

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5167002号
(P5167002)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 64/02 (2006.01) CO8G 64/02
CO8G 18/44 (2006.01) CO8G 18/44 Z

請求項の数 6 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-181412 (P2008-181412)	(73) 特許権者	504037346
(22) 出願日	平成20年7月11日(2008.7.11)		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
(65) 公開番号	特開2009-24170 (P2009-24170A)		Bayer Material Science AG
(43) 公開日	平成21年2月5日(2009.2.5)		ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
審査請求日	平成23年7月8日(2011.7.8)		
(31) 優先権主張番号	102007032343.5	(74) 代理人	100081422
(32) 優先日	平成19年7月11日(2007.7.11)		弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートポリオールに基づくポリウレタンおよびポリウレタンウレアエラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

OH価 50 ~ 80 mg KOH / g および平均官能価 1.9 ~ 2.2 を有し、
 (1) A) 4 ~ 8 個の炭素原子を有する 1 以上の α , ω -アルカンジオール、
 B) (1) 30 ~ 50 wt % の 1, 12-ドデカンジオールおよび (2) 5 ~ 20 wt %
 の 10 個未満の炭素原子を有する 1 以上のジオールを含んでなり、(3) 12 個より多い
 炭素原子を有するジオールを含まない工業用ドデカンジオールであって、該ドデカンジオ
 ールは A) および B) の混合物を基準として 15 wt % ~ 85 wt % の量で存在する、工
 業用ドデカンジオール、および

C) A)、B) および C) の混合物の全重量を基準として 0 ~ 10 wt % の、4 ~ 10 個
 の炭素原子およびヒドロキシル官能価 1 ~ 3 を有する 1 以上のアルカノール
 を含んでなる混合物を

(2) ジアリアルカーボネート、ジアルキルカーボネートおよび塩化カルボニルからなる
 群から選択されたカルボニル成分

と反応させることによって得られるポリカーボネートポリオール。

【請求項 2】

NCO含有率 3 ~ 15 wt % を有し、
 (A) 請求項 1 に記載されたポリカーボネートポリオール、および
 (B) 1, 5-ナフタレ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、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

10

20

ソシアネートおよび 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、カルボジイミド - ノウレトニミン - 変性ジフェニルメタンジイソシアネート誘導体、ジフェニルメタンジイソシアネート系列の多核同族体、ジイソシアナトトルエン、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらの混合物からなる群から選択されたポリイソシアネート

の反応生成物を含んでなり、前記ポリイソシアネート (B) がモル過剰に存在する、NCO プレポリマー。

【請求項 3】

(I) 請求項 2 に記載された NCO プレポリマーと

(II) (i) 第 1 級ヒドロキシル基および数平均分子量 62 ~ 202 を有する 1 以上の脂肪族ジオール、および脂肪族ジオールの全重量を基準として 0 ~ 10 wt % の量の、2 より大きく 4 までの官能価を有する短鎖状ポリオール、官能価 2 を有する高分子量ポリオールおよび請求項 1 に記載されたポリカーボネートポリオールからなる群から選択された 1 以上の化合物を、必要に応じて、水および / またはさらなる補助剤および添加剤の存在下に、または

(ii) 4, 4' - メチレン - ビス - (2 - クロロアニリン) (MBOCA)、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 5 - ジメチル - 3', 5' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジアミノフェニルメタン、3, 5 - ジエチル - 2, 4 - トルエンジアミン、3, 5 - ジエチル - 2, 6 - トルエンジアミン (DETD A)、4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - トルエンジアミン、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 6 - トルエンジアミン、3, 5 - ジアミノ - 4 - クロロ安息香酸イソブチルエステルおよびこれらの混合物からなる群から選択された 1 以上の芳香族ジアミン型鎖延長剤を、必要に応じて、水および / またはさらなる補助剤および添加剤の存在下に

含んでなるブレンドと

の反応生成物を含んでなる、ポリウレタンエラストマーおよび / またはポリウレタンウレアエラストマー。

【請求項 4】

OH 価 50 ~ 80 mg KOH / g および平均官能価 1.9 ~ 2.2 を有し、

(1) A) 4 ~ 8 個の炭素原子を有する 1 以上の α , ω - アルカンジオール、
B) (1) 30 ~ 50 wt % の 1, 12 - ドデカンジオールおよび (2) 5 ~ 20 wt % の 10 個未満の炭素原子を有する 1 以上のジオールを含んでなり、(3) 12 個より多い炭素原子を有するジオールを含まない工業用ドデカンジオールであって、該ドデカンジオールは A) および B) の混合物を基準として 15 wt % ~ 85 wt % の量で存在する、工業用ドデカンジオール、および

C) A)、B) および C) の混合物の全重量を基準として 0 ~ 10 wt % の、4 ~ 10 個の炭素原子およびヒドロキシル官能価 1 ~ 3 を有する 1 以上のアルカノールを含んでなる混合物を

(2) ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートおよび塩化カルボニルからなる群から選択されたカルボニル成分

