

(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2005-248181

(P2005-248181A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

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

C08G 18/40

//C08G 18/40

C08G 101:00 )

F I

C08G 18/40

C08G 18/40

C08G 101:00

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2005-56049 (P2005-56049)

(22) 出願日 平成17年3月1日(2005.3.1)

(31) 優先権主張番号 102004010809.9

(32) 優先日 平成16年3月5日(2004.3.5)

(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504037346

バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ  
エンゲゼルシャフト

Bayer Material Science AG

ドイツ連邦共和国デー51368レーフ  
エルクーゼン

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔

(74) 代理人 100088801

弁理士 山本 宗雄

(72) 発明者 ヴォルフガング・グリム

ドイツ連邦共和国デー51381レーフ  
エルクーゼン、イン・ホルツハウゼン81  
番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡ポリウレタンの可撓性成形部品とその使用

(57) 【要約】

【課題】 靴分野に適している発泡ポリウレタンの可撓性成形部品を提供する。

【解決手段】 本発明は特有の成分に基づいた、部品密度 $< 350 \text{ kg/m}^3$  および片側に厚いスキンを有し、かつ良好な成形安定性(成形品収縮率 $< 1.5\%$ ; DIN ISO 02769に従う)を有する発泡ポリウレタンの可撓性成形部品、およびそれらの使用、特に靴分野における使用に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

発泡ポリウレタンの可撓性成形部品であって、該成形部品が、平均密度  $< 350 \text{ kg/m}^3$ 、および片側に厚さ  $0.5 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$  の圧縮エッジゾーンを有し、そのエッジゾーンの平均密度  $> 650 \text{ kg/m}^3$  であり、かつ密閉状中空微小球 (enclosed hollow microspheres) を含有し、成形部品の収縮率が (DIN ISO 02769 に従って)  $< 1.5\%$  であり、さらに：

a) 1 分子あたり NCO 基 2 ~ 4 個および NCO 含量 6 ~ 49 重量% を有する 1 種以上の有機イソシアネート；

b) b 1) 数平均分子量  $800 \text{ g/mol} \sim 6,000 \text{ g/mol}$ 、平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリエーテルエステルポリオール基のエーテル基のエステル基に対する重量比 5 : 95 ~ 48 : 52 を有する 1 種以上のポリエーテルエステルポリオールであって、

b 1.1) 炭素原子 12 個以下の 1 種以上のジカルボン酸および / またはそれらの誘導体、

b 1.2) (i) 数平均分子量  $1,000 \text{ g/mol} \sim 8,000 \text{ g/mol}$ 、エチレンオキシド含量 10 ~ 40 重量% を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、および (ii) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.7 ~ 4 であり、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量% を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、

b 1.3) 数平均分子量  $62 \sim 750 \text{ g/mol}$ 、平均官能価 2 ~ 8、および 1 分子あたり少なくとも 2 つの末端 OH 基を有する 1 種以上のポリオール、

および、要すれば

b 1.4) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量% を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール

の重縮合により調製されるポリエーテルエステルポリオール；

b 2) b 2.1) (i) 数平均分子量  $1,000 \sim 4,000 \text{ g/mol}$  および平均官能価 1.7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および (ii) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量% を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオールからなる群から選択された 1 種以上のポリエステルポリオール成分、b 2 の 100 重量% に基づいて、52 ~ 95 重量%、および b 2.2) (i) エチレンオキシド基を含有し、数平均分子量  $900 \sim 18,000 \text{ g/mol}$ 、平均官能価 1.7 ~ 4、およびエチレンオキシド含量 10 ~ 40 重量% を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、および (ii) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量% を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、b 2 の 100 重量% に基づいて、5 ~ 48 重量%

の混合物、

b 3) b 3.1) 二官能性開始剤のプロポキシル化、次いでプロポキシル化生成物のエトキシル化により調製した反応生成物を含有し、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの重量比が 60 : 40 ~ 85 : 15 に維持し、ヒドロキシル数 10 ~ 115 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルジオール、

および

b 3.2) 要すればスチレン / アクリロニトリルコポリマー、ポリウレアまたはポリヒドラゾカーボンアミドに基づいた固形分を成分 b 3 の全量に基づいて 20 重量% 以下を有し、三官能性開始剤のプロポキシル化、次いでエトキシル化より調製し、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの重量比を 60 : 40 ~ 85 : 15 に維持した反応生成物を含有し、ヒドロキシル数 12 ~ 56 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルトリオールか

らなる群から選択された平均ヒドロキシル官能価 2.02 ~ 2.95 を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、

b 4) (i) 数平均分子量 1,000 ~ 4,000 g/mol および平均官能価 1.7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および (ii) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.7 ~ 4、および成分 b 4) 全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量%を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオールからなる群から選択された 1 種以上のポリエステルポリオール成分、

b 5) b 1) と b 2) の混合物、

b 6) b 1) と b 3) の混合物、

および

b 7) b 1) と b 4) の混合物；

からなる群から選択されたポリオール成分；

c) 1 種以上の架橋剤および / または連鎖延長剤、成分 b) と c) の組合せに基づいて 5 ~ 25 重量%、

d) d 1) 窒素、空気および / または二酸化炭素からなる群から選択された少なくとも 1 種の発泡剤、

d 2) 沸点 - 30 ~ 75 を有する化学的発泡剤および物理的発泡剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の成分、

および

d 3) 1 種以上の物理的に発泡する中空微小球、

を含有する発泡剤、

および要すれば 1 種以上の

e) 1 種以上の乳化剤、

f) 1 種以上の添加剤および / または助剤物質、

g) 1 種以上の触媒

のイソシアネート指数 95 ~ 115 を有する反応生成物を含有する発泡ポリウレタンの可撓性成形部品。

#### 【請求項 2】

b 1) 該 1 種以上のポリエーテルエステルポリオールが、数平均分子量 1,200 ~ 4,000 g/mol、平均官能価 1.8 ~ 2.7 およびポリエーテルエステルポリオールのエーテル基のエステル基に対する重量比 8 : 92 ~ 30 : 70 を有し、かつ

b 1.1) 炭素原子 12 個以下の 1 種以上のジカルボン酸および / またはそれらの誘導体、

b 1.2) (i) 数平均分子量 1,500 g/mol ~ 6,000 g/mol、エチレンオキシド含量 15 ~ 35 重量%を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、および (ii) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.8 ~ 3.5、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 45 重量%を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、

b 1.3) 数平均分子量 62 ~ 400 g/mol、平均官能価 2 ~ 8、および 1 分子あたり少なくとも 2 つの末端 OH 基を含有する 1 種以上のポリオール、

および、要すれば、

b 1.4) OH 数 10 ~ 149、平均官能価 1.8 ~ 3.5、ポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 45 重量%を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール

の重縮合によって調製される請求項 1 記載の成形部品。

#### 【請求項 3】

b 2) が

b 2.1) (i) 数平均分子量 1,000 ~ 4,000 g/mol および平均官能価 1.7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および (ii) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.8 ~ 3.5、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固

10

20

30

40

50

形分含量 1 ~ 45 重量%を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエステルポリオール成分、b 2 の 100 重量%に基づいて 70 ~ 92 重量%、

および

b 2 . 2 ) ( i ) エチレンオキシド基を含有し、数平均分子量 2,000 ~ 8,000 g/mol、平均官能価 1.8 ~ 2.7 を有し、およびエチレンオキシド含量 15 ~ 35 重量%を有する 1 種以上のエーテルベースのポリエーテルポリオール、および ( ii ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.8 ~ 3.5、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 45 重量%を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、b 2 の 100 重量%に基づいて 8 ~ 30 重量%

の混合物を含有する請求項 1 記載の成形部品。

【請求項 4】

b 4 ) 1 種以上のポリエステルポリオール成分が ( i ) 数平均分子量 1,000 ~ 4,000 g/mol および平均官能価 1.7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および ( ii ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.8 ~ 3.5、および成分 b 4 ) 全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 45 重量%を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された請求項 1 記載の成形部品。

【請求項 5】

得られた部品の密度が  $< 300 \text{ kg/m}^3$  で、かつ部品が片側に厚さ 0.7 ~ 2.5 mm の圧縮エッジゾーンを有する請求項 1 記載の成形部品。

【請求項 6】

発泡ポリウレタンの可撓性成形部品の製造方法であって、該部品が成形部品の密度  $< 350 \text{ kg/m}^3$  および片側に厚さ 0.5 mm ~ 3 mm を有する圧縮エッジゾーンを有し、そのエッジゾーンの平均密度  $> 650 \text{ kg/m}^3$  であり、かつ密閉状中空微小球を含有し、および成形部品の収縮率が ( DIN ISO 02769 に従って )  $< 1.5\%$  であり：

