

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3889435号
(P3889435)

(45) 発行日 平成19年3月7日(2007.3.7)

(24) 登録日 平成18年12月8日(2006.12.8)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 18/76 (2006.01)	CO8G 18/76 Z
CO8G 18/66 (2006.01)	CO8G 18/66 D

請求項の数 11 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-188033 (P2006-188033)	(73) 特許権者	500030150
(22) 出願日	平成18年7月7日(2006.7.7)		ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
(62) 分割の表示	特願平9-521648の分割		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・ウエイ500
原出願日	平成8年11月14日(1996.11.14)	(74) 代理人	100089705
(65) 公開番号	特開2006-316281 (P2006-316281A)		弁理士 社本 一夫
(43) 公開日	平成18年11月24日(2006.11.24)	(74) 代理人	100071124
審査請求日	平成18年7月14日(2006.7.14)		弁理士 今井 庄亮
(31) 優先権主張番号	95203405.6	(74) 代理人	100076691
(32) 優先日	平成7年12月8日(1995.12.8)		弁理士 増井 忠武
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100075236
			弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンエラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

20 での貯蔵弾性率 (E') と120 での貯蔵弾性率 (E') との比が0.75~1.5であり、損失弾性率 (E'') と貯蔵弾性率 (E') との比である tan δ が100 にて0.1以下であり、そして tan δ の最大値が0.8以上であるポリウレタンエラストマー (ここで、貯蔵弾性率および損失弾性率はISO/DIS6721-5に従って動的機械的熱分析により測定される) であって、

ここで、該エラストマーは、ポリイソシアネート組成物、ポリオール組成物、連鎖延長剤、水および必要に応じて架橋剤を含んでなる反応混合物から製造され、ここで、該ポリイソシアネート組成物は少なくとも85重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはその変性体を含むし、該ポリオール組成物はオキシエチレン残基を含む少なくとも1種のポリオキシアルキレンポリオールを含み、2~4の平均公称ヒドロキシル官能価、500~7000の平均ヒドロキシル当量、および50~85重量%の平均オキシエチレン含量を有し、該連鎖延長剤は最大250までの平均ヒドロキシル当量を有する、上記エラストマー。

【請求項2】

ポリイソシアネートが少なくとも90重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む、請求項1記載のエラストマー。

【請求項3】

ポリイソシアネートが少なくとも95重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネ

ートを含有する、請求項 2 記載のエラストマー。

【請求項 4】

20 での貯蔵弾性率 (E') と 120 での貯蔵弾性率 (E') との比が 0.8 ~ 1.2 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエラストマー。

【請求項 5】

20 での貯蔵弾性率 (E') と 120 での貯蔵弾性率 (E') との比が 0.85 ~ 1.1 である、請求項 4 記載のエラストマー。

【請求項 6】

100 での $\tan \delta$ が 0.05 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のエラストマー。

10

【請求項 7】

100 での $\tan \delta$ が 0.03 以下である、請求項 6 記載のエラストマー。

【請求項 8】

$\tan \delta$ の最大値が 1.0 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のエラストマー。

【請求項 9】

0 未満の温度にて $\tan \delta$ の最大値を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のエラストマー。

【請求項 10】

-10 未満の温度にて $\tan \delta$ の最大値を有する、請求項 9 記載のエラストマー。

【請求項 11】

水の量が、イソシアネート反応性化合物の総重量を基準として 2 重量 % 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のエラストマー。

20

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

ポリウレタンエラストマー

本発明は、新規のポリウレタンエラストマーおよびそれらの製造法に関する。

【0002】

ポリウレタンエラストマーは、ジイソシアネート〔例えば、トルエンジイソシアネート (TDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート (NDI)、または 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4,4'-MDI)〕を、高分子量のポリオール（例えば、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール）および低分子量のポリオールもしくはポリアミン（例えば、エチレングリコールやブタンジオール）と反応させることによって製造される。