と反応させることを含んでなるポリカーボネートポリオールの製造方法。

【請求項 5】

NCO 含有率 3 ~ 15 wt % を有し、

(A) 請求項 1 に記載されたポリカーボネートポリオール、および

(B) 1, 5 - ナフタレ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、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および 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、カルボジイミド - ノウレトニミン - 変性ジフェニルメタンジイソシアネート誘導体、ジフェニルメタンジイソシアネート系列の多核同族体、ジイソシアナトトルエン、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらの混合物からなる群から選択され

10

20

30

40

50

たポリイソシアネート

を反応させることを含んでなり、前記ポリイソシアネート（Ｂ）がモル過剰に存在する、
ＮＣＯプレポリマーの製造方法。

【請求項 6】

（Ｉ）請求項 2 に記載された ＮＣＯ プレポリマーを

（ＩＩ）（ｉ）第 1 級ヒドロキシル基および数平均分子量 62 ～ 202 を有する 1 以上の脂肪族ジオール、および脂肪族ジオールの全重量を基準として 0 ～ 10 wt % の量の、2 より大きく 4 までの官能価を有する短鎖状ポリオール、官能価 2 を有する高分子量ポリオールおよび請求項 1 に記載されたポリカーボネートポリオールからなる群から選択された 1 以上の化合物を、必要に応じて、水および／またはさらなる補助剤および添加剤の存在下に、または

（ｉｉ）4, 4' - メチレン - ビス - (2 - クロロアニリン) (M B O C A)、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 5 - ジメチル - 3', 5' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジアミノフェニルメタン、3, 5 - ジエチル - 2, 4 - トルエンジアミン、3, 5 - ジエチル - 2, 6 - トルエンジアミン (D E T D A)、4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - トルエンジアミン、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 6 - トルエンジアミン、3, 5 - ジアミノ - 4 - クロロ安息香酸イソブチルエステルおよびこれらの混合物からなる群から選択された 1 以上の芳香族ジアミン型鎖延長剤を、必要に応じて、水および／またはさらなる補助剤および添加剤の存在下に

含んでなるブレンド

と反応させることを含んでなる、ポリウレタンエラストマーおよび／またはポリウレタンウレアエラストマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に過酷な用途において加工特性、耐酸化性、機械的および機械的／動的特性の特有の組み合わせを示す高品質なポリウレタン（ＰＵ）エラストマーおよびポリウレタンウレアエラストマーに関する。これらのポリウレタンエラストマーおよびポリウレタンウレアエラストマーは、新規なポリカーボネートポリオールに基づく。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンエラストマーは、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ、Bayer Material Science AG から市販されている）、長鎖状ポリエステルポリオールおよび短鎖状アルカンジオールに基づいて、商品名 Vulkollan（登録商標）として Bayer Material Science AG によって 60 年以上前に初めて市販された。

【0003】

ポリエステルポリオールに加えて、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびポリエーテルエステルポリオールも、長鎖状ポリオールとして用いられる。長鎖状ポリオールの選択は、主に個々の用途の要件によって決定される。「カスタマイズされた特性」の概念もこれに関連して用いられる。例えば、ポリエーテルポリオールは、耐加水分解性および低温特性を優先する際に用いられる。ポリエステルポリオールは、機械的特性および UV 安定性に関してポリエーテルポリオールを超える利点を有する。しかしながら、その低い耐微生物性は欠点である。ポリカーボネートポリオールは、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの利点のある程度まで兼ね備えるが、これは、比較すると相対的に高価である。

【0004】

ポリカーボネートポリオールの利点は、特に、その UV 安定性、耐加水分解性およびその機械的特性にある。

【 0 0 0 5 】

ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールおよびこれらの混合型であるポリエステルカーボネートポリオールの欠点は、ポリエーテルポリオールと比べると、一般に低温特性が有利でない点にある。これは、構造的要素に起因し、カルボニル基の高い極性に基づくが、これは、通常、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールが部分的に結晶質であるのに対して、ポリエーテルポリオール、特に最も多く市販されているグループとしてのプロピレンオキシド系型が非晶質であることを意味する。部分結晶質系についてガラス転移温度 (T_g) と融解温度 (T_m) の間の関係は、Beam および Bayer によって確立された既知の経験則：

【 数 1 】

$$T_g = 2 / 3 T_m \quad (I)$$

により示される (M. D. Lechner, K. Gehrke および E. H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhauser Verlag, 1993 年、第 327 頁)。

【 0 0 0 6 】

例えば、ポリカーボネートポリオールが部分結晶質成分について約 70 (343 °K) の融解温度を有する場合、非晶質領域のガラス転移温度は、約 -43 (230 °K) 程度である。これらの値は、ポリカーボネートポリオールが、例えば熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) または組込形態のポリウレタンキャストエラストマーの形態で、セグメント化多ブロックコポリウレタンにおいて軟質セグメントポリオールとして存在する場合にも大いに当てはまる。可能な限り低い融解範囲を有するポリカーボネートポリオールを有することが望ましいことは、このことから明らかである。一方では、このため加工することが平易になり、他方で、使用温度範囲は、ガラス転移温度が同様に低下した結果、より低い温度にまで広がる。

【 0 0 0 7 】

使用温度範囲の上限は、硬質セグメント (例えばウレタン基、ウレア基、イソシアヌレート基など)、すなわち、ブロックを構成するポリイソシアネート中に存在する構造的要素の熱的特性によって決定される。

