

(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2004-526852

(P2004-526852A)

(43) 公表日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 18/40

F I

C08G 18/40

テーマコード (参考)

4J034

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2002-592374 (P2002-592374)	(71) 出願人	500030150 ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成14年4月18日 (2002.4.18)		アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト・レイク・シティ, ハンツマン・ウェイ 500
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月21日 (2003.11.21)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/004315	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(87) 国際公開番号	W02002/094902	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開日	平成14年11月28日 (2002.11.28)	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(31) 優先権主張番号	01112363.5		
(32) 優先日	平成13年5月21日 (2001.5.21)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極めて軟質のポリウレタンエラストマー

(57) 【要約】

ポリイソシアネート、ポリオール、及びモノオールを反応させることによるポリウレタンエラストマー物質の製造法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

- 1) 2.4以上の平均イソシアネート官能基を有するポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート；
- 2) 少なくとも500の平均当量と2～4の平均公称ヒドロキシル官能価を有する高分子量ポリオール；
- 3) 1の公称ヒドロキシル官能価と少なくとも500の平均当量を有するポリマー；及び
- 4) 所望により、それ自体公知の添加剤と補助剤を使用すること；
- を反応させることによるポリウレタンエラストマー物質の製造法であって、反応を90～110のインデックスにて行い、ポリマー3)の当量が有効NCO当量の25～80%である、前記製造法。

## 【請求項2】

平均イソシアネート官能価が2.5～3.2であり、高分子量ポリオール2)が700～2000の平均当量と2の平均公称ヒドロキシル官能価を有し、ポリマー3)が500～3000の平均当量を有し、添加剤と補助剤の量が、ポリイソシアネートと高分子量ポリオール2)とポリマー3)の重量を基準として5重量%未満であり、インデックスが90～110であり、ポリマー3)の当量が有効NCO当量の35～70%である、請求項1記載の製造法。

## 【請求項3】

ポリマー3)以外の可塑剤を使用しない、請求項1～2に記載の製造法。

## 【請求項4】

触媒を、ポリイソシアネートと高分子量ポリオール2)とポリマー3)の重量を基準として0.01～1重量%の量にて使用する、請求項1～3に記載の製造法。

## 【請求項5】

高分子量ポリオールが2)がポリエーテルジオールであり、ポリマー3)がポリオキシアルキレンモノオールである、請求項1～4に記載の製造法。

## 【請求項6】

インデックスが98～102である、請求項1～5に記載の製造法。

## 【請求項7】

ポリイソシアネートと高分子量ポリオール2)とポリマー3)の重量を基準として2重量%未満の添加剤と補助剤を使用する、請求項1～6に記載の製造法。

## 【請求項8】

500kg/m<sup>3</sup>以上の密度、600kPa以下の40%撓み点圧縮荷重(CLD)、及び25%以下のレジリエンスを有するポリウレタンエラストマー物質。

## 【請求項9】

ポリウレタンエラストマー物質が非発泡物質であり、CLDが10～300kPaであり、レジリエンスが0～15%である、請求項7記載のポリウレタンエラストマー物質。

## 【請求項10】

ハードブロック比が0.05～0.20であり、ショアーA硬度が5以下(DIN53505)である、請求項7～8に記載のポリウレタンエラストマー物質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の開示】

## 【0001】

本発明は、ポリウレタンエラストマー物質、及びこのような物質の製造法に関する。さらに詳細には、本発明は、極めて軟質のポリウレタンエラストマー物質、及びモノオールを使用してこのような物質を製造する方法に関する。

## 【0002】

JP-07-324161は、ある温度範囲にわたって改良された防振特性を有する非発泡樹脂を製造する上で、ポリオキシアルキレンモノオールを可塑剤として使用することを開示している。

## 【0003】

10

20

30

40

50

米国特許第3875086号は、ポリイソシアネートと、ポリオールと、エラストマーを軟化させるためのモノヒドロキシポリエーテル連鎖停止剤とを反応させることによるソリッドエラストマーの製造を開示している。このようにして製造されるエラストマーは多量の充填剤を含有する。

【0004】

W001/57104は、低分子量のポリオールとモノオールを使用して粘弾性ポリウレタンフォームを製造することを開示している。

米国特許第4863994号は、少量のポリオキシアルキレンモノオールを使用してエラストマーを製造することを開示している。このモノオールは、使用する複数種ポリオールの単一相で低粘度のブレンドを調製するのに使用される。

10

【0005】

本発明は、1) 2.4以上(好ましくは2.5~3.2)の平均イソシアネート官能基を有するポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート; 2) 少なくとも500(好ましくは700~2000)の平均当量と2~4(好ましくは2)の平均公称ヒドロキシル官能価を有する高分子量ポリオール; 3) 1の公称ヒドロキシル官能価と少なくとも500(好ましくは500~3000)の平均当量を有するポリマー; 及び4) 所望により、それ自体公知の添加剤と補助剤を使用すること; を反応させることによるポリウレタンエラストマー物質の製造法であって、このとき反応を90~110(好ましくは98~102)のインデックスにて行い、ポリマー3)の当量が有効NCO当量の25~80%(好ましくは35~70%)であるような前記製造法に関する。

【0006】

本発明はさらに、上記の製造法に従って製造されるポリウレタンエラストマー物質に関する。

20

本発明はさらに、500kg/m<sup>3</sup>以上の密度、600kPa以下の40%撓み点圧縮荷重、及び25%以下のレジリエンスを有していて、好ましくはポリマー3)以外の可塑剤を含有しないポリウレタンエラストマー物質に関する。本発明のポリウレタンエラストマー物質は極めて軟質の物質であって、輸送機関/自動車の内装品(アームレストやダッシュボードなど)、自転車やオートバイのサドル、およびコンピュータ用のマウスパッドやハンドレストに使用することができる。本発明のポリウレタンエラストマー物質はさらに接着性を示す。

【0007】

本発明においては、下記の用語は以下に説明するような意味を有する。

30

1) イソシアネートインデックス又はNCOインデックス又はインデックス:

NCO基と配合物中に存在するイソシアネート反応性水素原子との比であって、百分率として表示する。

$[NCO] \times 100 / [\text{活性水素}]$  (%)

言い換えると、NCOインデックスとは、配合物中において使用されるイソシアネート反応性水素の量と反応するのに理論的に必要とされるイソシアネート量に対する、配合物中の実際に使用されるイソシアネートのパーセントを表わしている。

【0008】

言うまでもないが、本明細書で使用されているイソシアネートインデックスは、イソシアネート成分とイソシアネート反応性成分とを含んだエラストマーを製造する際の、実際の重合プロセスの観点から考えられている。

40

【0009】

2) イソシアネートインデックスを算出するために本明細書で使用されている“イソシアネート反応性水素原子”とは、反応性組成物中に存在するヒドロキシル基とアミン基における活性水素原子の合計を表わしている。このことは、実際の重合プロセスにおけるイソシアネートインデックスを算出する上で、1つのヒドロキシル基は1つ反応性水素を含んでいると見なし、1つの第一級アミン基は1つの反応性水素を含んでいると見なし、そして1つの水分子は2つの活性水素を含んでいると見なす、ということの意味している。