30

【0003】

主として使用されている高分子量のポリエーテルポリオールは、ポリテトラヒドロフランやポリプロピレンオキシドである。

【0004】

少量のエチレンオキシド (EO) 基を含有するポリエーテルポリオールからの弾性ポリウレタンの製造も知られている（例えば、EP-A-13487を参照）。

40

【0005】

軟質ポリウレタンフォームを製造するのに、高い EO 含量のポリエーテルポリオールと 4,4'-MDI とを多量に含んだ配合物が使用されている（例えば、EP-A-547764, EP-A-547765, および EP-A-549120を参照）。

【0006】

しかしながら、公知のイソシアネートベースのエラストマーはいずれも、広い温度範囲にわたって満足できる動的弾性率挙動を示さない。

【0007】

現在、広い温度範囲にわたって準完全な (quasi-perfect) 弾性挙動を示す新規種類のポリウレタンエラストマーが見いだされた。

50

【0008】

したがって本発明は、20 での貯蔵弾性率 (E') と120 での貯蔵弾性率 (E') との比が0.75~1.5 という値を有し、そして100 にて0.1以下の $\tan \delta$ 、および0.8以上の $\tan \delta$ 最大値を有するようなポリイソシアネートベースのエラストマーに関する〔 $\tan \delta$ は、損失弾性率 (E'') と貯蔵弾性率 (E') との比である〕。

【0009】

$\tan \delta$ の最大値は1.0以上であるのが好ましい。

【0010】

20 での貯蔵弾性率 (E') と120 での貯蔵弾性率 (E') との比は0.8~1.2であるのが好ましく、0.85~1.1であるのが最も好ましい。

10

【0011】

$\tan \delta$ は、100 において0.05以下であるのが好ましく、100 において0.03以下であるのが最も好ましい。

【0012】

$\tan \delta$ の主要な最大値 (prime maximum) は0 以下の温度で生じるのが好ましく、-10 以下の温度で生じるのが最も好ましい。

【0013】

貯蔵弾性率と損失弾性率は、動的機械的熱分析 (ISO/DIS 6721-5 にしたがって測定) によって測定される。

【0014】

これらの新規ポリウレタンエラストマーは、高いオキシエチレン含量を有するポリオールまたは高いオキシエチレン含量を有する高濃度のポリオールとポリエステルポリオールとを含有するポリオールブレンド、実質的に純粋な4,4'-MDIまたはその誘導体、低分子量の連鎖延長剤、および必要に応じて架橋剤を含んだ配合物から製造することができる。

20

【0015】

したがって本発明によれば、ポリイソシアネート成分、ポリオール組成物、連鎖延長剤、および必要に応じて架橋剤を含んだ反応混合物からポリウレタンエラストマーを製造する方法も提供される。本製造法においては、ポリイソシアネート成分が少なくとも85重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはその変性体を含有し、ポリオール組成物がオキシエチレン残基を含有する少なくとも1種のポリオキシアルキレンポリオールを含んでいて、このとき前記ポリオール組成物が、2~4の平均公称ヒドロキシル官能価、500~7000の平均ヒドロキシル当量、および50~85重量%の平均オキシエチレン含量を有し、そして連鎖延長剤が最大250までの平均ヒドロキシル当量を有する。

30

【0016】

本発明において使用されるポリイソシアネート成分は、いかなる芳香族もしくは脂肪族ポリイソシアネートであってもよく、例えば、TDI、NDI、高純度の4,4'-ジフェニルメタ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と1種以上の他の有機ポリイソシアネート〔特に、2,4'-異性体等の他のジフェニルメタンジイソシアネート異性体 (必要に応じて2,2'-異性体と組み合わせる)〕との混合物などがある。ポリイソシアネート成分はさらに、少なくとも85重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含有するポリイソシアネート組成物から誘導されるMDI変性体であってもよい。MDI変性体は当業界によく知られており、本発明にしたがって使用する上では特に、ウレトニイミン基および/またはカルボジイミド基を前記ポリイソシアネート組成物中に導入することによって、および/または1種以上のポリオールと反応させることによって得られる液状物質がある。

40

【0017】

ポリイソシアネート成分として好ましいのは、少なくとも90重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含有するポリイソシアネート組成物である。少なくとも95重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含有するポリイソシアネート組