A ) 金型中で成分 a ) と成分 b ) および成分 c ) とを、成分 d ) および要すれば e ) および / または f ) を添加しつつ、成分 g ) の存在下で、イソシアネート指数 95 ~ 115 で反応させ、

B ) 製造した成形部品を金型から除去する、  
 ことによって得られ、その場合

成分 a ) は 1 分子あたり NCO 基 2 ~ 4 および NCO 含量 6 ~ 49 重量%を有する 1 以上の有機イソシアネートを含有し；

成分 b ) は：

b 1 ) 数平均分子量 800 g/mol ~ 6,000 g/mol、平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリエーテルエステルポリオールのエーテル基とのエステル基に対する重量比 5 : 95 ~ 48 : 52 を有する 1 以上のポリエーテルエステルポリオールであって、

b 1 . 1 ) 炭素原子 12 個を有する 1 以上のジカルボン酸および / またはそれらの誘導体、

b 1 . 2 ) は ( i ) 数平均分子量 1,000 g/mol ~ 8,000 g/mol、エチレンオキシド含量 10 ~ 40 重量%を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、および ( ii ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量%を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 以上のポリエーテルポリオール成分、

b 1 . 3 ) 数平均分子量 62 ~ 750 g/mol、平均官能価 2 ~ 8、および 1 分子あたり少なくとも 2 つの末端 OH 基を有する 1 種以上のポリオール、

および、要すれば、

b 1 . 4 ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリマーポリオールの全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール

の重縮合によって調製され；

b 2 ) b 2 . 1 ) ( i ) 数平均分子量 1 , 0 0 0 ~ 4 , 0 0 0 g / m o l および平均官能価 1 . 7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および ( ii ) O H 数 1 0 ~ 1 4 9 および平均官能価 1 . 7 ~ 4 、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 5 0 重量% を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択されたポリエステルポリオール成分 ( b 2 ) 1 0 0 重量% に基づいて ) 5 2 ~ 9 5 重量%、

および

b 2 . 2 ) ( i ) エチレンオキシド基を含有し、および数平均分子量 9 0 0 ~ 1 8 , 0 0 0 g / m o l 、平均官能価 1 . 7 ~ 4 、およびエチレンオキシド含量 1 0 ~ 4 0 重量% を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、および ( ii ) O H 数 1 0 ~ 1 4 9 および平均官能価 1 . 7 ~ 4 、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 5 0 重量% を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、 b 2 の 1 0 0 重量% に基づいて 5 ~ 4 8 重量%、

の混合物、

b 3 ) 数平均ヒドロキシル官能価 2 . 0 2 ~ 2 . 9 5 を有し、および

b 3 . 1 ) 二官能性開始剤のプロポキシル化、次いでプロポキシル化生成物のエトキシル化、その場合プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの重量比を 6 0 : 4 0 ~ 8 5 : 1 5 に維持することによる反応生成物を含有し、ヒドロキシル数 1 0 ~ 1 1 5 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルジオール、

および

b 3 . 2 ) 要すればスチレン / アクリロニトリルコポリマー、ポリウレアまたはポリヒドラゾカルボンアミドに基づいた固形分を成分 b 3 ) 全体の重量に基づいて 2 0 重量% 以下の量で含有し、三官能性開始剤のプロポキシル化、次いでエトキシル化により調製し、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの重量比を 6 0 : 4 0 ~ 8 5 : 1 5 に維持した反応生成物を含有するヒドロキシル数 1 2 ~ 5 6 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルトリオール、

からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、

b 4 ) ( i ) 数平均分子量 1 , 0 0 0 ~ 4 , 0 0 0 g / m o l および平均官能価 1 . 7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および ( ii ) O H 数 1 0 ~ 1 4 9 および平均官能価 1 . 7 ~ 4 、および成分 b 4 ) 全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 5 0 重量% を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエステルポリオール成分、

b 5 ) b 1 ) および b 2 ) の混合物、

b 6 ) b 1 ) および b 3 ) の混合物

および

b 7 ) b 1 ) および b 4 ) の混合物

からなる群から選択されたポリオール成分を含有し；

成分 c ) が 1 種以上の架橋剤および / または連鎖延長剤成分 b ) と c ) の組合せによる重量に基づいて 5 ~ 2 5 重量% を含有し、

成分 d ) が d 1 ) 窒素、空気および / または二酸化炭素からなる群から選択された少なくとも 1 種の発泡剤、

d 2 ) 沸点 - 3 0 ~ 7 5 を有する化学的発泡剤および物理的発泡剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の成分、

および

d 3 ) 1 種以上の物理的に発泡する中空微小球を含有し、

および要すれば

成分 e ) が 1 種以上の乳化剤を含有し；

成分 f ) が 1 種以上の添加剤および / または助剤を含有し；

成分 g) が 1 種以上の触媒を含有する、  
の 1 種以上

である発泡ポリウレタンの可撓性成形部品の製造方法。

【請求項 7】

b 1) 該 1 種以上のポリエーテルエステルポリオールが数平均分子量 1, 200 ~ 4, 000 g/mol、平均官能価 1.8 ~ 2.7 およびポリエーテルエステルポリオールのエーテル基のエステル基に対する重量比 8 : 92 ~ 30 : 70 を有し、かつ：

b 1. 1) 炭素原子 12 個以下を有する 1 種以上のジカルボン酸および / またはそれらの誘導体、

b 1. 2) ( i ) 数平均分子量 1, 500 g/mol ~ 6, 000 g/mol、およびエチレンオキシド含量 15 ~ 35 重量% を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、  
および ( ii ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.8 ~ 3.5、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 45 重量% を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、

b 1. 3) 数平均分子量 62 ~ 400 g/mol、平均官能価 2 ~ 8、および 1 分子あたり少なくとも 2 つの末端 OH 基を有する 1 種以上のポリオール、

および、要すれば、

b 1. 4) OH 数 10 ~ 149、平均官能価 1.8 ~ 3.5、およびポリマーポリオール全体の量に基づいた固形分含量 1 ~ 45 重量% を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール

の重縮合により調製される請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

b 2) が b 2. 1) ( i ) 平均分子量 1, 000 ~ 4, 000 g/mol および官能価 1.7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および ( ii ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.8 ~ 3.5、およびポリマーポリオール全体の量に基づいた固形分含量 1 ~ 45 重量% を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエステルポリオール成分 ( b 2 ) 100 重量% に基づいて) 70 ~ 92 重量%、

および

b 2. 2) ( i ) エチレンオキシド基を含有し、数平均分子量 2, 000 ~ 8, 000 g/mol、平均官能価 1.8 ~ 2.7、およびエチレンオキシド含量 15 ~ 35 重量% を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、および ( ii ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1.8 ~ 3.5、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 45 重量% を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、b 2 100 重量% に基づいて 8 ~ 30 重量%

の混合物を含有する

である請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

b 4) 1 種以上のポリエステルポリオール成分が ( i ) 数平均分子量 1, 000 ~ 4, 000 g/mol および平均官能価 1.7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および ( ii ) OH 数 10 ~ 149、および平均官能価 1.8 ~ 3.5、および成分 b 4) 全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 45 重量% を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された請求項 6 記載の方法。

【請求項 10】

得られた部品の密度が  $< 300 \text{ kg/m}^3$  であり、部品が片側に厚さ 0.7 ~ 2.5 mm の圧縮エッジゾーンを有する請求項 6 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は平均密度  $< 350 \text{ kg/m}^3$  および片側だけに圧縮スキンを有し、かつ良好な成形品安定性（すなわち DIN ISO 02769 による成形品の収縮率  $< 1.5\%$ ）を示す発泡ポリウレタンの可撓性成形部品に関する。本発明はまた、これら可撓性成形部品の製造方法およびそれらの使用、特に靴部門の使用に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

低密度の可撓性で微孔質な低密度エラストマーの製造工程については、特許文献 1（欧州特開 1 - 225 - 199 号明細書）に開示されている。それら工程において、 $\text{CO}_2$  は発泡剤として使用され、イソシアネートおよび / またはポリオール成分中に溶解する。混合物を次いで発泡（expanded）する。この技術の欠点は、成形部品の密度が低く（一般的に  $< 300 \text{ kg/m}^3$ ）、薄く、非耐摩耗性（non-wear-resistant）スキンだけが形成されることである。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 3 】