【0010】

3) 反応系: イソシアネート反応性成分から隔離されている1つ以上の容器中にポリイ

50

ソシアネートが保持されている場合の、成分の組み合わせ。

4) 本明細書で使用している“ポリウレタン物質”とは、ポリイソシアネートとイソシアネート反応性水素含有化合物とを反応させる(所望により発泡剤を使用する)ことによって得られる気泡物質又は非気泡物質を表わしており、水を反応性の発泡剤として使用して得られる気泡物質を含んでよい(水とイソシアネートとの反応を含み、尿素結合と二酸化炭素を生成し、ポリウレタンフォームが得られる)。

【0011】

5) “平均公称ヒドロキシル官能価”という用語は、本明細書では、この値が、ポリウレタンエラストマーの製造において使用される開始剤の数平均官能価(1分子当たりの活性水素原子の数)であると仮定して、ポリオール又はポリオール組成物の数平均官能価(1分子当たりのヒドロキシル基の数)を示すのに使用されている(しかしながら実際には、ある程度の末端不飽和のため、幾分値が小さい場合が多い)。

【0012】

6) “平均”とは、特に明記しない限り数平均を表わす。

7) “ハードブロック比”とは、ポリイソシアネートと500以下の分子量を有するイソシアネート反応性物質(このとき、ポリイソシアネート中に組み込まれた500より大きい分子量を有するポリオールは考慮に入れない)との量を、使用される全ポリイソシアネートと全イソシアネート反応性物質との量で割った商を表わしている。

【0013】

本発明にて使用されるポリイソシアネートは、3以上のイソシアネート官能価を有するジフェニルメタンジイソシアネート類縁体を含んだジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)(ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート)として当業界に広く知られている。このようなポリイソシアネートは、当業界ではポリメリックMDI又はクルードMDIとして知られている。

【0014】

本発明で使用されるポリイソシアネートは、アニリンとホルムアルデヒドの酸縮合によって得られるポリアミン混合物をホスゲン化することによって製造される。ポリアミン混合物とポリイソシアネート混合物の製造はよく知られている。強酸(例えば塩酸)の存在下でのアミンとホルムアルデヒドとの縮合により、ジアミノジフェニルメタンとより高い官能価のポリメチレンポリフェニレンポリアミンを含有する反応生成物(正確な組成は、公知の方法ではとりわけアニリン/ホルムアルデヒド比に依存する)が得られる。ポリイソシアネートはポリアミン混合物のホスゲン化によって製造され、種々の比率のジアミン、トリアミン、及びより高い官能価のポリアミンにより、それに関連した比率のジイソシアネート、トリイソシアネート、及びより高い官能価のポリイソシアネートが生成する。このようなクルードMDI組成物又はポリメリックMDI組成物中のジイソシアネート、トリイソシアネート、及びより高い官能価のポリイソシアネートの相対比率により、組成物の平均官能価(すなわち、1分子当たりのイソシアネート基の平均数)が決まる。出発物質の比率を変えることによって、ポリイソシアネート組成物の平均官能価を変えることができる。イソシアネート官能価は、MDIを除去することによってさらに増大させることができる。平均イソシアネート官能価は2.5~3.2であるのが好ましい。これらのポリメリックMDI又はクルードMDIのNCO値は少なくとも29重量%である。ポリメリックMDI又はクルードMDIはジフェニルメタンジイソシアネートを含有し、残部は、2より大きい官能価のポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、及びホスゲン化によるこのようなポリイソシアネートの製造において形成される副生物である。

【0015】

本発明において使用される高分子量ポリオール2)は、少なくとも500(好ましくは700~2000)の平均ヒドロキシル当量と2~4(好ましくは2)の平均公称ヒドロキシル官能価を有する、ポリウレタンの製造において使用されるポリオールもしくはポリオール混合物のいずれであってもよい。これらのポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカーボネ

ートポリオール、ポリアセタールポリオール、及びポリオレフィンポリオール等であってよい。

【0016】

使用できるポリエーテルポリオールとしては、多官能開始剤の存在下での環状オキシド（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、又はテトラヒドロフラン）の重合によって得られる生成物がある。適切な開始剤化合物は複数の活性水素原子を含有し、水、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、フェニルジアミン、トルエンジアミン、フェニルジアミン、ジフェニルメタンジアミン、エチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、シクロヘキサンジメタノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、及びペンタエリスリトール等がある。開始剤の混合物及び/又は環状オキシドの混合物も使用することができる。

10

【0017】

特に有用なポリエーテルポリオールとしては、従来技術において詳細に説明されている二官能開始剤もしくは三官能開始剤へのエチレンオキシドとプロピレンオキシドの同時的付加又は逐次的付加によって得られるポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオール、及びポリ（オキシエチレン-オキシプロピレン）ジオールとポリ（オキシエチレン-オキシプロピレン）トリオールがある。ポリオールの重量を基準として5~90重量%のオキシエチレン含量を有するコポリマー（ブロックコポリマーであっても、ランダム/ブロックコポリマーであっても、あるいはランダムコポリマーであってもよい）が好ましい。前記ジオールと前記トリオールとの混合物が特に有用である。他の特に有用なポリエーテルポリオールとしては、テトラヒドロフランの重合によって得られるポリテトラメチレングリコールがある。

20

【0018】

使用できるポリエステルポリオールとしては、多価アルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサレンジオール、シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリエーテルポリオール、又はこのような多価アルコールの混合物）とポリカルボン酸、特にジカルボン酸もしくはそれらのエステル形成誘導体（例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、これらのジメチルエステル、セバシン酸、フタル酸無水物、無水テトラクロロフタル酸、テレフタル酸ジメチル、又はこれらの混合物）とのヒドロキシル末端反応生成物がある。ラクトン（例えばカプロラクトン）とポリオールとを組み合わせることで重合させることによって得られるポリエステル、あるいはヒドロキシカルボン酸（例えばヒドロキシカプロン酸）の重合によって得られるポリエステルも使用することができる。

30

【0019】

ポリエステルアミドポリオールは、ポリエステル化用混合物中にアミノアルコール（例えばエタノールアミン）を配合することによって得ることができる。

40

使用できるポリチオエーテルポリオールとしては、チオジグリコールを単独で縮合させることによって、あるいは他のグリコール、アルキレンオキシド、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノアルコール、又はアミノカルボン酸と共に縮合させることによって得られる生成物がある。

【0020】

使用できるポリカーボネートポリオールとしては、ジオール（例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、ジエチレングリコール、又はテトラエチレングリコール）とジアリールカーボネート（例えばジフェニルカーボネート）又はホスゲンとを反応させることによって得られる生成物がある。

【0021】

50

使用できるポリアセタールポリオールとしては、グリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、又はベキサンジオール）とホルムアルデヒドとを反応させることによって得られる生成物がある。適切なポリアセタールは、環状アセタールを重合させることによって得られる。