【 0 0 0 8 】

例えばポリウレタン化学において用いられるようなポリカーボネートポリオールまたはポリアジペートポリオールためのジオール成分として 1, 6 - ヘキサンジオールを用いることについての欠点は、他の同一の特性値 (分子量および官能価) での高い粘度である。

【 0 0 0 9 】

可能な限り多くの用途の特定の要件を満たすように、工業上最も重要なポリウレタンエラストマー用のポリカーボネートポリオールであるヘキサンジオールポリカーボネートポリオールの融解範囲を改善する試みが多く存在した。例えば、DE - A 3 7 1 7 0 6 0 においては、ヘキサンジオールの一部を、例えば、純ヘキサンジオールポリカーボネートポリオールと比べると減少した結晶質割合およびより低い温度にシフトした融解範囲をもたらすヘキサンジオールエーテル単位に置き換えている。しかしながら、該方法の欠点は、エーテル基の組込みが耐酸化性および耐熱老化性に関して悪影響を有することであり、その結果として、いくつかの重要な用途が実施できない。

【 0 0 1 0 】

H. Tanaka および M. Kunimura (Polymer Engineering and Science, 第 42 巻、第 6 号、第 1333 頁 (2002 年)) は、1, 6 - ヘキサンジオールおよび 1, 12 - ドデカンジオールを用いて、これらのホモポリカーボネートポリオールよりも著しく低い融解温度を有するポリカーボネートポリオールを製造することによって、少なくとも上述の欠点を排除する方法を示している。彼らは、用いた測定技術を利用して、47.4 にてヘキサンジオールポリカーボネートポリオ

10

20

30

40

50

ールの融点および65.5にて1,12-ドデカンポリカーボネートポリオール
の融点を測定したが、ヘキサンジオール70重量部と1,12-ドデカンジオール30重量部の組成物を有するコポリカーボネートポリオールは29.1にて融解し、これは、ホモポリマーと比較すると、それぞれ融解範囲の低下が18.3および36.3であることを示す。融解の熱に対する値[J/g]も同様に挙動し、ポリカーボネートポリオールがヘキサンジオール70重量部と1,12-ドデカンジオール30重量部からなる際、最小値を示す。

【0011】

偶然にも、それから合成された熱可塑性ポリウレタンエラストマーにも使用されていた、これらの原理上有望な取り組みにもかかわらず、工業規模で、または少なくともかなりの規模でなくてもこの方法を実施することは、これまで可能ではなかった。

10

【0012】

これに対する実質的な理由は、特に、1,12-ドデカンジオールが非常に高価であるため、ポリカーボネートポリオールまたはコポリカーボネートポリオールならびに最終的にポリウレタンエラストマーの得られる価格が非常に高く、従って、全部または一部に1,12-ドデカンジオールを用いることに起因する利点を上回るためである。これは、いずれかの技術的利点を得るにはコストが高すぎることを意味する。

【特許文献1】独特許出願公開第3717060号明細書

【非特許文献1】M. D. Lechner、K. GehrkeおよびE. H. Nordmeier、「Makromolekulare Chemie」、Birkhauser Verlag、1993年、第327頁

20

【非特許文献2】H. TanakaおよびM. Kunitamura、「Polymer Engineering and Science」、2002年、第42巻、第6号、第1333頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って、本出願の目的は、上述の欠点を有さないポリウレタンを提供することであった。

【課題を解決するための手段】

30

【0014】

本発明は、OH価50~80mg KOH/gおよび平均官能価1.9~2.2を有するポリカーボネートポリオールに関する。これらのポリカーボネートポリオールは、

(1) A) 4~8個の炭素原子を有する1以上の α 、 ω -アルカンジオール、
B) (1) 30~50wt%の1,12-ドデカンジオールおよび(2) 5~20wt%の10個未満の炭素原子を有するジオールを含んでなり、(3) 12個より多い炭素原子を有するジオールを含まない工業用ドデカンジオールであって、該ドデカンジオールはA)およびB)の混合物の全重量を基準として15wt%~85wt%の量で存在する、工業用ドデカンジオール、および

C) A)、B)およびC)の混合物の全重量を基準として0~10wt%の、4~10個の炭素原子およびヒドロキシル官能価1~3を有する1以上のアルカノールを含んでなる混合物と

40

(2) ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートおよび塩化カルボニルからなる群に由来するカルボニル成分との反応生成物である。

【0015】

これらの新規なポリカーボネートポリオールの製造方法も提供する。

【0016】

本発明は、これらの新規なポリカーボネートポリオールとポリイソシアネート成分から製造されたNCOプレポリマー、およびこれらのNCOプレポリマーの製造方法にも関す

50

る。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明は、ポリカーボネートポリオールから製造されたNCOプレポリマーおよび1以上の鎖延長剤の反応生成物を含んでなるポリウレタンエラストマーおよび/またはポリウレタンウレアエラストマーに関する。これらのエラストマーの製造方法も本発明において提供する。