50

成物が最も好ましい。

【0018】

ポリオール組成物は、1種以上のポリエーテルポリオールからなっていてよく、必要に応じて他のポリオール（例えばポリエステルポリオール）をブレンドする。

【0019】

ポリオール組成物は、必要とされる官能価、当量、およびオキシエチレン含量を有する単一のポリオキシアルキレンポリオール〔ポリ（オキシエチレン - オキシプロピレン）ポリオールであるのが好ましい〕で含んでよい。このようなポリオールは当業界によく知られており、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを開始物質（例えば、水、ポリオール、ヒドロキシルアミン、ポリアミン、および2～4個の活性水素原子を有する類似物質）と同時的および/または逐次的（いかなる順序でもよい）に反応させることにより従来法によって得ることができる。

10

【0020】

これとは別に、ポリオール組成物は、全体としての組成物が、必要な平均官能価、当量、およびオキシエチレン含量を有するように、2種以上のポリオキシアルキレンポリオールの混合物を含んでいてもよい。このような混合物中に存在するポリオキシアルキレンポリオールは、ポリ（オキシエチレン - オキシプロピレン）ポリオールであるのが好ましいが、1種以上のポリオキシエチレンポリオールおよび/またはポリオキシプロピレンポリオールが存在していてもよい。

【0021】

好ましいポリエーテルポリオール組成物は、
(a) オキシエチレン残基を含有する少なくとも1種のポリオキシアルキレンポリオールを含んだ75～100重量%の第1のポリオール成分、このとき前記ポリオール成分は、2～4の平均公称ヒドロキシル官能価、1000～5000の平均ヒドロキシル当量、および60～85重量%の平均オキシエチレン含量を有する；ならびに
(b) 25～75重量%の他のポリオール成分；
を含む。

20

【0022】

ポリオール成分(b)は2～4の平均官能価および1000～3000の平均当量を有するのが適切であり、例えば、60重量%以下もしくは85重量%以上のオキシエチレン残基を含有するポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、またはポリ（オキシエチレン - オキシプロピレン）ポリオールである。

30

【0023】

本明細書では、“平均公称ヒドロキシル官能価”とは、ポリオール組成物中に存在するポリオキシアルキレンポリオールの平均官能価が、それらの製造において使用される開始物質の平均官能価（1分子当たりの活性水素の数）と同一であるという仮定のもとに、ポリオール組成物の平均官能価（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、末端不飽和が幾らか存在するのでやや低いことが多い）。

【0024】

ポリオール組成物の平均公称ヒドロキシル官能価は2～3であるのが好ましい。

40

【0025】

必要であれば、ポリオキシアルキレンポリオール（あるいは、混合物が使用される場合は1種以上のポリオキシアルキレンポリオール）は、分散ポリマー粒子を含有してもよい。このようなポリマー変性ポリオールは従来技術において十分に説明されており、ポリオキシアルキレンポリオール中にて1種以上のビニルモノマー（例えば、アクリロニトリルやスチレン）をその場重合させることによって、あるいはポリオキシアルキレン中にてポリイソシアネートとアミノもしくはヒドロキシ官能性化合物（例えばトリエタノールアミン）とをその場反応させることによって得られる物質が含まれる。

【0026】

50

ポリエステルポリオールもポリオール (b) として適切である。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、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレート、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、およびペンタエリトリトール〕、ポリエーテルポリオール、また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)また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、アジピン酸もしくはこれらのジメチルエステル、セバシン酸、無水フタル酸、無水テトラクロロフタル酸、テレフタル酸ジメチル、またはこれらの混合物)とのヒドロキシル末端反応生成物がある。

10

【0027】

好ましいポリエステルは、750~4000(特に750~2500)の数平均分子量および2~3の平均公称官能価を有する。

【0028】

適切な連鎖延長剤としては、低分子量のジオール、アミノアルコール、またはジアミン(例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、エタノールアミン、またはジエチルトリエンジアミン)がある。

【0029】

20

3以上の平均官能価を有する低分子量のイソシアネート反応性化合物(例えばグリセロール、ペンタエリトリトール、またはトリエタノールアミン)を架橋剤として加えることができる。