【0022】

適切なポリオレフィンポリオールとしては、ヒドロキシ末端のブタジエンホモポリマーとブタジエンコポリマーがあり、適切なポリシロキサンポリオールとしては、ポリジメチルシロキサンジオールとポリジメチルシロキサントリオールがある。ポリオール類の混合物も使用することができる。

【0023】

最も好ましいポリオールは、2の公称ヒドロキシル官能価を有するポリエーテルポリオールであり、特に、ジオールの重量を基準として5~90重量%のオキシエチレン含量と、700~2000の平均当量を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジオールである。

【0024】

ポリマー3（以後、「モノオール」と呼ぶ）は、少なくとも500の当量を有するモノオールから選択することができる。

好ましいモノオールは、500~3000の当量を有するポリオキシアルキレンモノオールであり、特に、ポリオキシプロピレンモノオール、ポリオキシエチレンモノオール、及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノオールである。このようなモノオールは、一価アルコールのアルコキシル化によって製造される。一価アルコールは、好ましくは1~20個の炭素原子（さらに好ましくは1~8個の炭素原子）を有する、分岐鎖及び直鎖の脂肪族アルコール、脂環式アルコール、並びに芳香族アルコールから選択することができる。脂肪族アルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンチルアルコールの種々の異性体、ヘキシルアルコールの種々の異性体、オクチルアルコールの種々の異性体（例えば2-エチルヘキサノール）、ノニルアルコールの種々の異性体、デシルアルコールの種々の異性体、ラウリルアルコールの種々の異性体、ミリスチルアルコールの種々の異性体、セチルアルコールの種々の異性体、及びステアリルアルコールの種々の異性体、並びに、天然に産するか又は天然に産するカルボン酸の水素化によって得ることができる脂肪アルコールとワックスアルコールなどがある。脂環式アルコールの例としては、シクロヘキサノールとその同族体がある。フェノール、クレゾール、チモール、カルバクロール、ベンジルアルコール、及びフェニルエタノール等の芳香族ヒドロキシル化合物も使用することができる。最も好ましいのは、1~4個の炭素原子を有する上記の脂肪族アルコールである。高分子量ポリオール2)がポリエーテルポリオールである場合は、この高分子量ポリオール2)とポリマー3)は、例えば、1種以上の多価アルコールと1種以上の一価アルコールとの混合物をオキシアルキル化することによって一緒に製造することができる。高分子量ポリオール2)とポリマー3)を別々に製造しておいて、使用時に混合するのが最も簡便である。

【0025】

さらに、それ自体公知であって、ポリウレタンの製造に対して従来使用されている添加剤と補助剤も使用することができる。このような添加剤と補助剤の例としては、発泡剤、連鎖延長剤、架橋剤、ウレタン基及び/又はウレア基の形成を増大させる触媒、離型剤、可塑剤、顔料、充填剤（例えば、中空微小球体、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、ヒュームドシリカ、及びナノクレイ）、着色剤、難燃剤、発煙抑制剤、抗微生物剤、酸化防止剤、及び高吸収性ポリマーなどがある。添加剤と補助剤は、本発明の製造法において使用される、ポリイソシアネート、高分子量ポリオール、及びモノオール以外の成分であると定義される。

【0026】

使用される全ての添加剤と補助剤の総量は、ポリイソシアネートと高分子量ポリオール2)とポリマー3)の重量を基準として、一般には20重量%未満であり、好ましくは10重量

10

20

30

40

50

%未満であり、さらに好ましくは5重量%未満であり、最も好ましくは2重量%未満である。

【0027】

発泡剤を使用する場合、発泡剤は当業界に公知のものから選択することができる。水を使用するのが好ましい。500kg/m<sup>3</sup>以上の密度を有するエラストマー物質を得るためには、水の量は、ポリイソシアネートと高分子量ポリオール2)と及びポリマー3)(以後、これらを「必須3成分」と呼ぶ)の重量を基準として1重量%未満である。発泡剤を使用しないのが好ましい。

【0028】

連鎖延長剤は、2個の反応性水素原子を有して、1000未満の分子量を有するイソシアネート反応性化合物(例えば、エチレングリコール、ブタンジオール、及び1000未満の分子量を有するポリエチレングリコール)である。連鎖延長剤が使用される場合、その量は、必須3成分の重量を基準として5重量%以下である。連鎖延長剤を使用しないのが好ましい。

10

【0029】

架橋剤は、3つ以上の反応性水素原子と500未満の当量を有するイソシアネート反応性化合物(例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、スクロース、及びソルビトール)である。架橋剤を使用する場合、その量は、必須3成分の重量を基準として5重量%以下である。架橋剤を使用しないのが好ましい。

【0030】

上記触媒の例としては、当業界に公知の第三アミンと有機金属化合物(例えば、“ICI Polyurethanes Book, 第2版, 1990, G. Woods, p.41-45”に記載のもの)がある。触媒を使用する場合、その量は、必須3成分の重量を基準として2重量%以下である。触媒の量は、必須3成分の重量を基準として0.01~1重量%であるのが好ましい。

20

【0031】

可塑剤は、当業界に公知のもの(例えば、多塩基性(好ましくは二塩基性)カルボン酸と一価アルコールとのエステル)から選択することができる。このようなポリカルボン酸の例としては、コハク酸、イソフタル酸、トリメリット酸、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸無水物、無水グルタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、及びモノマー脂肪酸と混合することができるダイマー脂肪酸とトリマー脂肪酸(例えばオレイン酸)などがある。1~20個の炭素原子を有する分岐鎖及び直鎖の脂肪族アルコール(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、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンチルアルコールの種々の異性体、ヘキシルアルコールの種々の異性体、オクチルアルコールの種々の異性体(例えば2-エチルヘキサノール)、ノニルアルコールの種々の異性体、デシルアルコールの種々の異性体、ラウリルアルコールの種々の異性体、ミリスチルアルコールの種々の異性体、セチルアルコールの種々の異性体、及びステアリルアルコールの種々の異性体、並びに、天然に産するか又は天然に産するカルボン酸の水素化によって得ることができる脂肪アルコールとワックスアルコール)が適切な一価アルコールである。脂環式アルコールの例としては、シクロヘキサノールとその同族体がある。フェノール、クレゾール、チモール、カルバクロール、ベンジルアルコール、及びフェニルエタノール等の芳香族ヒドロキシル化合物も使用することができる。広く使用されている可塑剤の例としてはフタル酸ジオクチルがある。

30

40

【0032】

前述した分岐鎖と直鎖の脂肪族アルコール、脂環式アルコール、及び芳香族アルコールのリン酸エステルも可塑剤として適切である。適切であれば、ハロゲン化アルコールのリン酸エステル(例えばリン酸トリクロロエチル)も使用することができる。このようなハロゲン化アルコールのリン酸エステルは、最終的に難燃性も付与するという点で特に有利である。上記のアルコールとカルボン酸の混合エステルも使用できることは言うまでもない。