【 0 0 1 8 】

本発明のポリカーボネートポリオールの分子量は、約1200～約2500Daの範囲である。75にて測定されたこのポリカーボネートポリオールの粘度は、約900～約2600mPasの間であり、これは、約1.9～約2.2の範囲の平均官能価を有する。これは、必要に応じて、ポリカーボネートポリオールを製造するために用いる混合物にモノオールまたはポリオールを添加することによって得られる。これに関して、適当なポリオールおよびモノオールの具体例として、これらに限定されないが、それぞれ1, 1, 1-トリメチロールプロパンおよび1-オクタノールが挙げられる。2未満の官能価は、使用するジアルキルカーボネートおよび/またはジアリールカーボネートを完全に反応させずに、アルキルカルボナート末端基および/またはアリールカルボナート末端基を形成することによって得ることもできる。

【 0 0 1 9 】

成分A)、B)および必要に応じてC)の混合物(1)とカルボニル成分(2)との反応は、当業者に既知の方法によって行う。塩化カルボニル(すなわち、ホスゲン)、ジアルキルカーボネートおよび/またはジアリールカーボネートは、カルボニル成分(2)として使用し得る。ジメチルカーボネートおよび/またはジフェニルカーボネートは、好適なカルボニル成分である。

【 0 0 2 0 】

本発明に従えば、その後、ポリカーボネートポリオールは、好ましくはプレポリマー工程によってさらに加工して、ポリウレタン(PU)材料を形成する。これらのポリウレタン材料は、本発明のポリカーボネートポリオールを、必要に応じて、ヒドロキシル末端基および/またはアミノ末端基を有する短鎖状有機化合物および/または水をさらに用いて、ポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートと反応させることによって製造し得る。

【 0 0 2 1 】

本発明は、NCO基含有率3～15wt%を有するNCOプレポリマーも提供する。このNCOプレポリマーは、本発明のポリカーボネートポリオールを、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート(2, 4'-MDI)、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート(4, 4'-MDI)、2, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネートおよび4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネートの混合物、カルボジイミド-ノウレトニミン-変性ジフェニルメタレンジイソシアネート誘導体、ジフェニルメタン系列の多核同族体、ジイソシアナートトルエン、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロレンジイソシアネートからなる群から選択されたポリイソシアネートと、イソシアネート成分をモル過剰に存在させて反応させることによって得られる。より具体的には、ポリイソシアネートおよびポリカーボネートポリオールは、NCO基とOH基のモル比が2:1～10:1であるような量で存在する。

【 0 0 2 2 】

本発明は、本明細書に記載されたNCOプレポリマーを、(i)2より大きく4までの官能価を有する短鎖状ポリオール、官能価2を有する高分子量ポリオールおよび本発明によるポリカーボネートポリオールからなる群から選択された化合物の、第1級ヒドロキシル基および数平均分子量62～202を有し、必要に応じて、脂肪族ジオールの重量を基準として0～10wt%の量の1以上の脂肪族ジオール、または(ii)4, 4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)(MBOCA)、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ

イソプロピル - 4 , 4 ' - ジアミノフェニルメタン、3 , 5 - ジエチル - 2 , 4 - トルエンジアミン、3 , 5 - ジエチル - 2 , 6 - トルエンジアミン (D E T D A)、4 , 4 ' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2 , 6 - ジエチルアニリン)、3 , 5 - ジメチルチオ - 2 , 4 - トルエンジアミン、3 , 5 - ジメチルチオ - 2 , 6 - トルエンジアミンおよび 3 , 5 - ジアミノ - 4 - クロロ安息香酸イソブチルエステルからなる群から選択された 1 以上の芳香族ジアミン型鎖延長剤のイソシアネート反応性ブレンドと、必要に応じて、水および/またはさらなる補助剤および添加剤の存在下に反応させることによって得られたポリウレタンエラストマーおよび/またはポリウレタンウレアエラストマーも提供する。

【 0 0 2 3 】

本発明において使用すべき適当な脂肪族ジオールとして、ブタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、2 , 2 ' - チオジエタノールまたはこれらの混合物が挙げられる。これらのジオールは好ましい。

【 0 0 2 4 】

水を鎖延長剤および/または発泡剤として用いる場合、ポリウレタンエラストマーは、好適には、 $0.3 \sim 0.9 \text{ g / cm}^3$ の密度を有する。

【 0 0 2 5 】

ポリウレタンおよびポリウレタンウレアエラストマーは、好適には、実質的に 2 つの異なる方法が存在する注型法によって製造する。まず第 1 は、長鎖状ポリオール (すなわち、ポリカーボネートポリオール) と化学量論的過剰にポリイソシアネートを反応させて、N C O 基を有するプレポリマーを形成し、次いで該プレポリマーを、ヒドロキシル末端基またはアミノ末端基を有する短鎖状有機化合物および/または水を用いて鎖延長する N C O プレポリマー法である。第 2 に、P U キャストエラストマーは、長鎖状ポリオールおよび短鎖状有機化合物を、ヒドロキシル末端基またはアミノ末端基および/または水と混合させ、次いでポリイソシアネートと反応させるワンショット法によって製造してもよい。