本発明の目的は、低密度で高い耐摩耗性を有する成形部品の製造に好適な方法を提供することである。

## 【 0 0 0 4 】

この目的は本発明による方法、および本発明による成形部品によって達成された。耐摩耗性は、この場合、全体構造の成形部品の摩耗にさらされる片側だけに厚いスキンによって達成される。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は発泡ポリウレタン可撓性型部品に関し、成形部品が平均密度  $< 350 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは  $< 300 \text{ kg/m}^3$  であり、かつ片側の圧縮エッジゾーン（スキン）の厚さ  $0.5 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ 、好ましくは  $0.7 \text{ mm} \sim 2.5 \text{ mm}$ 、成形部品の収縮率（DIN ISO 02769 に従って） $< 1.5\%$  を有する。これら可撓性成形部品は：

a) 1 分子あたり NCO 基 2 ~ 4 個および NCO 含量 6 ~ 49 重量% を有する 1 種以上の有機ポリイソシアネート；

b) b1) 数平均分子量  $800 \text{ g/mol} \sim 6,000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは  $1,200 \text{ g/mol} \sim 4,000 \text{ g/mol}$ 、平均官能価  $1.7 \sim 4$ 、好ましくは  $1.8 \sim 2.7$ 、およびポリエーテルエステルポリオールのエーテル基のエステル基に対する重量比  $5:95 \sim 48:52$ 、好ましくは  $8:92 \sim 30:70$  を有する 1 種以上のポリエーテルエステルポリオールであって、

b1.1) 炭素原子 12 個以下の 1 種以上のジカルボン酸および / またはそれらの誘導体、

b1.2) (i) 数平均分子量  $1,000 \text{ g/mol} \sim 8,000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは  $1,500 \text{ g/mol} \sim 6,000 \text{ g/mol}$ 、エチレンオキシド含量  $10 \sim 40$  重量%、好ましくは  $15 \sim 35$  重量%、より好ましくは  $18 \sim 32$  重量% を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール、および (ii) OH 数  $10 \sim 149$  および平均官能価  $1.7 \sim 4$ 、好ましくは  $1.8 \sim 3.5$ 、ポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量  $1 \sim 50$  重量%、好ましくは  $1 \sim 45$  重量%、1 種以上のエーテルバースのポリマーポリオール、からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、

b1.3) 数平均分子量  $62 \sim 750 \text{ g/mol}$ 、好ましくは  $62 \text{ g/mol} \sim 400 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは  $62 \text{ g/mol} \sim 200 \text{ g/mol}$ 、平均官能価  $2 \sim 8$ 、および 1 分子あたり少なくとも 2 つの末端 OH 基を有する 1 種以上のポリオール、

および、要すれば、

b1.4) OH 数  $10 \sim 149$ 、平均官能価  $1.7 \sim 4$ 、好ましくは  $1.8 \sim 3.5$ 、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量  $1 \sim 50$  重量%、好まし

10

20

30

40

50

くは 1 ~ 45 重量%を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール  
の重縮合により調製し、

b 2) b 2 . 1) ( i ) 数平均分子量 1 , 0 0 0 ~ 4 , 0 0 0 g / m o l

および平均官能価 1 . 7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および ( ii )  
OH 数 1 0 ~ 1 4 9 および平均官能価 1 . 7 ~ 4、好ましくは 1 . 8 ~ 3 . 5、およびポ  
リマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 5 0 重量%、好ましくは 1 ~ 4 5  
重量%を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択さ  
れた 1 種以上のポリエステルポリオール成分、b 2 の 1 0 0 重量%に基づいて 5 2 ~ 9 5  
重量%、好ましくは 7 0 ~ 9 2 重量%、

b 2 . 2) ( i ) エチレンオキシド基を含有し、数平均分子量 9 0 0 ~ 1 8 , 0 0  
0 g / m o l、好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 8 , 0 0 0 g / m o l、平均官能価 1 . 7 ~ 4、  
好ましくは 1 . 8 ~ 2 . 7、およびエチレンオキシド含量 1 0 ~ 4 0 重量%、好ましくは  
1 5 ~ 3 5 重量%、より好ましくは 1 8 ~ 3 2 重量%を有する 1 種以上のポリエーテルポ  
リオール、および ( ii ) OH 数 1 0 ~ 1 4 9、平均官能価 1 . 7 ~ 4、好ましくは 1 . 8  
~ 3 . 5、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいた固形分含量 1 ~ 5 0 重量%、  
好ましくは 1 ~ 4 5 重量%を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、か  
らなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、b 2 の 1 0 0 重量%に  
基づいて 5 ~ 4 8 重量%、好ましくは 8 ~ 3 0 重量%、

の混合物、

b 3) 平均ヒドロキシル官能価 2 . 0 2 ~ 2 . 9 5、および

b 3 . 1) 二官能性開始剤のプロポキシル化、次いでプロポキシル化生成物のエト  
キシル化による反応生成物、その場合プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの重量比  
6 0 : 4 0 ~ 8 5 : 1 5 を維持し、ヒドロキシル数 1 0 ~ 1 1 5 を有する少なくとも 1 種  
のポリエーテルジオール、および

b 3 . 2) 少なくとも 1 種のポリエーテルトリオール、要すればスチレン / アクリ  
ロニトリルコポリマー、ポリウレアまたはポリヒドラゾカーボンアミンに基づいた固形分  
を成分 b 3 全量に基づいて 2 0 重量%以下を有し、ヒドロキシル数 1 2 ~ 5 6、および三  
官能性開始剤のプロポキシル化、次いでプロポキシル化生成物のエトキシル化によって調  
製し、その場合プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの重量比 6 0 : 4 0 ~ 8 5 : 1  
5 を維持する反応生成物を含有する

からなる群から選択された 1 種以上のポリエーテルポリオール成分、

b 4) 要すれば b 4) 全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 5 0 重量%、好ましくは  
1 ~ 4 5 重量%、および：

( i ) 数平均分子量 1 , 0 0 0 ~ 4 , 0 0 0 g / m o l、および平均官能価 1 . 7  
~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオール、および ( ii ) OH 数 1 0 ~ 1 4 9、お  
よび平均官能価 1 . 7 ~ 4、好ましくは 1 . 8 ~ 3 . 5、および b 4) 全体の重量に基づ  
いて固形分含量 1 ~ 5 0 重量%を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオール  
、からなる群から選択された 1 種以上のポリエステルポリオール成分、

b 5) b 1) と b 2) の混合物、

b 6) b 1) と b 3) の混合物

および

b 7) b 1) と b 4) の混合物

からなる群から選択されたポリオール成分、

c) 1 種以上の架橋剤および連鎖延長剤、成分 b) と c) の重量に基づいて 5 ~ 2 5 重  
量%、

d) d 1) 窒素、空気および二酸化炭素からなる群から選択された少なくとも 1 種の発  
泡剤、

d 2) 沸点範囲 - 3 0 ~ 7 5 を有する化学的発泡剤および物理的発泡剤からなる群  
から選択された少なくとも 1 種の成分、

および

10

20

30

40

50



d 3) 1 種以上の物理的に発泡する中空微小球  
 を含有する発泡剤成分、および、要すれば、1 種以上の  
 e) 1 種以上の乳化剤、  
 f) 1 種以上の添加剤および助剤物質、  
 g) 1 種以上の触媒、  
 その場合イソシアネート指数 95 ~ 115  
 の反応生成物を含有する。

## 【0006】

本発明によれば、d 1) として使用される成分はポリオール成分 b) および / またはポリイソシアネート成分 a) に添加されるのが好ましい。成分 d 2) として用いられる発泡剤は好ましくはポリオール成分 b) に添加されるのが好ましい。成分 d 3) として使用される発泡剤は独立的に計量して加えるか、またはポリオール成分 b) に添加するかのどちらかの方法で用いる。

10

## 【0007】

本発明はまた、平均密度  $< 350 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは  $< 300 \text{ kg/m}^3$  であり、かつ片側に厚さ 0.5 ~ 3 mm、好ましくは 0.7 ~ 2.5 mm の圧縮エッジゾーン (スキン) を有し、そのエッジゾーンの平均密度が  $> 650 \text{ kg/m}^3$  であり、密閉の中空微小球を含有する、発泡ポリウレタンからの可撓性成形部品の製造方法を提供する。これら成形部品は部品収縮率 (DIN ISO 02769 に従って)  $< 15\%$  を有する。このプロセスは

20

A) 金型中で成分 a)、ポリイソシアネートを成分 b)、ポリオール成分、および成分 c)、架橋剤および / または連鎖延長剤と成分 d)、および要すれば成分 e) および / または成分 f) を添加しつつ、成分 g) の存在下で、イソシアネート指数 95 ~ 115 で反応させ、