50

## 【0033】

いわゆる高分子量可塑剤も使用することができる。このような工業用的高分子量可塑剤の例としては、アジピン酸、セバシン酸、又はフタル酸のポリエステルがある。フェノールアルキルスルホネート（例えばフェニルパラフィンスルホネート）も可塑剤として使用することができる。

## 【0034】

可塑剤を使用する場合、その量は、必須3成分の重量を基準として5重量%未満（好ましくは2重量%未満）である。本発明の驚くべき発見の1つは、ポリマー3)以外の可塑剤を使用せずに優れた性質を有する極めて軟質のエラストマー物質を製造できる、という点である。このことの利点は、このような他の可塑剤の滲出が起こり得ない（こうした滲出は、特定の健康問題の原因になるとされている）ということにある。こうした滲出が防止できれば、エラストマー物質を自動車の内装品に使用したときに、自動車の窓の曇りの程度がより小さくなる。さらに、滲出が避けられれば、長期間にわたってより安定した品質（軟質）が得られる。したがって、ポリマー3)以外の可塑剤を使用しないのが最も好ましい。

10

## 【0035】

本発明のエラストマー物質は、成分を組み合わせ、これらを反応させることによって製造される。ポリオール2)とポリマー3)と、そして使用する場合は添加剤及び補助剤とをブレックスし、本混合物とポイイソシアネートとを混合して反応させる。

## 【0036】

本発明のエラストマー物質は、プレポリマー法でも、又はワンショット法でも製造することができる。好ましいのはワンショット法である。本発明のエラストマー物質は、コンベヤーベルト上で開放容器にて、及び開放式もしくは密閉式の金型にて製造することができる。金型にて製造する場合、本発明のエラストマー物質は、反応射出成形法でも注型法でも製造することができる。

20

## 【0037】

上記の方法によって得られるエラストマー物質は、1) 500kg/m<sup>3</sup>以上の密度（DIN53420）（非発泡体であるのが好ましい）、2) 600kPa以下（好ましくは10~300kPa）の40%撓み点圧縮荷重（DIN53577）、3) 25%以下（好ましくは0~15%）のレジリエンス（DIN8307）、及び4) 好ましくは0.30未満（さらに好ましくは0.05~0.20）のハードブロック比を有する。これらのエラストマー物質は、ポリマー3)以外の可塑剤を含有しないのが好ましく、エラストマー物質の重量を基準として0.01~1重量%の量の触媒のみを含有するのが最も好ましい。

30

## 【0038】

本発明によるエラストマー物質は、軟質でゲル状の物質であって、ある程度の粘着性を有する。これら物質のショア-A硬度は、DIN53505に基づく測定にて5以下であるのが好ましく、3以下であるのがさらに好ましく、1以下であるのが最も好ましい。本発明のエラストマー物質は、できるだけインデックス=100に近い条件で製造するのが最も好ましく、またできるだけ少量の補助剤と添加剤を使用して製造するのが最も好ましいので、本発明のエラストマー物質では、滲出性物質の量が減少し、残留する反応性基の数が減少する。インデックスを高くすると（例えば120）、エラストマー物質はより硬くなり、低くすると（例えば85）、液状ペーストが得られる。

40

## 【0039】

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

使用する成分：

1) ポリオール1： 2000の分子量、約73重量%のオキシエチレン含量（全てランダム）、及び約51%の一級ヒドロキシル含量を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジオール。

## 【0040】

2) ポリオール2： 2300の分子量と15重量%のオキシエチレン含量（全て末端キャッ

50



ブ)を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジオール。

3) モノオール1: 1000の分子量を有するモノメトキシル化ポリプロピレングリコール。

【0041】

4) モノオール2: 約985の分子量と約64重量%のオキシエチレン含量(全てランダム)を有するモノメトキシル化ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジオール。

5) モノオール3: 約1475の分子量と約66重量%のオキシエチレン含量(全てランダム)を有するモノメトキシル化ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジオール。

【0042】

6) ポリイソシアネート1: 30.7重量%のNCO値と2.7のイソシアネート官能価を有するポリメリックMDI。

10

7) ポリイソシアネート2: 30.35重量%のNCO値と2.9のイソシアネート官能価を有するポリメリックMDI。

【0043】

8) 使用するジオールの量を基準として0.25重量%の量の、触媒としてのジアミノビスクロオクタン。

ポリオールとモノオールとをブレミックスし、次いでポリイソシアネートと混合し、開放した反応カップ中にて反応させた。以下のような物理的性質を測定・決定した:

・モノオール含量(%): モノオールの当量を、NCO当量の有効量のパーセントとして表した値。

20

・インデックス: 計算

・ハードブロック比: 計算

・粘着性: 手触りチェックによる

0は全く粘着しない

10は極めて粘着性が高い

・40%撓み点圧縮荷重(CLD), (kPa): DIN53577

・レジリエンス(%): ISO8307

得られた結果を下記の表に示す(pbw=重量部)。

【0044】

【表1】

30

実施例	1	2	3	4	5	6
ポリオール1, pbw	-	-	-	-	33.0	29.7
ポリオール2, pbw	36.5	43.3	39.6	35.6	-	-
モノオール1, pbw	51.9	-	-	-	-	-
モノオール2, pbw	-	45.1	48.7	52.4	-	-
モノオール3, pbw	-	-	-	-	57.1	60.5
ポリイソシアネート1, pbw	-	-	-	-	-	-
ポリイソシアネート2, pbw	11.6	11.6	11.6	11.7	9.9	9.8
モノオール含量, %	62	54	58	62	54	58
インデックス	100	100	100	100	100	100
ハードブロック比	11.6	11.6	11.6	11.7	9.9	9.8
粘着性	2	5	6	10	9	10
CLD	56	80	43	17	38	17
レジリエンス	ND	ND	ND	ND	7	4

ND = 測定せず

40

50

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

実施例	7	8	9	10	11	12
ポリオール 1, pbw	-	-	-	-	-	39.9
ポリオール 2, pbw	36.1	32.7	41.3	36.1	32.7	-
モノオール 1, pbw	-	-	-	-	-	-
モノオール 2, pbw	-	-	-	-	-	-
モノオール 3, pbw	54.5	58.0	49.1	54.5	58.0	50.0
ポリイソシアネート 1, pbw	-	-	-	-	-	10.1
ポリイソシアネート 2, pbw	9.5	9.4	9.6	9.5	9.4	-
モノオール含量, %	54	58	48	54	58	46
インデックス	100	100	100	100	100	100
ハードブロック比	9.5	9.4	9.6	9.5	9.4	10.1
粘着性	6	6	2	6	6	10
CLD	31	15	93	31	15	26
レジリエンス	7	3	7	7	3	5

ND = 測定せず

10

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
28 November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/094902 A1**