【0030】

少量の水(最も好ましくは、イソシアネート反応性物質の総重量を基準として2重量%以下)を配合物に加えるのが好ましい。ポリオール組成物、水、および他のイソシアネート反応性化学種(例えば、連鎖延長剤と任意の架橋剤)を考慮した上での反応系のイソシアネートインデックスは、低くて85または高くして120であってよい。イソシアネートインデックスは90~110であるのが好ましい。最も好ましいイソシアネートインデックスは95~105である。

30

【0031】

エラストマーを形成する反応混合物は、このような反応混合物に対して通常使用される添加剤の1種以上を含有してもよい。このような添加剤としては、触媒(例えば、第三アミンや錫化合物)、界面活性剤と気泡安定剤(例えば、シロキサン-オキシアルキレンコポリマー)、難燃剤、有機・無機充填剤、顔料、および内部離型剤などがある。

【0032】

本発明はさらに、

(a) 少なくとも85重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはその変性体を含むポリイソシアネート成分;

(b) オキシエチレン基を含む少なくとも1種のポリオキシアルキレンポリオールを含んだポリオール組成物、このとき前記ポリオール組成物は、2~4の平均公称ヒドロキシル官能価、500~7000の平均ヒドロキシル当量、および50~85重量%の平均オキシエチレン含量を有する;

40

(c) 最大250までの平均ヒドロキシル当量を有する連鎖延長剤;

そして必要に応じて

(d) 水;

(e) 架橋剤;および

(f) エラストマー配合物に通常使用される1種以上の添加剤;

を含む反応系を提供する。

【0033】

50

上記の反応系は、ポリウレタンエラストマーを製造するのに使用される。

【0034】

本発明の方法を実施する際には、エラストマーの製造において従来使用される混合装置を使用して、公知のワンショット法、セミプレポリマー法、または完全プレポリマー法を適用することができる。

【0035】

本発明によるエラストマーは、優れたエネルギー吸収特性や耐疲労性が要求されたり、また広い温度範囲にわたって優れた弾性挙動が求められる（例えば、自動車工業や履き物工業において）ような用途に使用するのに特に適している。

【0036】

以下に実施例を挙げて本発明を例示するが、部、パーセント、および比はいずれも重量基準である。

【0037】

実施例中に識別明記されていない反応成分を識別するために、材料についての用語解説を以下に記す。

【0038】

用語解説

- ・ポリイソシアネート I：高純度の 4,4'-MDI (Suprasec MPR；インペリアル・ケミカル・インダストリーズ PLC から市販；Suprasec は ICI PLC の商標)
- ・ポリイソシアネート II：ウレトンイミン変性 MDI (Suprasec 2020；インペリアル・ケミカル・インダストリーズ PLC から市販)
- ・ポリイソシアネート III：MDI ベースのプレポリマー (Suprasec 2433；インペリアル・ケミカル・インダストリーズ PLC から市販)
- ・ポリイソシアネート IV：ポリイソシアネート I とポリオール B とを反応させることにより得られるイソシアネートプレポリマー (NCO 含量 = 8.66%)
- ・ポリオール A：70% のランダム EO 基、42mg KOH/g の OH 価、および約 45% の一級 OH 基を有する EO/POTRIオール
- ・ポリオール B：75% のランダム EO 基と 27mg KOH/g の OH 価を有する EO/POジオール
- ・ポリオール C：EO/POジオール (22% の EO チップ；OH 価 = 35mg KOH/g) と EO/POTRIオール (15% の EO チップ；OH 価 = 32mg KOH/g) との 70/30 ブレンド
- ・ポリオール D：ポリマー変性ポリオール (34mg KOH/g の OH 価、15% の EO チップ、および 75% の一級 OH 基を有し、スチレン-アクリロニトリルコポリマー粒子を 20% 含有している、開始剤がグリセロールであるポリオール)
- ・ポリオール E：27% の EO チップと 30mg KOH/g の OH 価を有する EO/POジオール
- ・触媒 1：DabcoEG；エア-プロダクツ社から市販
- ・触媒 2：Niax Al；ユニオンカーバイド社から市販
- ・EG：エチレングリコール