および

B) 得られた成形部品を金型から除去することを含む。

## 【0008】

本発明を用いられる用語「イソシアネート指数」とは、使用されるポリイソシアネート成分の NCO 基の成分 b)、c) および d) の NCO 反応性末端基に対するモル比を 100 倍したものを意味する。イソシアネート指数 100 は、イソシアネート基との NCO 反応性末端基に対して化学量論量に対応する。

30

## 【0009】

さらに、ここで使用している用語「OH 数 (またはヒドロキシル数)」は KOH の 100 倍、およびポリオールの官能価を掛けて、ポリオールの分子量で割る。

## 【0010】

本発明による成形部品に成分 a) として使用される好適なイソシアネートは脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族、および複素環ポリイソシアネートであり、これについては非特許文献 1 (W. Siefken in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, 75 ~ 136 頁) に例示されている。これらポリイソシアネートは、例えば式：

40

## 【0011】

## 【化 1】

$Q(NCO)_n$

[ 式中、 $n = 2 - 4$ 、好ましくは 2、  
 および

Q は炭素原子 2 ~ 18 個および好ましくは 6 ~ 10 個を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子 4 ~ 15 個および好ましくは 5 ~ 10 個を有する脂環式炭化水素基、炭素原子 6 ~ 15 個および好ましくは 6 ~ 13 個を有する芳香族炭化水素、炭素原子 8 ~ 15 個および好ましくは 8 ~ 13 個を有する芳香脂肪族を示す。]

に対応するものである。

50

## 【 0 0 1 2 】

好適なイソシアネートは、例えばエチレンジイソシアネート、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、1, 12 - ドデカンジイソシアネート、シクロブタン - 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 3 - ジイソシアネートおよびシクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート並びにそれら異性体の任意の混合物、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、2, 4 - ヘキサヒドロトルエンジイソシアネートおよび2, 6 - ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート並びにそれら異性体の任意の混合物、ヘキサヒドロ - 1, 3 - フェレンジイソシアネートおよびヘキサヒドロ - 1, 4 - フェレンジイソシアネート、ペルヒドロ - 2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよびペルヒドロ - 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3 - フェレンジイソシアネートおよび1, 4 - フェレンジイソシアネート、1, 4 - ダイマー酸ジイソシアネート (DDI)、4, 4' - スチルベンジイソシアネート、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェレンジイソシアネート (TODI)、2, 4' - トルエンジイソシアネートおよび2, 6' - トルイレンジイソシアネート (TDI)、並びにそれら異性体の任意の混合物、ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネートおよび/またはジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート (MDI)、またはナフチレン - 1, 5 - ジイソシアネート (NDI) を包含する。さらに好適なポリイソシアネートは例えば：

アニリン / ホルムアルデヒド縮合および次いでホスゲン化により得られるトリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートを包含し、これらについては例えば特許文献2 (英国特許874 - 430号公告明細書) および特許文献3 (英国特許848 - 671号公告明細書) に開示されており、特許文献4 (米国特許3 - 454 - 606号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に例示されているm - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートおよびp - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートが挙げられ、特許文献5 (米国特許3 - 277 - 138号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に例示されている過塩素化アリールポリイソシアネートが挙げられ、特許文献6 (米国特許3 - 152 - 162号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に例示されている、並びに特許文献7 (西独特許25 - 04 - 400号明細書)、特許文献8 (西独特許25 - 37 - 685号明細書) および特許文献9 (西独特許25 - 52 - 350号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) で例示されているカルボジイミド基を含有するポリイソシアネートが挙げられ、特許文献10 (米国特許3 - 492 - 301号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に例示されているノルボルナンジイソシアネートが挙げられ、特許文献11 (英国特許994 - 890号明細書)、特許文献12 (ベルギー国特許761 - 626号明細書) および特許文献13 (オランダ国特開7 - 102 - 524号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に開示されているアロファネート基を含有するポリイソシアネート、特許文献14 (米国特許3 - 001 - 9731号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に開示されているイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートが挙げられ、特許文献15 ~ 19 (西独特許10 - 22 - 789号明細書、西独特許12 - 22 - 067号明細書および西独特許1 - 027 - 394号明細書並びに西独特許1 - 929 - 034号明細書および西独特許2 - 004 - 048号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) 例えば特許文献20 (ベルギー国特許752 - 261号明細書) または特許文献21 (米国特許3 - 394 - 164号明細書) および特許文献22 (米国特許3 - 644 - 457号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に開示されているアクリルカウレア基を含有するポリイソシアネート、特許文献23 (西独特許1 - 230 - 778号明細書) (それに関示の内容は参照として本明細書に組み入れられる) に開示されているウレタン基を含有するポリイソシアネート、特許文献24 (米国特許3 - 124 - 605号明細書)、特許文献25 (米国特許3 - 201 - 372

号明細書)および特許文献26(米国特許3-124-605号明細書)並びに特許文献27(ベルギー国特許889-050号明細書)(それに開示の内容は参照として本明細書に組み入れられる)に例示されているビウレット基を含有するポリイソシアネート、特許文献28(米国特許3-654-106号明細書)に例示された短鎖重合反応によって製造したポリイソシアネート、特許文献29(ベルギー国特許965-474号明細書)および特許文献30(ベルギー国特許1-072-956号明細書)(それに開示の内容は参照として本明細書に組み入れられる)および特許文献31(米国特許3-567-763号明細書)および特許文献32(西独特許12-31-688号明細書)(それに開示の内容は参照として本明細書に組み入れられる)に例示されたエステル基を含有するポリイソシアネート、特許文献33(西独特許1-072-385号明細書)(それに開示の内容は参照として本明細書に組み入れられる)による上記イソシアネートとアセタールとの反応混合物、および特許文献34(米国特許3-455-883号明細書)(それに開示の内容は参照として本明細書に組み入れられる)に記載された脂肪酸エステルの重合体を含有するポリイソシアネートを包含する。

10

#### 【0013】

また、工業的イソシアネート製造に生じ、かつイソシアネート基を含有する、要すれば1種以上の上記ポリイソシアネートに溶解された蒸留残渣を使用することも可能である。また、上記ポリイソシアネートの任意の混合物を使用することも可能である。

#### 【0014】

工業的に容易に入手できるポリイソシアネートは好ましく用いられ、例えば2,4-トルイレンジイソシアネートおよび2,6-トルイレンジイソシアネート、並びにそれら異性体(「TDI」)の任意の混合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびポリフェニル/ポリメチレンポリイソシアネート(例えばアニリン/ホルムアルデヒドの縮合および次いでホスゲン化(「粗MDI」)によって製造される)、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレア基またはビウレット基を含有するポリイソシアネート(「即ち変性ポリイソシアネート」)および特に2,4-トルイレンジイソシアネートおよび/または2,6-トルイレンジイソシアネートまたは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから生成したそれらの変性ポリイソシアネートが挙げられる。ナフチレン-1,5-ジイソシアネートおよび上記ポリイソシアネートの混合物も非常に好適である。

20

30

#### 【0015】

しかしながら、本発明によるプロセスで特に好ましくは、少なくとも1つの部分量のポリオール成分b1)、b2.1)、b2.2)、またはそれらの混合物および/または連鎖延長剤および/または架橋剤c)とTDI、MDI、TODI、DIBDI、NDI、DDIグループからの少なくとも1種の芳香族ジイソシアネート、好ましくは4,4'-MDIおよび/または2,4-TDIおよび/または1,5-NDIとの反応によってNCO基含量35重量%、好ましくは10~25重量%を有するウレタン基およびイソシアネート基を含有する重付加生成物を形成することにより製造されるイソシアネート基を含有するプレポリマーを使用することである。

40

#### 【0016】

イソシアネート基を含有するプレポリマーは触媒の存在下において製造してもよい。しかしながら、触媒の不存在下にイソシアネート基含有プレポリマーを製造してもよく、およびPURエラストマーの製造のために反応混合物に後者を導入してもよい。粘度を改善し、かつ高いガスアップテイクを達成するために、非反応性添加剤、低分子量エステル、例えばフタレート、アジペート、さらに環状エステル、環式カーボネートおよび末端ブロック化ポリマーをプレポリマーに添加することもできる。

#### 【0017】

本明細書中で用いられている用語「ポリエーテルエステルポリオール」はエーテル基、

50

エステル基およびOH基を含有する化合物を意味するものと理解されるべきである。本発明によれば、ポリオール成分b)はb1)以下に記載する1種以上のポリエーテルエステルポリオール；b2) b2.1) 1種以上のポリエステルポリオール成分とb2.2)以下に記載する1種以上のポリエーテルポリオール成分との混合物；b3)以下に記載する1種以上のポリエーテルポリオール成分；b4)以下に記載する1種以上のポリエステルポリオール成分；b5) b1)とb2)との混合物；b6) b1)とb3)との混合物；およびb7) b1)とb4)との混合物を包含する。