- (51) International Patent Classification: **C08G 18/28**, 18/76
- (21) International Application Number: PCT/EP02/04315
- (22) International Filing Date: 18 April 2002 (18.04.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
01112363.5 21 May 2001 (21.05.2001) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): HUNTS-  
MAN INTERNATIONAL LLC (US/US); 500 Huntsman  
Way, Salt Lake City, UT 84108 (US).
- (72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): BLEYS, Gerhard,  
Jozef (BE/BE); Fremstraat 19, B-3001 Heverlee (BE);  
CEUKENS, Danny, Anna, Eduard (BE/BE); Ger-  
aniumstraat 25, B-2250 Olen (BE); VERBEKE, Hans,  
Godielieve, Guido (BE/BE); Langebeckstraat 24, B-3210  
Lubbeek (BE).
- (74) Agents: BAKEN, Philippus, Johannes, Leonardus,  
Henricus et al.; Huntsman (Europe) BVBA, Intellectual  
Property Department, Everslaan 45, B-3078 Everberg  
(BE).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KI, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW);  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM);  
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent  
(BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NI, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 02/094902 A1

(54) Title: VERY SOFT POLYURETHANE ELASTOMER

(57) Abstract: Process for preparing an elastomeric polyurethane material by reacting a polyisocyanate, a polyol and a monool.

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

## VERY SOFT POLYURETHANE ELASTOMER

The present invention relates to an elastomeric polyurethane material and to a process for making such materials. More in particular the present invention is concerned with a very soft elastomeric polyurethane material and a process for making such materials using a monool.

JP-07-324161 discloses the use of polyoxyalkylene monoools as plasticizer in preparing a non-foam resin with improved vibration insulation over a range of temperatures.

US 3875086 discloses the preparation of solid elastomers by reacting a polyisocyanate, a polyol and a monohydroxy polyether chain stopper to soften the elastomer. The elastomers made contain a large amount of filler.

WO 01/57104 discloses the preparation of viscoelastic polyurethane foams using low molecular weight polyols and monool.

US 4863994 discloses the making of elastomers using a low amount of polyoxyalkylene monool. The monool is used to prepare a monophasic low viscosity blend of the polyols used.

The present invention is related to a process for preparing an elastomeric polyurethane material by reacting 1) a polymethylene polyphenylene polyisocyanate having an average isocyanate functionality of 2.4 or more and preferably 2.5-3.2, 2) a polymeric polyol having an average equivalent weight of at least 500 and preferably of 700-2000 and an average nominal hydroxyl functionality of 2-4 and preferably of 2, 3) a polymer having a nominal hydroxyl functionality of 1 and an average equivalent weight of at least 500, and preferably of 500-3000, and 4) optionally using additives and auxiliaries known per se, wherein the reaction is conducted at an index of 90-110 and preferably of 98-102, and the equivalent amount of polymer 3) is 25-80% and preferably 35-70% of the available NCO equivalents.

Further the present invention is concerned with an elastomeric polyurethane material made according to the above process.

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 2 -

Still further the present invention is concerned with an elastomeric polyurethane material having a density of 500 kg/m<sup>3</sup> or more, a compression load deflection at 40% of 600 kPa or less, a resilience of 25% or less, which material preferably is free of plasticizer other than polymer 3). The materials are very soft materials, which may be used in transport/automotive interiors like in armrests and dashboards; in saddles of bicycles and motorbikes and in mouse-pads and hand-rests for computers. Further the materials show adhesive properties.

In the context of the present invention the following terms have the following meaning :

- 1) isocyanate index or NCO index or index :  
the ratio of NCO-groups over isocyanate-reactive hydrogen atoms present in a formulation, given as a percentage :

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{active hydrogen}]} \quad (\%)$$

[active hydrogen ]

In other words the NCO-index expresses the percentage of isocyanate actually used in a formulation with respect to the amount of isocyanate theoretically required for reacting with the amount of isocyanate-reactive hydrogen used in a formulation.

It should be observed that the isocyanate index as used herein is considered from the point of view of the actual polymerisation process preparing the elastomer involving the isocyanate ingredient and the isocyanate-reactive ingredients.

- 2) The expression "isocyanate-reactive hydrogen atoms" as used herein for the purpose of calculating the isocyanate index refers to the total of active hydrogen atoms in hydroxyl and amine groups present in the reactive compositions; this means that for the purpose of calculating the isocyanate

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 3 -

index at the actual polymerisation process one hydroxyl group is considered to comprise one reactive hydrogen, one primary amine group is considered to comprise one reactive hydrogen and one water molecule is considered to comprise two active hydrogens.

- 5
- 3) Reaction system : a combination of components wherein the polyisocyanates are kept in one or more containers separate from the isocyanate-reactive components.
- 10 4) The expression "polyurethane material" as used herein refers to cellular or non-cellular materials as obtained by reacting polyisocyanates with isocyanate-reactive hydrogen containing compounds, optionally using foaming agents, and may include cellular products obtained with water as reactive foaming agent (involving a reaction of water with isocyanate groups yielding urea linkages and carbon dioxide and producing polyurea-urethane foams).
- 15
- 5) The term "average nominal hydroxyl functionality" is used herein to indicate the number average functionality (number of hydroxyl groups per molecule) of the polyol or polyol composition on the assumption that this is the number average functionality (number of active hydrogen atoms per molecule) of the initiator(s) used in their preparation although in practice it will often be somewhat less because of some terminal unsaturation.
- 20
- 6) The word "average" refers to number average unless indicated otherwise.
- 25
- 7) The term "hard block ratio" refers to the amount (in pbw) of polyisocyanate + isocyanate-reactive materials having a molecular weight of 500 or less (wherein polyols having a molecular weight of more than 500 incorporated in the polyisocyanates are not taken into account)
- 30

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 4 -

divided by the amount (in pbw) of all polyisocyanate + all isocyanate-reactive materials used.

5 The polyisocyanate used in the invention is commonly known in the art as diphenylmethane diisocyanate (MDI) comprising homologues of diphenylmethane diisocyanate having an isocyanate functionality of 3 or more (polymethylene polyphenylene polyisocyanates); such polyisocyanates are known in the art as polymeric or crude MDI.

10 They are made by the phosgenation of a mixture of polyamines obtained by the acid condensation of aniline and formaldehyde.

The manufacture of both the polyamine mixtures and the polyisocyanate mixtures is well known. The condensation of aniline with formaldehyde in the presence of strong acids such as hydrochloric acid gives a reaction product containing diaminodiphenylmethane together with polymethylene polyphenylene polyamines of higher functionality, the precise composition depending in known manner inter alia on the aniline/formaldehyde ratio. The polyisocyanates are made by phosgenation of the polyamine mixtures and the various proportions of diamines, triamines and higher polyamines give rise to related proportions of diisocyanates, triisocyanates and higher polyisocyanates. The relative proportions of diisocyanate, triisocyanate and higher polyisocyanates in such crude or polymeric MDI compositions determine the average functionality of the compositions, that is the average number of isocyanate groups per molecule. By varying the proportions of starting materials, the average functionality of the polyisocyanate compositions can be varied. The isocyanate functionality may be further increased by removing MDI. The average isocyanate functionality preferably ranges from 2.5-3.2. The NCO value of these polymeric or crude MDIs is at least 29% by weight. The polymeric or crude MDI contain diphenylmethane diisocyanate, the remainder being polymethylene polyphenylene polyisocyanates of functionality greater than two together with by-products formed in the manufacture of such polyisocyanates by phosgenation.

