×	×	×	○ ○
制電発現率(25°C)		50%	54%	77%	75%	60%	35%

10

20

30

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CK031 CK041 CK051 EE037 EH057 EN136 FD106 FD107 GC00
4J034 BA08 CA04 DA01 DF01 DF03 DF11 DG02 DG06 GA06 GA33
HA01 HA07 HB06 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52
HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 KD12 MA12 MA14 NA03 QC01
RA03