#### 【0018】

本発明に従ってポリエーテルエステルポリオールb1)として使用されるのに好適なポリエーテルエステルポリオールは数平均分子量800g/mol~6,000g/mol、好ましくは1,200g/mol~4,000g/mol、数平均ヒドロキシル官能価1.7~4、好ましくは1.8~2.7、およびエーテル基のエステル基に対する重量比5:95~48:52、およびより好ましくは8:92~30:70を有する。そのようなポリエーテルエステルポリオールはb1.1)炭素原子12個以下の1種以上のジカルボン酸および/またはそれらの誘導体；b1.2)(i)数平均分子量1,000g/mol~8,000g/molおよびエチレンオキシド含量10~40重量%を有する1種以上のポリエーテルポリオール、および(ii)OH数10~149および平均官能価1.7~4、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量1~50重量%を有する1種以上のエーテルベースのポリマーポリオール、からなる群から選択された1種以上のポリエーテルポリオール成分；b1.3)数平均分子量62~750g/mol、数平均官能価2~8および1モルあたり少なくとも2個の末端OH基を有する1種以上のポリオール；および要すればb1.4)OH数10~149および平均官能価1.7~4、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量1~50重量%を有する1種以上のエステルベースのポリマーポリオールを有する1種以上のポリオールの重縮合生成物を含有するものである。

#### 【0019】

ポリエーテルエステルポリオール成分を調製するための成分b1.1)として使用するのに好適な有機ジカルボン酸は炭素原子12個以下のジカルボン酸を包含する。好ましい有機ジカルボン酸は炭素原子4~6個の脂肪族ジカルボン酸であり、それらは個別にまたは混合物として使用してもよい。スベリン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、マロン酸、フタル酸、ピメリン酸およびセバシン酸が非限定的な例としてはあるが、好適であると記載されている。フマル酸およびスクシン酸はさらに好ましく、およびグルタル酸およびアジピン酸は最も好ましい。それら酸の好適な誘導体は例によると対応する無水物並びに対応する低分子量の炭素数1~4個の一価アルコールとのエステルおよびハーフエステルである。

#### 【0020】

ポリエーテルエステルポリオール基の製造のために成分b1.2)として使用するのに好適な化合物は、(i)好適な開始分子、好ましくは多価アルコールのアルコキシル化、により得られるポリエーテルポリオールb1.2)が挙げられる。これら好適な分子は、少なくとも二官能性であるが、要すれば特定割合の高官能性、特に三官能性の開始分子を含有することもできる。アルコキシル化は通常、2段階で行う。まず、アルコキシル化を塩基性触媒または二重金属シアニド触媒の存在下に、好ましくはプロピレンオキシド、余り好ましくないが1,2-ブチレンオキシド、さらに好ましくないが2,3-ブチレンオキシドで行い、次いでエチレンオキシドを用いてプロポキシル化生成物をエトキシル化する。ポリエーテルポリオール中のエチレンオキシドの割合は10重量%~40重量%、好ましくは15重量%~35重量%、およびより好ましくは18重量%~32重量%を有する。

#### 【0021】

さらに、成分b1.2)の一部または全ては、b1.2)(ii)OH数10~149および平均官能価1.7~4を有するエーテルベースのポリマーポリオールb1.2)を使

用してもよい。これらポリマーポリオールは典型的にはポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量%を有する。

#### 【0022】

本発明のポリエーテルエステルポリオール b 1 ) の調製に成分 b 1 . 3 ) として使用するのに好適な化合物は、数平均官能価 2 ~ 8、および好ましくはジオール、および好ましくは少なくとも 2 つの 1 級 OH 基、および数平均分子量 62 g / mol ~ 750 g / mol、好ましくは 62 g / mol ~ 400 g / mol、より好ましくは 62 g / mol ~ 200 g / mol を有するポリオールである。例として：1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、オクタンジオール - 1, 8、1, 10 - デカンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール；2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールおよび 2 - ブチン - 1, 4 - 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、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、ジヘキシレングリコール、トリヘキシレングリコール、テトラヘキシレングリコール、アルキレングリコール、および特に 1, 2 - エタンジオール、1, 4 - ブタンジオールおよびジエチレングリコールのオリゴマー混合物が挙げられる。

10

#### 【0023】

上記のジオールに加えて、数平均官能価 2 以上 8 以下、好ましくは 2 . 1 ~ 5、およびより好ましくは 3 ~ 4 を有するポリオールを単独かまたはジオールを組合せて使用することも可能である。そのようなポリオールは例えば 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、グリセロール、ソルピタンおよびペンタエリスリトール並びに平均分子量 62 g / mol ~ 750 g / mol、好ましくは 62 g / mol ~ 400 g / mol、および好ましくは 62 g / mol ~ 200 g / mol を有するトリオールおよび / またはテトラオールで反応開始したポリエチレンオキシドポリオール化合物を包含する。

20

#### 【0024】

本発明によれば、ジオールの群の各々のメンバーは単独か別のジオールおよび / またはポリオールと組合せて使用してもよい。たとえそれらが変換されていなくともまたは重縮合平衡にエステル交換反応において達していなくとも、ジオールおよびポリオール、即ち成分 b 1 . 3 ) は、ポリエステルポリオールに次いで付加することも可能である。ポリオールの相対的使用量は、ポリエーテルエステルポリオール、つまり成分 b 1 ) の所定の数平均ヒドロキシ官能価によって制限される。

30

#### 【0025】

成分 b 1 . 4 ) ( ii )、成分 b 2 . 1 ) ( ii ) および成分 b 4 ) ( i ) のためのポリマーポリオールとして使用するのに好適な化合物は、ポリマー変性ポリオール、および特にポリエステルまたはポリエーテルエステルに基づいたグラフトポリマーポリオールが挙げられる。グラフト成分として使用するのに好適なものは、特にスチレンおよび / またはアクリロニトリルに基づいたそれらグラフト成分であり、アクリロニトリル、スチレン、または好ましくはスチレンとアクリロニトリルの混合物の現場重合することによって製造する。スチレンとアクリロニトリルとの好ましい混合物は、例えばスチレンとアクリロニトリルの重量比 90 : 10 ~ 10 : 90、およびより好ましくは 70 : 30 ~ 30 : 70 を有するものである。ポリマーポリオールはポリオール分散体として存在していてよく、それは分散相として、例えばポリウレア ( PHD )、ポリヒドラジド、および結合 t - アミノ基を含有するポリウレタンを含む。典型的には、これらはポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分 1 ~ 50 重量%、好ましくは 1 ~ 45 重量%を有する。

40

#### 【0026】

混合物 b 2 ) は b 2 . 1 ) と b 2 . 2 ) から成る。成分 b 2 . 1 ) は ( i ) 数平均分子量 1, 000 ~ 4, 000 g / mol および官能価 1 . 7 ~ 4 を有する 1 種以上のポリエステルポリオールおよび ( ii ) OH 数 10 ~ 149 および平均官能価 1 . 7 ~ 4、好まし

50

くは 1.8 ~ 3.5 およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量%を有する 1 種以上のエステルベースのポリマーポリオールからなる群から選択された 1 種以上のポリエステルポリオール成分を含有する。成分 b 2.1) (ii) に好適なエステルベースのポリマーポリオールは、上記に示したとおりである。

【0027】

成分 b 2.1) (i) および成分 b 4) (i) に好適なポリエステルポリオールは、例えば炭素原子 2 ~ 12 個を有する有機ジカルボン酸、好ましくは炭素原子 4 ~ 6 個を有する脂肪族ジカルボン酸、および多価アルコール、好ましくは炭素原子 2 ~ 12 個およびより好ましくは炭素原子 2 ~ 6 個のジオールから製造した化合物を包含する。好適なジカルボン酸は、例えばスクシン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸を包含する。この場合ジカルボン酸は単独で、並びに混合物の形状で使用され得る。上記のフリージカルボン酸の代わりに、対応するジカルボン酸誘導体、例えばジカルボン酸モノエステルおよび/または炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルコールのジエステルまたはジカルボン酸無水物は、これらポリエステルポリオールの調製中使用することもできる。スクシン酸、グルタル酸およびアジピン酸のジカルボン酸混合物は好ましくは量比、例えばスクシン酸、グルタル酸およびアジピン酸全体の重量比を 100 として、スクシン酸 20 ~ 35 重量部、グルタル酸 35 ~ 50 重量部、およびアジピン酸 20 ~ 32 重量部において使用される。特に好ましくはアジピン酸を含有するジカルボン酸の混合物を使用することである。二価アルコールおよび多価アルコールの好適な例は、エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオールおよび 1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、メチルプロパンジオール-1,3、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール 1,10-デカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールを包含する。1,2-エタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパンまたは少なくとも 2 つの上記ジオールの混合物を使用するのが好ましい。特に 2 種以上のエタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび 1,6-ヘキサンジオール、グリセロールおよび/またはトリメチロールプロパンの混合物が特に好ましい。さらに使用してもよい化合物は、ラクトン、例えば  $\epsilon$ -カプロラクトンまたはヒドロキシカルボン酸、例えば  $o$ -ヒドロキシカプロン酸およびヒドロキシ酢酸のポリエステルポリオールを包含する。好適なポリエステルポリオールとしては、さらにヒドロキシル基を含有する上記ポリカーボネートであってもよい。