20

25

30

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 5 -

The polymeric polyol 2) used in the invention may be any of the polyols, or mixtures thereof, used in the manufacture of polyurethanes, having an average hydroxyl equivalent weight of at least 500 and preferably of 700-2000 and an average nominal hydroxyl functionality of 2-4 and preferably of 2. These polyols  
5 can be polyether polyols, polyester polyols, polyesteramides polyols, polythioether polyols, polycarbonate polyols, polyacetal polyols, polyolefin polyols, and the like.

Polyether polyols, which may be used, include products obtained by the polymerization of a cyclic oxide, for example ethylene oxide, propylene oxide,  
10 butylene oxide or tetrahydrofuran in the presence of polyfunctional initiators. Suitable initiator compounds contain a plurality of active hydrogen atoms and include water, butanediol, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, toluene diamine, diethyl toluene diamine, phenyl diamine,  
15 toluene diamine, phenyl diamine, diphenylmethane diamine, ethylene diamine, cyclohexane diamine, cyclohexane dimethanol, resorcinol, bisphenol A, glycerol, trimethylolpropane, 1,2,6-hexanetriol and pentaerythritol. Mixtures of initiators and/or cyclic oxides may be used.

Especially useful polyether polyols include polyoxypropylene diols and triols and  
20 poly(oxyethylene-oxypropylene) diols and triols obtained by the simultaneous or sequential addition of ethylene and propylene oxides to di- or trifunctional initiators as fully described in the prior art. Copolymers having oxyethylene contents of 5-90 % by weight, based on the weight of the polyol, which polyols may be block copolymers, random/block copolymers or random copolymers, are  
25 preferred. Mixtures of the said diols and triols can be particularly useful. Other particularly useful polyether polyols include polytetramethylene glycols obtained by the polymerization of tetrahydrofuran.

Polyester polyols which may be used include hydroxyl-terminated reaction products of polyhydric alcohols such as ethylene glycol, propylene glycol,  
30 diethylene glycol, 1,4-butanediol, neopentylglycol, 1,6-hexanediol, cyclohexane



WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 6 -

dimethanol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol or polyether polyols or mixtures of such polyhydric alcohols, and polycarboxylic acids, especially dicarboxylic acids or their ester-forming derivatives, for example succinic, glutaric and adipic acids or their dimethyl esters sebacic acid, phthalic anhydride, 5 tetrachlorophthalic anhydride or dimethyl terephthalate or mixtures thereof. Polyesters obtained by the polymerization of lactones, for example caprolactone, in conjunction with a polyol, or of hydroxy carboxylic acids such as hydroxy caproic acid, may also be used.

10 Polyesteramides polyols may be obtained by the inclusion of aminoalcohols such as ethanolamine in polyesterification mixtures.

Polythioether polyols, which may be used, include products obtained by condensing thiodiglycol either alone or with other glycols, alkylene oxides, dicarboxylic acids, formaldehyde, amino-alcohols or aminocarboxylic acids.

15 Polycarbonate polyols which may be used include products obtained by reacting diols such as 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol or tetraethylene glycol with diaryl carbonates, for example diphenyl carbonate, or with phosgene.

Polyacetal polyols may be used include those prepared by reacting glycols such as diethylene glycol, triethylene glycol or hexanediol with formaldehyde. Suitable 20 polyacetals may also be prepared by polymerizing cyclic acetals.

Suitable polyolefin polyols include hydroxy-terminated butadiene homo- and copolymers and suitable polysiloxane polyols include polydimethylsiloxane diols and triols. Mixtures of polyols may be used as well.

25 Most preferred polyols are polyether polyols having a nominal hydroxyl functionality of 2, in particular polyoxyethylene polyoxypropylene diols having an oxyethylene content of 5-90% by weight, based on the weight of the diol, and an average equivalent weight of 700-2000.

Polymer 3, hereinafter also called 'monool' may be selected from monoools having an equivalent weight of at least 500.

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 7 -

Preferred monools are polyoxyalkylene monools having an equivalent weight of 500-3000, in particular such polyoxypropylene monools, polyoxyethylene monools and polyoxyethylene polyoxypropylene monools. Such monools are made by alkoxylation of a monohydric alcohol. Monohydric alcohols may be selected from branched and unbranched aliphatic, cycloaliphatic and aromatic alcohols, preferably having 1-20 carbon atoms and more preferably having 1-8 carbon atoms. Examples of aliphatic alcohols are methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, and the various isomers of pentyl alcohol, of hexyl alcohol, of octyl alcohol (for example 2-ethyl-hexanol), of nonyl alcohol, of decyl alcohol, of lauryl alcohol, of myristyl alcohol, of cetyl alcohol and of stearyl alcohol, as well as the fatty alcohols and wax alcohols which occur naturally or which can be obtained by the hydrogenation of naturally occurring carboxylic acids. Cyclohexanol and its homologues are examples of cycloaliphatic alcohols. Aromatic hydroxyl compounds, such as phenol, cresol, thymol, carvacrol, benzyl alcohol and phenylethanol, can also be employed. Most preferred are the above-mentioned aliphatic alcohols having 1-4 carbon atoms. If polymeric polyol 2) is a polyether polyol, this polymeric polyol 2) and polymer 3) may be made together, for example by oxyalkylating a mixture of one or more polyhydric alcohols and one or more monohydric alcohols. Most conveniently polymeric polyol 2) and polymer 3) are made separately and mixed when used.

Further, additives and auxiliaries known per se and conventionally used in the preparation of polyurethanes may be used. Examples of such additives and auxiliaries are blowing agents, chain-extenders, cross-linkers, catalysts enhancing the formation of urethane and/or urea groups, mould-release agents, plasticizers, pigments, fillers, like (hollow) microspheres, calcium carbonate, barium sulphate, carbon black, fumed silica and nanoclays; colorants, fire retardants, smoke suppressants, anti-microbial agents, antioxidants and superabsorbent polymers. Additives and auxiliaries are defined as any ingredient used in the process other than the polyisocyanate, the polymeric polyol and the monoool.

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 8 -

The total amount of all additives and auxiliaries used in general is less than 20% by weight based on the weight of the polyisocyanate, the polymeric polyol 2) and the polymer 3), and preferably less than 10% by weight and more preferably less than 5% by weight and most preferably less than 2% by weight.

5 If a blowing agent is used it may be selected from those known in the art. Preferably water is used. In order to obtain an elastomeric material having a density of 500 kg/m<sup>3</sup> or more the amount of water will be less than 1% by weight based on the weight of the polyisocyanate, the polymeric polyol 2) and the polymer 3), hereinafter called 'the 3 essential ingredients'. Preferably no blowing  
10 agent is used.