【 0 0 2 6 】

ポリウレタンキャストエラストマーに加えて、熱可塑的に加工するのに適したポリウレタンエラストマーは、当業者に既知の方法によって本発明のポリカーボネートポリオールから製造することもできる。

【 0 0 2 7 】

本発明に適していると記載した上記成分に加えて、従来の触媒および補助剤を、ポリウレタンまたはポリウレタンウレアエラストマーの製造において使用してもよい。

【 0 0 2 8 】

適当な触媒の例は、トリアルキルアミン、ジアザビスクロオクタン、ジオクタン酸錫、ジラウリン酸ジブチル錫、N - アルキルモルホリン、オクタン酸鉛、オクタン酸亜鉛、オクタン酸カルシウム、オクタン酸マグネシウム、相当するナフテン酸塩、p - ニトロフェノレートなどである。

【 0 0 2 9 】

適当な安定剤の例として、ブレンステッド酸およびルイス酸、例えば、塩酸、塩化ベンゾイル、有機鉱酸、例えばリン酸ジブチル、アジピン酸、リンゴ酸、コハク酸、ラセミ酸およびクエン酸が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

UV 安定剤および加水分解安定剤の例は、例えば 2 , 6 - ジブチル - 4 - メチルフェノールおよびカルボジイミドである。

【 0 0 3 1 】

同様に使用し得る組込み可能な染料は、N C O 基と反応し得るツェレウィチノフ活性水素原子を有する染料である。

【 0 0 3 2 】

他の補助剤および添加剤として、乳化剤、気泡安定剤、気泡調節剤および充填材が挙げられる。概要は、G . O e r t e l、P o l y u r e t h a n e H a n d b o o k、第

10

20

30

40

50

2 版、C a r l H a n s e r V e r l a g m、ミュンヘン、1994 年、第 3 . 4 章に見出し得る。

【0033】

本発明によるポリウレタンエラストマーの使用は、工業的要素の領域にあり、従って、非常に広範囲である。その使用には、例えば、ローラーコーティング、電気カプセル化、パイプラインピグ、ナイフ、ホイール、ローラー、スクリーンなどが含まれる。

【0034】

以下の実施例により、本発明の方法についての詳細をさらに説明する。先に記載した本発明は、以下の実施例によって意図および範囲が制限されるべきではない。当業者であれば、以下の方法の条件の既知の変形を使用し得ることを容易に理解するであろう。特記がない限り、全ての温度は摂氏であり、全ての百分率は重量%である。

【実施例】

【0035】

実施例において使用する原料の組成物

T12DD : (1) 30～50wt%のドデカンジオールおよび(2) 5～20wt%の炭素原子10個未満を有する1以上のジオールの、(3) 12個より多い炭素原子を有するジオールを含まない混合物を含んでなる、Invistaから市販されている工業用ドデカンジオール

DPC : ジフェニルカーボネート

ヘキサンジオール : Aldrichから市販されている1, 6-ヘキサンジオール

4, 4'-MDI : 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

1, 5-NDI : 1, 5-ナフタレンジイソシアネート

炭酸水酸化マグネシウム : Aldrichから市販されているペンタヒドレート

ジブチルホスフェート : Aldrichから市販されているジブチルホスフェート

架橋剤 RC 1604 : Rheinchemieから市販されている架橋剤

ブタンジオール : Aldrich製の1, 4-ブタンジオール

Baytec (登録商標) V PPU 0385 : ヒドロキシル価56mg KOH/gおよび官能価2を有する、Bayer Material Science AG製のエーテル基含有ポリカーボネートポリオール

TMP : Aldrich製の1, 1, 1-トリメチロールプロパン

架橋剤 10GE32 : Bayer Material Science AG製の架橋剤

【0036】

実施例における材料の粘度を決定するために使用した粘度計は、Anton Paar製のMCR 51であった。

【0037】

Parkin Elmer製のLambda 25 UV/Vis分光計は、芳香族末端基(例えば、フェノキシおよびフェニルカーボネート)およびポリカーボネートポリオール中の遊離フェノールの光度定量に使用した。

【 0 0 3 8 】

A) ポリカーボネートポリオール製造

実施例 A 3 (本発明による)

T 1 2 D D 2 9 4 6 g (1 5 . 3 4 m o l)、ヘキサジオール 1 2 6 4 g (1 0 . 7 1 m o l) (すなわち、T 1 2 D D およびヘキサジオールの総合重量を基準として 7 0 w t % の T 1 2 D D) および D P C 4 9 5 2 g (2 3 . 1 4 m o l) および炭酸水酸化マグネシウム 1 6 0 m g を、攪拌しながら窒素下に蒸留装置中で 9 0 分間 1 8 0 に加熱した。次いで該混合物を 1 1 0 に冷却し、真空 (1 5 m b a r) を適用し、フェノールを蒸留によって除去した。フェノール蒸留が減速した際、底部温度を、頭上温度を 8 0 より上昇させずに、2 0 0 に達するまで 1 0 時間かけて少しずつ増加させた。蒸留を約 1 時間 2 0 0 および 1 5 m b a r にて、次いでさらに約 1 時間 2 0 0 にて 1 m b a r 未満の圧力下に行った。この段階に、フェノール残渣を、熱風ブローを用いてカラムから取り除いた。約 8 0 に冷却後、サンプルを採取した。O H 価、末端基 (測光による) および粘度を決定した。次いで混合物を 9 6 0 m g のジブチルホスフェート中で攪拌しながら 8 0 にて中和した。