10

20

30

【0028】

これらポリエステルポリオールは好ましくは数平均分子量 1,000 ~ 4,000 g/mol、および官能価 1.7 ~ 4、好ましくは 1.8 ~ 3.5 を有する。

【0029】

b 2.1) 中でポリマーポリオールとして好適なものは、成分 b 1.4) として好適なものとして既に述べたエステルベースのポリマー変性ポリオールである。

【0030】

本発明によれば、b 2) はさらに 1 種以上のポリエーテルポリオール成分 5 ~ 48 重量% b 2.2) を含有する。これらポリエーテルポリオールは (i) 数平均分子量 900 ~ 18,000 g/mol、官能価 1.7 ~ 4、およびエチレンオキシド含量 10 ~ 40 重量%を有するエチレンオキシド基を有する 1 種以上のポリエーテルポリオールおよび (ii) OH 数 10 ~ 149、平均官能価 1.7 ~ 4、およびポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量%を有する 1 種以上のエーテルベースのポリマーポリオールからなる群から選択される。

40

【0031】

本発明の成分 b 3) は、数平均ヒドロキシル官能価 2.02 ~ 2.95 を有する 1 種以上のポリエーテルポリオール成分である。好適なポリエーテルポリオールはヒドロキシル

50

数 10 ~ 115 を有し、二官能性開始剤のプロポキシル化、次いでプロポキシル化生成物のエトキシル化によって製造し、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの重量比 60 : 40 ~ 85 : 15 を示す少なくとも 1 種のポリエーテルジオール b3 . 1 )、および要すれば成分 b3 ) の重量に基づいて 20 重量%以下のスチレン/アクリロニトリルコポリマー、ポリウレアまたはポリヒドラゾカーボンアミドに基づく固形分を含有する少なくとも 1 種のポリエーテルトリオールであって、ポリエーテルポリオールがヒドロキシル数 12 ~ 56 を有し、および三官能性開始剤のプロポキシル化、次いでエトキシル化によって製造し、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの重量比 60 : 40 ~ 85 : 15 を示すもの (b3 . 2) からなる群から選択されるものである。

#### 【0032】

成分 b2 . 2 ) ( i )、成分 b3 . 1 )、および成分 b3 . 2 ) に関して、(成分 b3 . 2 ) が固形分を含有していないとき、使用するのに好適なポリエーテルポリオールは好適な開始分子、好ましくは多価アルコールのアルコキシル化によって得られたものを包含する。開始分子は少なくとも二官能性であるが、要すれば高官能性、特に三官能性の開始分子を部分的に含有してもよい。アルコキシル化は一般的に 2 段階で行う。まず、アルコキシル化を塩基性触媒または二重金属シアニド触媒の存在下に、好ましくはプロピレンオキシド、余り好ましくないが 1, 2 - ブチレンオキシド、さらに好ましくないが 2, 3 - ブチレンオキシドで行い、次いでエチレンオキシドを用いてプロポキシル化生成物をエトキシル化する。ポリエーテルポリオール中のエチレンオキシドの割合は 10 重量% ~ 40 重量%、好ましくは 15 重量% ~ 35 重量%、およびより好ましくは 18 重量% ~ 32 重量%を有する。

#### 【0033】

成分 b2 . 2 ) において特に成分 b2 . 2 ) ( ii ) として用いられ、エーテルベースのポリマーポリオールおよび成分 b3 . 2 ) として固形物を含むポリエーテルトリオールは好ましくはポリマー変性ポリオール、および特にポリエーテルに基づいたグラフトポリマーポリオールである。好適なグラフト成分は、特にスチレンおよび/またはアクリロニトリルをベースにしたものであり、アクリロニトリル、スチレン、または好ましくはスチレンとアクリロニトリルの混合物の現場重合によって製造される。

#### 【0034】

好ましくは、スチレンとアクリロニトリルの混合物は、例えばスチレンおよびアクリロニトリルの重量比の 90 : 10 ~ 10 : 90、およびより好ましくは 70 : 30 ~ 30 : 70 で存在する混合物を包含する。ポリマーポリオールはポリオール分散体として存在してよく、その分散体は分散相として、例えば結合 t - アミノ基を含むポリウレア (PHD)、ポリヒドラジド、およびポリウレタンでポリオール分散体存在する。これらポリマー変性ポリオールは通常、ポリマーポリオール全体の重量に基づいて固形分含量 1 ~ 50 重量%、および 1 ~ 45 重量%を有する。

#### 【0035】

連鎖延長剤および/または架橋剤は本発明による成分 c ) として使用される。

#### 【0036】

そのような連鎖伸張剤/架橋剤は機械的特性、特に成形部品の硬度を改質するために用いられる。1 級 OH 基および数平均分子量 750 g/mol 以下、好ましくは 62 g/mol ~ 400 g/mol、およびより好ましくは 62 g/mol ~ 200 g/mol を有するジオールが好ましくは成分 c ) として使用される。例えば以下の化合物; 1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンテンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプテンジオール、オクタンジオール - 1, 8、1, 10 - デカンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールおよび 2 - ブチン - 1, 4 - 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、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、ジヘキシ

10

20

30

40

50

レングリコール、トリヘキシレングリコール、テトラヘキシレングリコール、アルキレングリコールのオリゴマー混合物、および特に 1, 2 - エタンジオール、1, 4 - ブタンジオールおよびジエチレングリコールの混合物が挙げられる。

#### 【0037】

上記のジオールに加えて、数平均官能価 2 以上 8 以下、好ましくは 2, 1 ~ 5、特に好ましくは 3 ~ 4 を有するポリオールはまた、例えば 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、トリエタノールアミングリセロール、ソルビタンおよびペンタエリスリトール、並びにトリオールまたはテトラオールから出発して平均分子量 750 以下  $\text{g/mol}$ 、好ましくは 62  $\text{g/mol}$  ~ 400  $\text{g/mol}$ 、およびより好ましくは 62  $\text{g/mol}$  ~ 200  $\text{g/mol}$  を有するポリエチレンオキシドポリオールと共に使用され得る。

10

#### 【0038】

各ジオールのグループの各メンバーは、単独または他のジオールおよびポリオールとを組合せて使用され得る。

#### 【0039】

架橋剤は上記ポリオールに加えて、化合物、例えばトリオール、テトラオール、オリゴマーポリアルキレンポリオール、および官能価 2 ~ 8、好ましくは 2 ~ 4 を有し、通常分子量 750  $\text{g/mol}$  以下、好ましくは 62 ~ 400  $\text{g/mol}$  およびより好ましくは 62 ~ 200  $\text{g/mol}$  を有する芳香族アミンおよび脂肪族アミンおよびジアミンを包含する。

#### 【0040】

成分 c) は好ましくは成分 b) と c) との組合せに基づいて 5 ~ 25 重量% で存在する。

20

#### 【0041】

発泡剤成分 d) は成分 d 1)、成分 d 2) および成分 d 3) の混合物を含有する。成分 d 1) は窒素、空気および/または二酸化炭素からなる群から選択された少なくとも 1 種の発泡剤である。この場合において、もし、発泡剤成分 d 1) として使用されるガスが大気圧以上で成分 a) および/または b) へ添加されるならば有利である。これらのガスを絶対圧力 1 ~ 11 bar で成分 a) および/または b) へ添加することは好ましい。