Chain extenders are isocyanate-reactive compounds having 2 reactive hydrogen atoms and having a molecular weight below 1000, like ethylene glycol, butanediol and polyethylene glycol having a molecular weight below 1000. If used the amount of chain extenders will not be more than 5% by weight based on the  
15 weight of the 3 essential ingredients. Preferably they are not used.

Cross-linkers are isocyanate-reactive compounds having 3 or more reactive hydrogen atoms and an equivalent weight below 500, like glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, sucrose and sorbitol. If used the amount of cross-linkers will not be more than 5% by weight based on the weight of the 3 essential  
20 ingredients. Preferably, they are not used.

Examples of above catalysts are tertiary amines and organo-metallic compounds known in the art, like those described in the ICI Polyurethanes Book, 2<sup>nd</sup> edition, 1990, by G. Woods, pages 41-45. If used the amount will not be more than 2% by weight based on the weight of the 3 essential ingredients. Preferably the amount  
25 is 0.01-1% by weight based on the weight of the 3 essential ingredients.

Plasticizers may be selected from those known in the art like esters of polybasic (preferably dibasic) carboxylic acids with monohydric alcohols. Examples of such polycarboxylic acids are : succinic acid, isophthalic acid, trimellitic acid, phthalic acid anhydride, tetrahydrophthalic acid anhydride, hexahydrophthalic  
30 acid anhydride, endomethylene-tetrahydrophthalic acid anhydride, glutaric acid

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 9 -

anhydride, maleic acid anhydride, fumaric acid and dimeric and trimeric fatty acids (such as oleic acid) which may be mixed with monomeric fatty acids. Branched and unbranched aliphatic alcohols having 1-20 carbon atoms, such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, 5 and the various isomers of pentyl alcohol, of hexyl alcohol, of octyl alcohol (for example 2-ethyl-hexanol), of nonyl alcohol, of decyl alcohol, of lauryl alcohol, of myristyl alcohol, of cetyl alcohol and of stearyl alcohol, as well as the fatty alcohols and wax alcohols which occur naturally or which can be obtained by the hydrogenation of naturally occurring carboxylic acids, are suitable monohydric 10 alcohols. Cyclohexanol and its homologues are examples of cycloaliphatic alcohols. Aromatic hydroxyl compounds, such as phenol, cresol, thymol, carvacrol, benzyl alcohol and phenylethanol, can also be employed. An example of a widely used plasticizer is dioctyl-phthalate.

Phosphoric acid esters of the above-mentioned branched and unbranched 15 aliphatic, cycloaliphatic and aromatic alcohols are also suitable as plasticizers. If appropriate, phosphates of halogenated alcohols, for example, trichloroethyl phosphate, can also be employed. Such phosphates of halogenated alcohols are particularly advantageous in that they also impart a flame-retarding finish. Of course, mixed esters of the above-mentioned alcohols and carboxylic acids can 20 also be employed.

So-called polymeric plasticizers can also be employed. Polyesters of adipic acid, sebacic acid or phthalic acid are examples of such commercial polymeric 25 plasticizers. Phenol alkylsulfonates, for example phenyl paraffinsulfonates, can also be used as plasticizers.

If used the amount is less than 5% by weight and preferably less than 2% by weight based on the weight of the 3 essential ingredients. One of the surprising findings of the present invention is that good quality, very soft elastomeric 30 materials can be made without using plasticizers other than polymer 3). The

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 10 -

advantage of this is that no leaching of such other plasticizers can occur; such leaching has been claimed to be the cause of certain health problems. Avoiding such leaching further reduces the amount of fogging of windows of cars when the elastomeric material is used in the interior of the car. Still further avoidance of leaching provides for a more consistent quality (softness) of the material over time. Therefore, most preferably no plasticizer other than polymer 3) is used.

The materials are made by combining the ingredients and allowing them to react. It may be advantageous to premix all polyol 2), polymer 3) and, if used, additives and auxiliaries and to combine this mixture with the polyisocyanate and allow to react.

The materials may be made according to the prepolymer method or the one-shot method. The one-shot method is preferred. The materials may be made in an open container, on a conveyor belt and in an open or a closed mould. When made in a mould the materials may be made according to the reaction injection moulding process and the cast moulding process.

The materials obtained have 1) a density of 500 kg/m<sup>3</sup> or more (DIN 53420); preferably they are non-blown, 2) a compression load deflection at 40% (DIN 53577) of 600 kPa or less and preferably of 10-300 kPa, 3) a resilience (ISO 8307) of 25% or less and preferably of 0-15% and 4) preferably have a hardblock ratio of less than 0.30 and more preferably of 0.05 to 0.20; preferably these materials are free of plasticizer other than polymer 3) and most preferably these materials contain only catalyst in an amount of 0.01-1% by weight based on the weight of the material.

The elastomeric materials according to the present invention are soft, gel-like materials with a certain degree of stickiness. Their Shore A hardness preferably is at most 5 as measured according to DIN 53505 and more preferably at most 3 and most preferably at most 1. Since the materials are most preferably made as close as possible to index = 100 and since the materials are most preferably made while using as little as possible of auxiliaries and additives, the materials have reduced

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 11 -

amounts of leachable products and reduced numbers of remaining reactive groups. At higher index, e.g. 120, the materials become harder while at lower index, e.g. 85, a liquid paste is obtained.

The invention is illustrated by the following examples :

5 Ingredients used :

- 1) Polyol 1 : a polyoxyethylene polyoxypropylene diol having a molecular weight of 2000, an oxyethylene content of about 73% by weight (all random) and a primary hydroxyl content of about 51%
- 10 2) Polyol 2 : a polyoxyethylene polyoxypropylene diol having a molecular weight of 2300 and an oxyethylene content of 15% by weight (all capped).
- 3) Monool 1 : monomethoxylated polypropylene glycol having a molecular weight of 1000.
- 4) Monool 2 : monomethoxylated polyoxyethylene polyoxypropylene diol having a molecular weight of about 985 and an oxyethylene content of about  
15 64% by weight (all random).
- 5) Monool 3 : monomethoxylated polyoxyethylene polyoxypropylene diol having a molecular weight of about 1475 and an oxyethylene content of about 66% by weight (all random).
- 6) Polyisocyanate 1 : Polymeric MDI having an NCO value of 30.7% by weight and an isocyanate functionality of 2.7.
- 20 7) Polyisocyanate 2 : Polymeric MDI having an NCO value of 30.35% by weight and an isocyanate functionality of 2.9.
- 8) Diaminobicyclooctane as catalyst in an amount of 0.25% by weight on the amount of diol used.