10

【 0 0 3 9 】

O H 価 : 6 0 m g K O H / g

粘度 : 1 1 8 0 m P a s (7 5 ° C)

末端基 : フェノール : 0 . 0 2 w t %、フェノキシおよびフェニルカーボネート : 不検出

20

【 0 0 4 0 】

実施例 A 1、A 2 および A 4 は、実施例 A 3 と同様の方法で行った。各実施例についての関連データは、表 1 に見出し得る。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

表 1: ポリカーボネートポリオール

実施例		A. 1. (C)	A. 2.	A. 3.	A. 4. (C)
T 1 2 D D 含有率	[wt. %]	0	30	70	10
O H 価	[mgKOH/g]	56.4	54.9	60	58.9
粘度 [75°C]	[mPas]	2850	2180	1180	790

30

(C) = 比較例

【 0 0 4 2 】

B) M D I プレポリマー製造

実施例 B 3 (本発明による)

4, 4' - M D I 1 8 5 0 g (7 . 4 m o l) を攪拌しながら 5 0 にて窒素ブランケット下に加熱マントル、攪拌機および内部温度計を有する 6 リットル三口フラスコに導入した。次いで 8 0 に予熱した実施例 A 3 に由来するポリカーボネートポリオール 3 0 0 1 g を攪拌しながら約 1 0 分間にわたり添加した。次いで攪拌を 8 0 にて窒素下に継続した。反応を 2 時間後に完了させた。N C O 基含有率は 1 0 . 0 w t % であり、粘度は 2 0 5 0 m P a s (7 0 にて) であった。

40

【 0 0 4 3 】

N C O プレポリマーは、室温でガラスフラスコ中に貯蔵し、液体の状態であり、3 ヶ月にわたる期間の間、沈殿に対する耐性を示した。

【 0 0 4 4 】

実施例 B 1、B 2 および B 4 は、ポリカーボネートジオール A 3 の代わりにポリカーボネートジオール A 1、A 2 および A 4 をそれぞれ、これらの実施例中において使用することを除いて、実施例 B 3 と同様に行った。関連データは表 2 に見出し得る。

50

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

表2: ポリカーボネートポリオールA1～A4に基づくNCO含有率10wt%のNCOプレポリマー

実施例		B1(C)	B2	B3	B4(C)
ポリカーボネートジオール		A1(C)	A2	A3	A4(C)
粘度(70℃にて)	[mPas]	4220	3180	2050	1447
耐結晶化性(室温にて)		なし	あり	あり	なし
耐沈降性(3ヶ月後および室温にて)		なし*)	なし	あり	なし*)

10

*)これらのサンプルは、室温にて放置した際、完全に凝固する。

(C)=比較例

【 0 0 4 6 】

表2は、本発明によるポリカーボネートポリオールA3から製造されたプレポリマーB3が特に有益な特性を有することを示す。実施例B3は、2500mPas(70℃)未満の粘度を有し、室温での結晶化および沈殿に良好な耐性を示す。プレポリマーB2は、依然として完全に使用可能であるが、プレポリマーB3よりも高い粘度を有する。ポリカーボネートポリオールA1(比較例)およびポリカーボネートポリオールA4(比較例)から製造されたプレポリマーB1(比較例)およびプレポリマーB4(比較例)の場合には、沈殿物を室温で素早く形成し、NCOプレポリマーをいずれも室温で貯蔵した際、完全に凝固する。

20

【 0 0 4 7 】

C) キャストエラストマーの製造

1) 1,4-ブタンジオールによる鎖延長:

70℃に予熱し、脱気した(実施例B由来の)プレポリマー100部を1,4-ブタンジオール10.15部と30秒間撹拌した。反応性溶融物を115℃に加熱した金属鋳型に流し込み、110℃にて24時間アニールした。21日間の室温での貯蔵後、機械的データを決定した(表3を参照されたい)。表3における処方物において、示された全ての量は重量部である。

30

【 0 0 4 8 】

2) 架橋剤RC1604による鎖延長

70℃に予熱し、脱気した(実施例B由来の)プレポリマー100部を26.5部の架橋剤RC1604(架橋剤温度:105℃)と30秒間撹拌した。反応性溶融物を115℃に加熱した金属鋳型に流し込み、110℃にて24時間アニールした。21日間の室温での貯蔵後、機械的データを決定した(表3を参照されたい)。表3における処方物において、示された全ての量は重量部である。