#### 【0042】

発泡剤成分 d 2) として使用されるのに好適な化合物は、例えば発熱重付加反応の影響下で蒸発し、好ましくは常圧で沸点 - 30 ° ~ 75 ° を有する物理的発泡剤を包含する。成分 d 2) に好適なその他の発泡剤は、化学的発泡剤、例えば水およびカルバメート (carbamates) を包含する。以下の化合物は、例示であり、限定的ではないが：アセトン、酢酸エチル、ハロゲン置換アルカン、ペルハロゲン化アルカン、例えば R 134a、R 141b、R 365mfc、R 245fa、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘブタンまたはジエチルエーテルである。発泡作用はまた、ガス、例えば窒素および/または二酸化炭素のようなガスを放出して室温以上の温度で分解する化合物を添加することによっても得られ、アゾ化合物、例えばアゾジカルボンアミド (ammonium bicarbonate) またはアゾイソブチロニトリル、または塩、例えばアンモニウムビカルボネート、アンモニウムカルバメートまたは有機カルボン酸のアンモニウム塩、例えばマロン酸、ホウ酸、ギ酸または酢酸のモノアンモニウム塩の添加によっても行い得る。

30

40

#### 【0043】

さらに発泡剤の例並びに発泡剤の使用の詳細は、非特許文献 2 (R. Vieweg, A. Hoechtlen (Eds.): "Kunststoff-Handbuch", Vol. VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第 3 巻、1993 年、115 ~ 118 頁、710 ~ 715 頁) に記載されている。

#### 【0044】

発泡剤として好適に使用され得る成分 d 3) は、例えば好ましくは沸点 - 30 ° ~ + 75 ° である発泡性ガスまたは発泡性液体を有する中空微小球および熱可塑性変形可能スキン (例えば特許文献 35 (米国特許 5 - 260 - 343 号明細書中の AKZONOBEL で製造および販売されているもの：この記載をここに挿入) に記載されているもの) を

50



包含する。

【 0 0 4 5 】

必要に応じて、1種以上の乳化剤、即ち成分 e ) も、特に発泡剤の成分 d 2 ) が水を含有する時に、好ましく添加され得る。

【 0 0 4 6 】

成分 e ) として使用するのに好適なものは、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性 ( 中性 ) 乳化剤である。

【 0 0 4 7 】

成形部品の製造について、要すればさらに成分 f ) として添加剤および / または助剤物質が使用され得る。制限することが目的ではないが、以下の例 : 界面活性添加剤、例えば  
10 フォーム安定剤、セル調整剤、難燃剤、成核剤、酸化防止剤、安定剤、潤滑剤、金型離型剤、充填剤、染料、分散助剤および顔料が挙げられる。反応抑制剤、難燃剤、帯電防止剤、老化および風化に対抗する安定剤、可塑剤、粘度調整剤、静真菌性作用および静菌性作用を有する材料も使用され得る。

【 0 0 4 8 】

本発明によって使用され得る成分 g ) は 1 種以上の既知のポリウレタン触媒を含有する。

好適な既知触媒は、例えばアミン触媒、具体的には三級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N , N , N ' , N ' - テトラメチル - エチレンジアミン、ペンタメチルジエチレン - トリアミンおよびより  
20 高級同族体、1 , 4 - ジアザ - ビシクロ - [ 2 . 2 . 2 ] - オクタン、N - メチル - N ' - ジメチルアミノエチル - ピペラジン、ビス - ( ジメチルアミノアルキル ) - ピペラジン、N , N - ジメチルベンジルアミン、N , N - ジエチルシクロヘキシルアミン、N , N - ジエチルベンジルアミン、ビス - ( N , N - ジエチルアミノエチル ) アジペート、N , N , N ' , N ' - テトラメチル - 1 , 3 - ブタンジアミン、N , N - ジメチル - - フェニルエチルアミン、ビス - ( ジメチルアミノプロピル ) - ウレア、ビス - ( ジメチルアミノプロピル ) - アミン、1 , 2 - ジメチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、ジアザ  
30 ビシクロウンデセン、単環式および二環式アミジン、ビス - ( ジアルキルアミノ ) - アルキルエーテル、例えばビス - ( ジメチルアミノエチル ) エーテル、並びにアミド基 ( 好ましくはホルムアミド基 ) を含有する三級アミンを包含する。その他の好適な触媒は第 2 級  
30 アミンのマンニッヒ ( Mannich ) 塩基、例えばジメチルアミン、およびアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒド、またはケトン、例えば整頓、メチルエチルケトンまたはシクロヘキサノン、およびフェノール類、例えばフェノール、N - ノニルフェノールまたはビスフェノール A を包含する。三級アミンは、触媒として使用され得るイソシアネート基に対してツウェレウィチノフ ( Zerewittinoff ) 活性な水素原子、例えばトリエタノールアミン、トリーソプロパノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N , N - ジメチルエタノールアミン、およびアルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシドおよび / またはエチレンオキシド、並びに第 2 級アミンおよび / または  
40 三級アミンとの反応生成物を含有する。触媒として好適に使用されるものはまた、カーボンシリコン結合を有するシラ - アミン、例えば 2 , 2 , 4 - トリメチル - 2 - シラモルホリンおよび 1 , 3 - ジエチルアミノエチルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。さらに窒素 - 含有塩基、例えばテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、およびヘキサヒドロトリアジンも使用され得る。N C O 基とツウェレウィチノフ活性水素原子の反応はまた、ラクタムおよびアザラクタムによって大きく促進され得る。本発明によれば、錫、チタン、ビスマスの有機金属化合物、および特に有機錫化合物はまた、付加的な触媒として共に使用され得る。好適な有機錫化合物は、硫黄含有化合物、例えばジ n オクチル錫メルカプチドに加えて、好ましくはカルボン酸の錫 ( II ) 塩、例えば錫 ( II ) アセテート、  
50 錫 ( II ) オクトエート、錫 ( II ) エチルヘキソエート、錫 ( II ) ラウレートおよび錫 ( IV ) 化合物、例えばジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエートまたはジオクチル錫ジアセテートが挙

げられる。

【 0 0 4 9 】

本発明の成形部品は、金型中で成分 a ) ~ f ) からいわゆる核焼け ( core burning ) を伴わずに寸法的に正確に製造することができる。

【 0 0 5 0 】

これら成形部品は好ましくは特に軽い靴の靴底、特に好適には風呂用のスリッパ、ビーチサンダルおよびハウスシューズの靴底として使用される。それらはまた、靴のプレートおよび / または靴部品として使用され得る。

【 0 0 5 1 】

【 特 許 文 献 1 】 欧州特開 1 - 2 2 5 - 1 9 9 号明細書

10

【 特 許 文 献 2 】 英国特許 8 7 4 - 4 3 0 号公告明細書

【 特 許 文 献 3 】 英国特許 8 4 8 - 6 7 1 号公告明細書

【 特 許 文 献 4 】 米国特許 3 - 4 5 4 - 6 0 6 号明細書

【 特 許 文 献 5 】 米国特許 3 - 2 7 7 - 1 3 8 号明細書

【 特 許 文 献 6 】 米国特許 3 - 1 5 2 - 1 6 2 号明細書

【 特 許 文 献 7 】 西独特許 2 5 - 0 4 - 4 0 0 号明細書

【 特 許 文 献 8 】 西独特許 2 5 - 3 7 - 6 8 5 号明細書

【 特 許 文 献 9 】 西独特許 2 5 - 5 2 - 3 5 0 号明細書

【 特 許 文 献 1 0 】 米国特許 3 - 4 9 2 - 3 0 1 号明細書

【 特 許 文 献 1 1 】 英国特許 9 9 4 - 8 9 0 号明細書

20

【 特 許 文 献 1 2 】 ベルギー国特許 7 6 1 - 6 2 6 号明細書

【 特 許 文 献 1 3 】 オランダ国特開 7 - 1 0 2 - 5 2 4 号明細書

【 特 許 文 献 1 4 】 米国特許 3 - 0 0 1 - 9 7 3 1 号明細書

【 特 許 文 献 1 5 】 西独特許 1 0 - 2 2 - 7 8 9 号明細書

【 特 許 文 献 1 6 】 西独特許 1 2 - 2 2 - 0 6 7 号明細書

【 特 許 文 献 1 7 】 西独特許 1 - 0 2 7 - 3 9 4 号明細書

【 特 許 文 献 1 8 】 西独特許 1 - 9 2 9 - 0 3 4 号明細書

【 特 許 文 献 1 9 】 西独特許 2 - 0 0 4 - 0 4 8 号明細書

【 特 許 文 献 2 0 】 ベルギー国特許 7 5 2 - 2 6 1 号明細書

【 特 許 文 献 2 1 】 米国特許 3 - 3 9 4 - 1 6 4 号明細書

30

【 特 許 文 献 2 2 】 米国特許 3 - 6 4 4 - 4 5 7 号明細書

【 特 許 文 献 2 3 】 西独特許 1 - 2 3 0 - 7 7 8 号明細書

【 特 許 文 献 2 4 】 米国特許 3 - 1 2 4 - 6 0 5 号明細書

【 特 許 文 献 2 5 】 米国特許 3 - 2 0 1 - 3 7 2 号明細書

【 特 許 文 献 2 6 】 米国特許 3 - 1 2 4 - 6 0 5 号明細書

【 特 許 文 献 2 7 】 ベルギー国特許 8 8 9 - 0 5 0 号明細書

【 特 許 文 献 2 8 】 米国特許 3 - 6 5 4 - 1 0 6 号明細書

【 特 許 文 献 2 9 】 ベルギー国特許 9 6 5 - 4 7 4 号明細書

【 特 許 文 献 3 0 】 ベルギー国特許 1 - 0 7 2 - 9 5 6 号明細書

【 特 許 文 献 3 1 】 米国特許 3 - 5 6 7 - 7 6 3 号明細書

40

【 特 許 文 献 3 2 】 西独特許 1 2 - 3 1 - 6 8 8 号明細書

【 特 許 文 献 3 3 】 西独特許 1 - 0 7 2 - 3 8 5 号明細書

【 特 許 文 献 3 4 】 米国特許 3 - 4 5 5 - 8 8 3 号明細書

【 非 特 許 文 献 1 】 W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 7 5 ~ 1 3 6 頁