25

The polyol and monool were premixed and then mixed with the polyisocyanate and allowed to react in open reaction cup. The following physical properties have been measured/ determined :

- monool content, % : equivalent amount of monool as a percentage of the  
30 available amount of NCO equivalents

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 12 -

- index : calculated
- hard block ratio : calculated
- stickiness : based on hand-feel;  
0 is not sticky at all;  
5 10 is extremely sticky
- compression load deflection at 40% (CLD), kPa : DIN 53577
- resilience, % : ISO 8307

The results are in the following Table. (pbw = parts by weight) :

Example	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Polyol 1, pbw	-	-	-	-	33.0	29.7	-	-	-	-	-	39.9
Polyol 2, pbw	36.5	43.3	39.6	35.6	-	-	36.1	32.7	41.3	36.1	32.7	-
Monool 1, pbw	51.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monool 2, pbw	-	45.1	48.7	52.4	-	-	-	-	-	-	-	-
Monool 3, pbw	-	-	-	-	57.1	60.5	54.5	58.0	49.1	54.5	58.0	50.0
Polyisocyanate 1, pbw	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1
Polyisocyanate 2, pbw	11.6	11.6	11.6	11.7	9.9	9.8	9.5	9.4	9.6	9.5	9.4	-
monool content, % index	62	54	58	62	54	58	54	58	48	54	58	46
hardblock ratio	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
stickiness	2	5	6	10	9	10	6	6	2	6	6	10
CLD	56	80	43	17	38	17	31	15	93	31	15	26
resilience	ND	ND	ND	ND	7	4	7	3	7	7	3	5

ND = not determined



WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 14 -

**CLAIMS**

1. Process for preparing an elastomeric polyurethane material by reacting
  - 5 1) a polymethylene polyphenylene polyisocyanate having an average isocyanate functionality of 2.4 or more,
  - 2) a polymeric polyol having an average equivalent weight of at least 500 and an average nominal hydroxyl functionality of 2-4,
  - 10 3) a polymer having a nominal hydroxyl functionality of 1 and an average equivalent weight of at least 500, and
  - 4) optionally using additives and auxiliaries known per se, wherein the reaction is conducted at an index of 90-110 and the equivalent amount of polymer 3) is 25-80% of the available NCO equivalents.
- 15 2. Process according to claim 1 wherein the average isocyanate functionality is 2.5-3.2, the polymeric polyol 2) has an average equivalent weight of 700-2000 and an average nominal hydroxyl functionality of 2, the polymer 3) has an average equivalent weight of 500-3000, the amount of additives and auxiliaries is less than 5% by weight based on the weight of the polyisocyanate, the polymeric polyol 2) and the polymer 3) and wherein the  
20 index is 90-110 and the equivalent amount of polymer 3) is 35-70% of the available NCO equivalents.
3. Process according to claims 1-2 wherein no plasticizer is used other than  
25 polymer 3).
4. Process according to claims 1-3, wherein catalyst is used in an amount of 0.01-1% by weight based on the weight of the polyisocyanate, polymeric polyol 2) and polymer 3).

WO 02/094902

PCT/EP02/04315

- 15 -

5. Process according to claims 1-4, wherein the polymeric polyol 2) is a polyether diol and the polymer 3) is a polyoxyalkylene monool.
6. Process according to claims 1-5 wherein the index is 98-102.
- 5 7. Process according to claims 1-6 wherein less than 2% by weight, (based on the weight of the polyisocyanate, polymeric polyol 2) and polymer 3)), of additives and auxiliaries is used.
- 10 8. Elastomeric polyurethane material having a density of  $500 \text{ kg/m}^3$  or more, a compression load deflection at 40% (CLD) of 600 kPa or less and a resilience of 25% or less.
9. The material of claim 7 wherein the material is non-blown, the CLD is 10-300  
15 kPa and the resilience is 0-15%.
10. The material of claims 7-8 wherein the hard block ratio is 0.05-0.20 and the Shore A hardness is at most 5 (DIN 53505).

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/04315
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G18/28 C08G18/76		
According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 875 086 A (CUSCURIDA MICHAEL ET AL) 1 April 1975 (1975-04-01) cited in the application column 2, line 45 -column 2, line 53 examples 3-7 claims 1-7	1-10
X	US 4 863 994 A (NELSON DONALD L ET AL) 5 September 1989 (1989-09-05) cited in the application column 5, line 1 -column 6, line 3 table I claims 1,8,9,13,20 --- -/--	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 doubt 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 August 2002		19/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2940, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Heidenhain, R

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1999)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 02/04315

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 950 695 A (STONE HERMAN) 21 August 1990 (1990-08-21) column 2, line 18 -column 2, line 61 column 3, line 60 -column 4, line 46 tables 1,4 claims 1,6-9 -----	1-10
X	WO 95 23819 A (PIQUE SYLVIE RENEE ;CASATI FRANCOIS MARIA (FR); POLYOL INT BV (NL)) 8 September 1995 (1995-09-08) page 5, line 1 -page 5, line 9 page 8, line 10 -page 8, line 18 claims 1,9,10 -----	1-10
A	US 5 545 706 A (BARKSBY NIGEL ET AL) 13 August 1996 (1996-08-13) column 3, line 55 -column 3, line 67 examples 1-4 table 1 claims 1,2,4,10 -----	1-10

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family membersInternational Application No.  
PCT/EP 02/04315

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3875086	A	01-04-1975	NONE
US 4863994	A	05-09-1989	AT 126525 T 15-09-1995 AU 634480 B2 25-02-1993 AU 3843589 A 12-01-1990 BR 8907502 A 28-05-1991 CA 1333437 A1 06-12-1994 DE 68923879 D1 21-09-1995 DE 68923879 T2 08-02-1996 EP 0422080 A1 17-04-1991 JP 3505468 T 28-11-1991 KR 9303710 B1 08-05-1993 WO 8912654 A1 28-12-1989
US 4950695	A	21-08-1990	CA 2011178 A1 06-09-1990 EP 0386974 A2 12-09-1990
WO 9523819	A	08-09-1995	WO 9523819 A1 08-09-1995
US 5545706	A	13-08-1996	AT 182904 T 15-08-1999 AU 694644 B2 23-07-1998 AU 5215296 A 21-11-1996 BR 9602159 A 30-12-1997 CA 2175402 A1 10-11-1996 CN 1146464 A 02-04-1997 DE 69603534 D1 09-09-1999 DE 69603534 T2 09-03-2000 EP 0742240 A1 13-11-1996 ES 2134564 T3 01-10-1999 JP 8301966 A 19-11-1996 SG 49951 A1 15-06-1998 TW 391974 B 01-06-2000

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(72)発明者 ブレイ,ゲルハルト・ヨーゼフ

ベルギー国ベ - 3 0 0 1 ヘヴェルレー,プレムストラート 1 9

(72)発明者 ゴイケンス,ダニー・アナ・エドゥアルト

ベルギー国ベ - 2 2 5 0 オレン,ゲラニウムストラート 2 5

(72)発明者 ヴェルベケ,ハンス・ゴデリーヴ・ガイド

ベルギー国ベ - 3 2 1 0 ルベーク,ランゲベークストラート 2 4

Fターム(参考) 4J034 BA07 CA02 CA03 DA01 DB01 DB03 DB07 DC02 DG02 DG03

DG04 DG05 DH05 DH10 HA01 HA07 HC12 HC64 HC71 QB15