実施例

実施例 1、2、3、4、および比較例 1 と 2

表 I に記載の配合物をベンチ混合し (bench mixed)、従来法にしたがってエラストマーを 15 × 10 × 1 cm の金型中に成形した。これらのエラストマーを測定して得られた特性を表 1 に示す。

【0039】

10

20

30

40

【表 1】

表 I

	1	2	3	4	比較例1	比較例2
ホ° リイソシアネートI	36.4	42.7	-	-	-	-
ホ° リイソシアネートII	-	-	46.8	-	-	42.9
ホ° リイソシアネートIII					109	-
ホ° リイソシアネートIV				100	-	-
ホ° リオールA	100.0	50.0	-	-	-	-
ホ° リオールB		50.0	100.0	-	-	-
ホ° リオールC					100.0	-
ホ° リオールD					28.3	-
ホ° リオールE						100.0
エチレング° リコ-ル	5.0	7.0	7.0	4.55	8.9	6.0
水	0.3	0.3	0.3	0.21	0.6	0.3
触媒1	1.0	0.5	1.0	0.7	2.6	1.0
触媒2	-	-	-	-	0.4	-
成形品の密度 (kg/m ³)	450	440	440	580	490	585
硬度	46	51	41	62	47	N. M. *
	アスカ-C	アスカ-C	アスカ-C	アスカ-C	ショア-A	
E' (20℃)/E' (120℃) 比	0.95	1.01	0.98	0.86	1.69	2.19
tan δ (100℃)	0.002	0.013	0.024	0.005	0.070	0.078
tan δ _{max} (℃表示の温度)	-23	-26	-11	-11	-43	-45
tan δ _{max} (値)	1.08	0.86	1.01	1.22	0.42	0.37

* N. M. = 測定せず

【0040】

比較例のエラストマーのE' (20)/E(120)比は1.5以上であり、tan の最大値は0.8 以下である。 30

【0041】

DMTA 試験

Rheometric Scientific DMTA装置を使用して、3点曲げ法(3-point bending method)にもとづきISO/DIS 6721-5に従って測定を行った。サンプルの試験寸法は、長さ1.0cm、幅1.3cm、厚さ0.4cmであった。加えた歪みの大きさ64×10⁻⁴cm、周波数1Hz、加熱速度2 /分。エラストマーサンプルは、試験前に、23 で50%相対湿度にて24時間予備状態調節した。エラストマーサンプルを-120 に急冷し(8.5 /分の冷却速度)、この温度に5分保持してから、サンプルの加熱を開始した。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】実施例1のDMTA曲線を示している。