【 非 特 許 文 献 2 】 R. Vieweg, A. Hoechtlen (Eds.) : “ Kunststoff-Handbuch ” , Vol. VII , Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第 3 巻、 1 9 9 3 年、 1 1 5 ~ 1 1 8 頁、 7 1 0 ~ 7 1 5 頁

【 0 0 5 2 】

本発明を以下の実施例を用いてより詳細に説明する。

50

## 【 0 0 5 3 】

本発明は以下の実施例を用いてより詳細に説明する。上記説明に記載された本発明はこれら実施例によってその精神および範囲のいずれも限定されるものではない。当業者は以下の方法の条件の種々の変化が用いられることを容易に理解する。別に指示がない限り、すべての温度は摂氏であり、すべてのパーセントは重量パーセントである。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 5 4 】

実施例はDesma社のスクリータイプキャストマシン (screw-type casting machines) で行った。これについて2成分または3成分測定方法のいずれかを採用した。2成分の測定方法は実施例9で用いられ、3成分測定は実施例1 - 8で用いられた。

10

## 【 0 0 5 5 】

実施例9でを用いた2成分測定方法において、成分Aはポリオール混合物を含有し、成分Bはイソシアネート成分を含有した。

## 【 0 0 5 6 】

実施例1 - 8を用いた3成分測定方法において、成分Aはポリオール混合物を含有し、成分Bはイソシアネート成分を含有し、成分Cは成分Aと中空微小球からなるバッチを含有した。

## 【 0 0 5 7 】

製造温度は原料基材に合わせた。ポリエステル基材：40 ~ 45 ; ポリエーテル基材：30 ~ 35 であった。成形温度は53 ~ 60 に維持した。

20

## 【 0 0 5 8 】

二酸化炭素をDesma社製ガスデバイスを用いてポリオール成分およびポリオール成分とイソシアネート成分に加えた。

## 【 0 0 5 9 】

以下の原料をこれら実施例において用いた：

ポリイソシアネート1： Bayer MaterialScience AG社製Desmodur (登録商標) P F

ポリイソシアネート2： Bayer MaterialScience AG社製Desmodur (登録商標) V P

P U 0 9 2 6

ポリオール1： E G - B D - (ポリプロピレン / エチレンオキシド) アジペート、O H数55 (ポリエーテルエステルポリオール)

30

ポリオール2： E G - B D - ポリアジペート、O H数55 (ポリエステルポリオール)

ポリオール3： P O - E O (80 / 20) ポリオール、O H数28 (末端E O)、分子量4,000

ポリオール4： P O - E O (85 / 15) ポリオール、T M P - 開始、O H数および分子量6,000 (ポリエーテルポリオール)

乳化剤1： O H数80および分子量450のジフェニルポリグリコールエーテルであるBayer MaterialScience AG社製の乳化剤

乳化剤2： ジイソブチルフタレートであるBayer MaterialScience AG社製の可塑剤

乳化剤3： Bayer MaterialScience AG社製Adimoll D O

40

安定剤1： Bayer MaterialScience AG社製O S 2 2

安定剤2： Air Products社製D C 1 9 0

触媒1： Air Products社製Dabco (登録商標) 1 0 2 7

触媒2： Air Products社製Dabco (登録商標) B L - 1 1

触媒3： Crompton社製U L 1

E G中のDabco (登録商標)： エチレングリコール (触媒) 20重量%に溶解したDabco (登録商標) 80重量%

Tela： トリエタノールアミン (架橋剤)

エタンジオール： 連鎖延長剤

## 【 0 0 6 0 】

50

【表 1】

ポリエステルベースの例：

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリオール 1	重量部	-	-	-	-	74.456
ポリオール 2	重量部	65.504	65.504	65.504	74.546	-
ポリオール 3	重量部	9.042	9.042	9.042	-	-
エタンジオール	重量部	13.111	13.111	13.111	13.111	13.111
Tela	重量部	0.407	0.407	0.407	0.407	0.407
EG 中の Dabco <sup>®</sup>	重量部	0.678	0.678	0.678	0.678	0.678
触媒 2	重量部	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
触媒 3	重量部	0.452	0.452	0.452	0.452	0.452
乳化剤 3	重量部	4.973	4.973	4.973	4.973	4.973
水	重量部	0.452	0.452	0.452	0.452	0.452
安定剤 1	重量部	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
乳化剤 2	重量部	0.823	0.823	0.823	0.823	0.823
乳化剤 1	重量部	0.353	0.353	0.353	0.454	0.353
Expancel DUX 053	重量部	3.165	3.165	3.165	3.165	3.165
溶解 CO <sub>2</sub>	重量%	0.9	0.75	0.6	0.75	0.75
ポリイソシアネート 2	重量部	124	124	124	126	126
フリーライズフォーム (free risen foam) の密度	kg/m <sup>3</sup>	143	157	167	176	142
成形部品の 平均密度	kg/m <sup>3</sup>	260	280	300	320	250

10

20

30

【 0 0 6 1 】

【表 2】

ポリエーテルベースの実施例：

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポリオール 3	重量部	37.91	37.91	37.91	76.63
ポリオール 4	重量部	40.00	40.00	40.00	5.00
エタンジオール	重量部	10.00	10.00	10.00	10.00
EG 中の Dabco <sup>®</sup>	重量部	0.33	0.33	0.33	0.33
乳化剤 3	重量部	5.500	5.500	5.500	5.50
触媒 3	重量部	0.02	0.02	0.02	0.02
触媒 2	重量部	0.10	0.10	0.10	0.02
Tela	重量部	0.00	0.00	0.00	0.0
安定剤 2	重量部	0.40	0.40	0.40	0.4
Expancel DUX 053	重量部	3.500	3.500	3.500	0.0
水	重量%	0.35	0.35	0.35	0.35
溶解 CO <sub>2</sub>	重量%	0.90	0.75	0.60	0.75
ポリイソシアネート <sup>®</sup> 1	重量部	74	74	74	74
フリーライズフォーム (free risen foam) の密度	kg/m <sup>3</sup>	159	170	183	225
成形部品の 平均密度	kg/m <sup>3</sup>	290	310	330	435

10

20

30

## 【0062】

上記実施例、即ち実施例 1 - 8 は全ての場合、成形部品の上部（厚さ約 0.2 mm のスキン）より成形品の下部において、より厚いスキンの形成（> 0.5 mm）とより厚くかつより高い圧縮ゾーンが存在することを観測した。比較例 9 において、生成物は成形部品の下部並びに上部に厚さわずか 0.2 mm のスキンを有した。

## 【0063】

本発明を例示目的のために前述のように詳細に記載したが、前記のような詳細は単にその目的のためであって、請求の範囲によって限定されうることを出いて、発明の精神および範囲から逸脱することなく、当業者によって変更を行うことができるものと理解される。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 エアハルト・ミヒェルス

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

(72)発明者 クラウス・ブレヒト

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 9 9 ブルシャイト、カール - ラウターバッハ - シュトラッセ 1 2 番

(72)発明者 ウヴェ・プフォイファー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 7 レーフェルクーゼン、カール - フォン - オシーツキー - シュトラッセ 2 4 番

F ターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA04 CB03 CC03 DA01 DB07 DC02 DF01 DF02  
DF14 DG03 DG04 DH00 DH02 HA01 HA06 HA07 HC11 HC12  
HC13 HC27 HC63 HC64 HC71 HC73 KA01 KE02 NA02 NA03  
NA06 QA01 QA02 QA05 QB15 QC02 QD03 RA03