【 0 0 4 9 】

40

【表 3】

表3: MDIプレポリマーとブタンジオールまたは架橋剤 1604との反応によるポリウレタンおよびポリウレタンウレアエラストマーの製造および特性

実施例			C1-1(C)	C2-1(C)	C1-2	C2-2	C1-3	C2-3	C1-4	C2-4(C)
処方物:	プレポリマー		B1 (C)	B1 (C)	B2	B2	B3	B3	B4 (C)	B4 (C)
	MDIプレポリマー	[部]	100	100	100	100	100	100	100	100
	プレポリマーのNCO含有率	[%]	10.01	10.01	10	10	10	10	10.02	10.02
	プレポリマー粘度(70℃)	[mPas]	4220	4220	3180	3180	2050	2050	1447	1447
	架橋剤 1604	[部]	-	26.5	-	26.5	-	26.5	-	26.5
	1, 4-ブタンジオール	[部]	10.15	-	10.15	-	10.15	-	10.15	-
加工性:	プレポリマー温度	[℃]	70	70	70	70	70	70	70	70
	架橋剤温度	[℃]	23	105	23	105	23	105	23	105
	キャスト時間	[秒]	125	28	130	48	120	40	135	43
	収縮時間	[分]	7	3	6	3	5	3	7	3
	テンプル温度	[℃]	116	116	116	116	116	116	116	116
	鋳型温度	[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
	離型時間	[分]	24	24	24	24	24	24	24	24
機械的特性:										
DIN 53505	ショアA		97	100	97	100	97	100	98	100
DIN 53505	ショアD		49	71	49	71	48	69	50	70
DIN 53504	引張弾性率 100%	[Mpa]	15.56	31.31	15.51	29.87	12.52	26.72	12.23	24.74
DIN 53504	引張弾性率 300%	[Mpa]	35.15	-	26.97	-	-	-	-	-
DIN 53504	降伏応力	[Mpa]	37.91	40.67	27.63	37.58	14.76	32.89	12.86	29.56
DIN 53504	極限伸び	[%]	364	186	351	171	205	205	201	212
DIN 53515	Graves	[kN/m]	123	170	97	159	77	156	65	141
	反発弾性	[%]	43	56	48	57	51	57	49	57
DIN 53516	摩耗(DIN)	[mm ³]	23	44	23	52	-	-	-	-
DIN 53420	密度	[g/mm ³]	1.200	1.210	1.177	1.185	-	-	-	-
DIN 53517	圧縮永久歪 22℃	[%]	18.3	59.6	18.3	58.9	21.9	65.1	29.2	63.4
DIN 53517	圧縮永久歪 70℃	[%]	33	82.9	38.9	86	43.3	84.5	47.8	85.4

D) 1, 5 - ナフタレンジイソシアネートに基づくキャストエラストマーの製造

125 に予熱した（実施例 A3 由来の）ポリカーボネートポリオール 93.3 部を異なる量の 1, 5 - ナフタレンジイソシアネート（1, 5 - NDI）と攪拌し、約 15 mbar の真空を温度が不変に達するまで適用した。反応性溶融物を 115 に加熱した金属鋳型に流し込み、110 にて 24 時間アニールした。21 日間の室温での貯蔵後、機械的データを決定した（表 4 B を参照されたい）。表 4 A における処方物において、示された全ての量は重量部である。

【0051】

E) キャストエラストマーの製造（本発明によらない）

Baytec（登録商標）VPPU0385 は、1, 6 - ヘキサンジオールおよびジフェニルカーボネートに基づく、市販されている製品である。

10

【0052】

ポリカーボネート Baytec（登録商標）VPPU0385 を 1, 5 - NDI と反応させて、NCO プレポリマーを形成した。次いで該プレポリマーを鎖延長して NDI キャストエラストマーを得、該鎖延長は 1, 4 - ブタンジオールを用いて行った。キャストエラストマーの製造は、実施例 D) に記載された通りであった。ポリカーボネートポリオール 100 重量部、1, 5 - NDI 18 重量部および 1, 4 - ブタンジオール 2 重量部を用いた。

【0053】

【表 4】

表4A: ポリオールA3およびNDIに基づくキヤストエラストマーの製造および特性

処方物:		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
	ポリオールA3	93.3	93.3	93.3	93.3	93.3	93.3	93.3	93.3	93.3	93.3
	1, 5-NDI	18	25	21	27	30	18	18	18	18	18
	1, 4-ブタンジオール	2	5	3.4	5.8	—	2	2.3	2	2.3	2.3
	TMP	—	—	—	—	—	10	20	30	40	60
	架橋剤 10GE32	—	—	—	—	9.5	—	—	—	—	—
加工性:											
	ポリオール温度	122	125	126	130	133	122	122	122	122	122
	反応時間	10	9	7	8	7	10	10	9	11	10
	最高温度	132.8	128.5	126.5	127.9	127.1	129.4	129.1	129.4	130	128.7
	注型時間	105	35	60	25	165	105	105	110	180	190
	セット時間	16	7	7	5	9	17	19	23	25	60
	テンプル温度	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116
	鋳型温度	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	離型時間	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	後硬化温度	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	後硬化時間	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	粘度(120°C)	4865	1625	2615	1310	1040	—	—	—	—	—