【図2】実施例2のDMTA曲線を示している。

【図3】実施例3のDMTA曲線を示している。

【図4】実施例4のDMTA曲線を示している。

【図5】比較例1のDMTA曲線を示している。

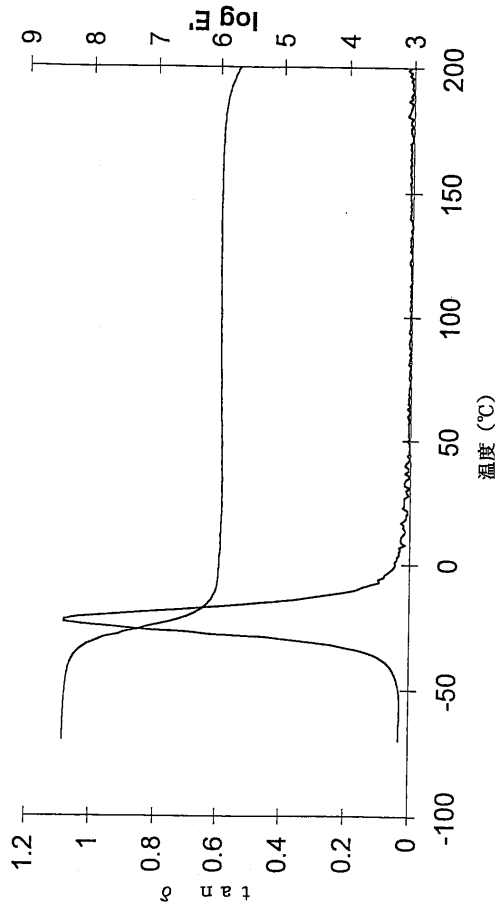
【図6】比較例2のDMTA曲線を示している。

10

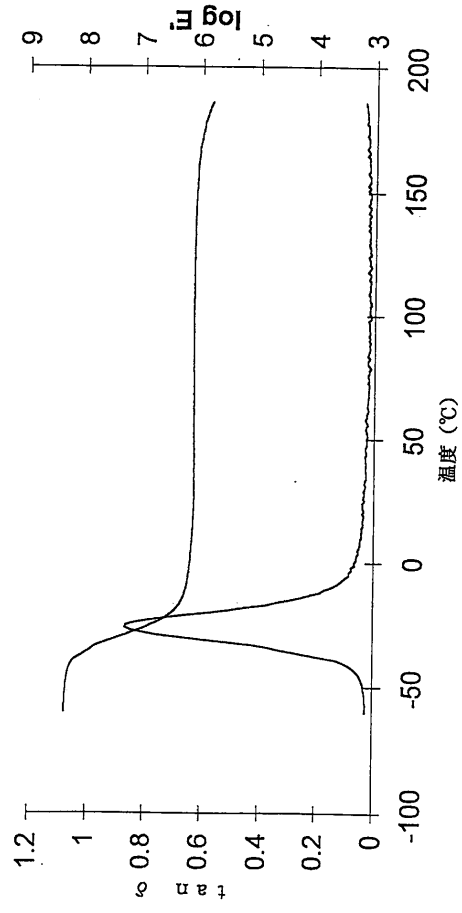
20

40

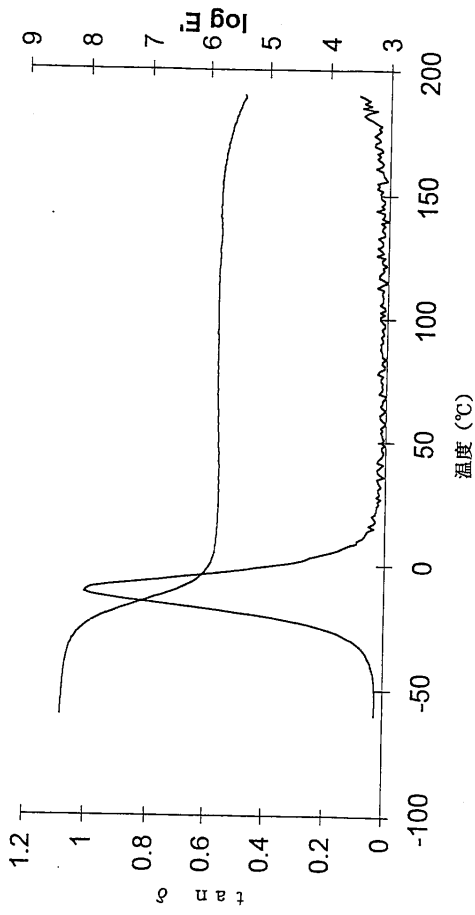
【 図 1 】



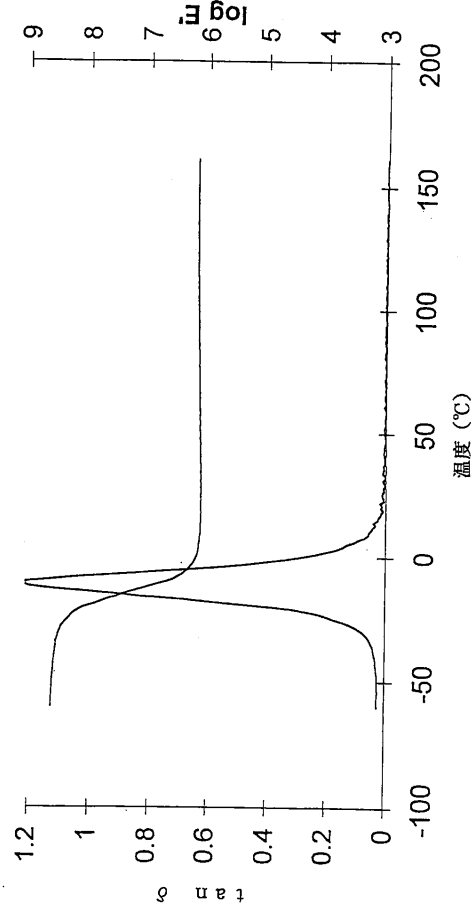
【 図 2 】



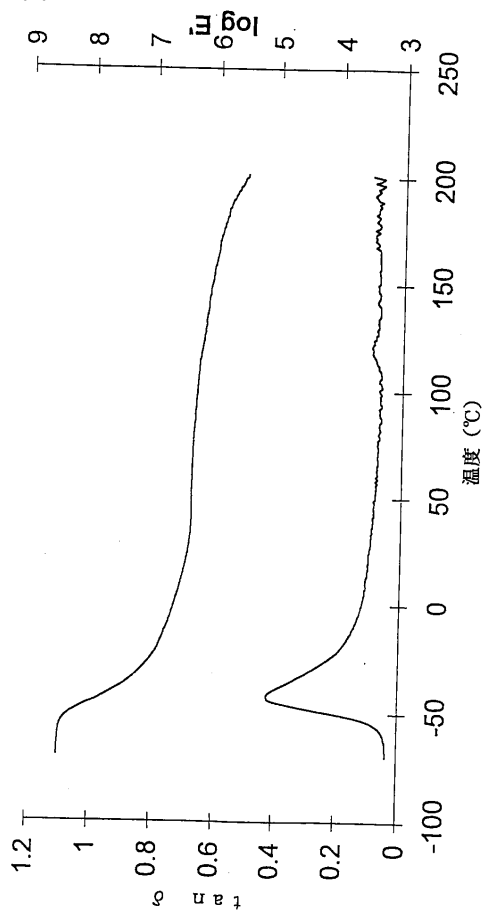
【 図 3 】



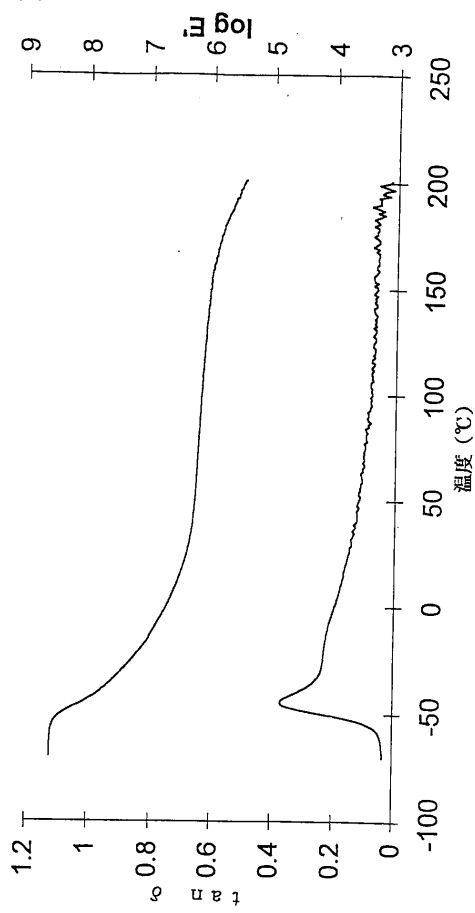
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(72)発明者 ブレイス, ゲルハルド・ヨゼフ

ベルギー国ベ- 3 0 0 1 ヘベルレー, プレムストラート 1 9

(72)発明者 ハミルトン, アラン・ジェームズ

ベルギー国ベ- 3 0 6 1 リーフダール, デルプストラート 5 9 7

(72)発明者 レーンスラグ, ヤン・ピレム

ベルギー国ベ- 3 1 2 0 トレメロ, レヒテストラート 1 0

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開平03 - 177413 (JP, A)

特開昭61 - 238816 (JP, A)

特表平03 - 504740 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7