【表 5】

表4B: ポリオールA3およびNDIに基づくキヤストマーの製造および特性

実施例		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
機械的特性:											
DIN 53505	シヨアA	94	97	96	97	98	93	92	92	91	85
DIN 53505	シヨアD	38	44	41	47	49	36	35	35	33	28
DIN 53504	引張弾性率 100%	8.70	13.62	10.85	13.97	14.68	8.13	7.82	7.56	7.06	5.52
DIN 53504	引張弾性率 300%	16.09	19.03	15.84	19.09	19.38	15.27	15.20	15.58	16.70	16.63
DIN 53504	降伏応力	26.99	23.58	23.92	21.38	23.03	26.83	26.02	27.37	26.66	23.86
DIN 53504	極限伸び	459	468	509	388	422	451	417	414	376	336
DIN 53515	Graves	62	80	21	86	106	53	47	41	31	75
	反発弾性	62	62	62	62	57	60	59	58	56	50
DIN 53516	摩耗(DIN)	27	30	29	37	30	27	29	29	35	34
DIN 53517	圧縮永久歪 22°C	18.3	18.4	19.7	22.3	20.8	18.9	18.1	18.0	16.5	15.2
DIN 53517	圧縮永久歪 70°C	33.6	33.5	34.3	36.8	35.8	35.2	34.0	34.6	33.0	30.0
DIN 53517	圧縮永久歪 100°C	51.2	48.3	46.8	50.4	48.5	50.9	48.4	48.7	48.8	40.6
DIN 53517	圧縮永久歪 120°C	83.7	77.6	72.5	76.2	73.6	93.7	91.8	83.9	84.9	82.0

F) NDIキャスト系の加水分解および熱風老化性

本発明による系は、加水分解および熱風老化性に関するその挙動について優れた特性を有し、従来の系よりも優れている。

【0056】

【表6】

表5: 本発明の実施例D1によるNDIキャストエラストマーの加水分解特性および熱風老化性(DIN 53508により決定)

100℃にて水中で貯蔵	[日]	0	7	14	21	42	56	63
ショアA		94	91	90	90	91	92	92
引張弾性率 100%	[MPa]	8.70	6.10	6.03	5.26	6.22	6.17	6.29
引張弾性率 200%	[MPa]	11.71	8.19	7.72	7.15	7.27	7.45	7.22
引張弾性率 300%	[MPa]	16.09	10.10	9.13	8.72	7.60	8.07	7.61
降伏応力	[MPa]	26.99	16.83	12.53	11.06	7.51	8.17	7.54
極限伸び	[%]	459	653	615	515	330	350	317

10

150℃にて空気中で貯蔵	[日]	0	7	14	21	42	56	63
ショアA		94	96	91	89	89	90	87
引張弾性率 100%	[MPa]	8.70	6.63	6.08	5.69	5.57	5.75	5.69
引張弾性率 200%	[MPa]	11.71	8.30	7.75	7.56	7.39	7.43	7.45
引張弾性率 300%	[MPa]	16.09	9.74	9.33	9.33	9.17	8.97	8.85
降伏応力	[MPa]	26.99	17.50	16.90	15.99	14.77	13.29	13.42
極限伸び	[%]	459	684	709	622	567	566	599

20

【0057】

表5は、NDIキャストエラストマーD1も極度の荷重に耐えることを示す。機械的データにおけるもっとも激しい下落は、荷重のスタート直後、言い換えれば0～7日間の間に生じた。しかしながら、該挙動は、このような試験の典型である。本発明による系は、この点からわずかに変化するだけであって、100%、200%および300%の引張弾性率での9週間にわたる150℃での熱風老化性試験においてさえ事実上定数を示す。一方、比較し得る従来の系は、機械的データにおいてちょうど14日後130%のみに、より大きな下落を示す(表6を参照されたい)。水中での貯蔵についても同様である。

【0058】

30

【表 7】

表6: 本発明の実施例EによらないNDIキャストエラストマーの加水分解特性および熱風老化性(DIN53508により決定)

80℃にて水中で貯蔵	[日]	0	3	14	28
ショアA		89	88	87	87
引張弾性率 100%	[MPa]	5.4	5.8	4.9	4.9
引張弾性率 300%	[MPa]	9.5	10.2	8.4	8.1
降伏応力	[MPa]	42.4	35.6	30.3	26.0
極限伸び	[%]	638	603	679	740

10

130℃にて空气中で貯蔵	[日]	0	3	14	
ショアA		89	87	85	
引張弾性率 100%	[MPa]	5.4	5.5	5.2	
引張弾性率 300%	[MPa]	9.5	8.6	8.0	
降伏応力	[MPa]	42.4	29.2	22.7	
極限伸び	[%]	638	748	723	

20

【0059】

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

フロントページの続き

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 ハルトムート・ネフツガー

ドイツ連邦共和国デー - 5 0 2 5 9 プルハイム、ツー・デン・フースフェレン 2 4 番

(72)発明者 ジェイムズ・マイケル・バーンズ

ドイツ連邦共和国デー - 5 3 5 4 7 ブライトシャイト、アウフ・デム・シャイト 5 6 番

(72)発明者 マンフレート・シュミット

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 4 0 ドルマゲン、ツアイジッヒシュトラッセ 5 番

(72)発明者 イェンス・クラウゼ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 3 ケルン、ドイツ - ミュールハイマー・シュトラッセ 2 1 9 番

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 3 9 2 0 2 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 2 3 0 4 2 (J P , A)

特開平 0 4 - 2 3 9 0 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 4 / 0 0 - 4 2

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