

(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2004-123767

(P2004-123767A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08G 18/65

C08G 18/65

A

3J103

B29C 39/02

B29C 39/02

4F071

C08J 5/00

C08J 5/00

C F F

4F204

F16C 13/00

F16C 13/00

A

4J034

// B29K 75:00

B29K 75:00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-285406 (P2002-285406)

(22) 出願日

平成14年9月30日 (2002.9.30)

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社

東京都港区芝四丁目1番23号

(74) 代理人 100100066

弁理士 愛智 宏

(72) 発明者 野村 弘二

神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地

日本ポリウレタン工業株式会社内

Fターム(参考) 3J103 AA02 AA85 EA02 FA12 GA02

GA55 HA03 HA48

4F071 AA53 AA81 AF15 AF16 AF20

AF21 AF24 AF25 AF26 AF53

AF57 AH17 BB12 BC07

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタンエラストマー形成性組成物、ウレタンエラストマー成型物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】産業機械を構成する部品・部材など工学的用途において要求される高い硬度を有すると共に、良好な圧縮特性（小さい圧縮永久歪）を有する熱硬化性ウレタンエラストマーを形成することができる新規な組成物を提供することにある。

【解決手段】〔A〕トリレンジイソシアネート（TDI）に、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）および3官能のポリカプロラクトンポリオール（PCL）を反応させることにより得られる、平均官能基数が2.05～2.50であるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する主剤と；〔B〕アミノ基含有化合物および/または水酸基含有化合物を含有する硬化剤とからなることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

〔A〕トリレンジイソシアネート（TDI）に、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）および3官能のポリカプロラクトンポリオール（PCL）を反応させることにより得られる、平均官能基数が2.05～2.50であるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する主剤と；

〔B〕アミノ基含有化合物および/または水酸基含有化合物を含有する硬化剤とからなる二液硬化性のウレタンエラストマー形成性組成物。

【請求項 2】

前記〔A〕主剤を構成するイソシアネート基末端プレポリマーにおけるNCO含有量が4.0～15.0質量%である請求項1に記載のウレタンエラストマー形成性組成物。 10

【請求項 3】

前記ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）の数平均分子量が250～3,000であり、前記3官能のポリカプロラクトンポリオール（PCL）の数平均分子量が300～2,000である請求項1または請求項2に記載のウレタンエラストマー形成性組成物。

【請求項 4】

前記〔B〕硬化剤として、数平均分子量が500以下である短鎖ジアミンを含有する請求項1乃至請求項3の何れかに記載のウレタンエラストマー形成性組成物。

【請求項 5】

前記〔B〕硬化剤として、数平均分子量が500以下である短鎖ジアミンと、数平均分子量が250～6,000であるポリオールとを含有する請求項1乃至請求項3の何れかに記載のウレタンエラストマー形成性組成物。 20

【請求項 6】

請求項1乃至請求項5の何れかに記載のウレタンエラストマー形成性組成物の〔A〕主剤と〔B〕硬化剤とを成形型内で反応させることにより得られるウレタンエラストマー成型物。

【請求項 7】

請求項1乃至請求項5の何れかに記載のウレタンエラストマー形成性組成物の〔A〕主剤と〔B〕硬化剤とを成形型内で反応させる工程を含むウレタンエラストマー成型物の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ウレタンエラストマー形成性組成物、ウレタンエラストマー成型物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、硬度が高くて圧縮永久歪の小さいウレタンエラストマーを形成することのできる新規な組成物、そのような組成物により形成される、産業機械の構成部品・部材として好適なウレタンエラストマー成型物、およびそのようなウレタンエラストマーを製造する方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

例えば製紙ロール、製鉄ロールなど、産業機械を構成する部品・部材として、高硬度の熱硬化性ウレタンエラストマー成型物からなるものが使用されている。

【0003】

熱硬化性ウレタンエラストマー成型物は、有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤と、活性水素化合物からなる硬化剤とを混合し、当該混合物（ウレタンエラストマー形成性組成物）を成形型内で加熱硬化させることにより製造することができる。

【0004】

ここに、イソシアネート基末端プレポリマーを得るための『有機ポリイソシアネート』と 50

してトリレンジイソシアネート (TDI) を使用し、『ポリオール』として、ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) を使用し、さらに、硬化剤となる『活性水素化合物』として 3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン (MOCA) を使用することにより、高硬度 (JIS - A による硬度で 80 以上) の熱硬化性ウレタンエラストマー成型物を得ることができる。

【0005】

一方、産業機械を構成する部品・部材となる熱硬化性ウレタンエラストマー成型物には、へたりを抑制して耐久性の向上を図る観点から、圧縮永久歪が小さいことが要求される。

【0006】

しかしながら、高い硬度と、小さい圧縮永久歪の両方を満足する熱硬化性ウレタンエラストマーは知られていない。 10

例えば、TDI と PTMG とを反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー (主剤) と、MOCA (硬化剤) とを反応させて得られる上記のウレタンエラストマー成型物は、高い硬度を有するものの、圧縮永久歪が大きくて十分な耐久性を有するものではない。

この場合において、MOCA (硬化剤) に対するイソシアネート基末端プレポリマー (主剤) の配合割合を大きくすること (イソシアネート基末端プレポリマーリッチの状態とすること) により、形成されるエラストマーにアロファーネート架橋構造を導入して、圧縮特性の向上 (圧縮永久歪を小さくすること) を図ることが考えられる。

【0007】

しかしながら、圧縮永久歪が十分小さくなる程度に、イソシアネート基末端プレポリマーの配合割合を大きくすると、得られるウレタンエラストマー成型物の機械的強度および硬度が低下し、産業機械を構成する部品・部材として使用することができなくなる。換言すれば、機械的強度および硬度の低下を招かない程度の配合割合 (NCO 基の残留量) では、得られるウレタンエラストマー成型物において、十分な密度のアロファーネート架橋構造を導入することができず、その圧縮永久歪を十分に小さくすることはできない。 20

【0008】

最近において、2 官能の PTMG と、3 官能の低分子量トリオールとからなるポリオール成分を TDI に反応させることによってイソシアネート基末端プレポリマーを得、このプレポリマーと、芳香族ポリアミンとを成形型内で反応させてウレタンエラストマー成型物 30 を得る方法が紹介されている (例えば、特許文献 1 参照。)。

【0009】

しかしながら、このような製造方法においては、TDI との反応に供される 3 官能のトリオールが、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなど、低分子量 (平均分子量 = 90 ~ 150) のものであり、しかも、その使用量が僅か (PTMG 95 ~ 99.25 質量部に対して、0.5 ~ 5 質量部) であるために、得られるウレタンエラストマー成型物の圧縮永久歪を十分に小さくすることができない (圧縮永久歪を小さくする寄与率が低い。)。また、低分子量のトリオールを導入してイソシアネート基末端プレポリマーを調製すると、反応性が過大 (反応が速く) となり、得られるプレポリマー中に部分的なゲル化物が発生する。このため、圧縮特性の改善を図るために必要な量の低分子量トリオールを導入することは不可能である。 40

【0010】

【特許文献 1】

特開平 7 - 188368 号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。

本発明の目的は、産業機械を構成する部品・部材など工学的用途において要求される高い硬度を有すると共に、良好な圧縮特性 (小さい圧縮永久歪) を有する熱硬化性ウレタンエラストマーを形成することができる新規な組成物を提供することにある。 50

本発明の他の目的は、高い硬度と、良好な圧縮特性（小さい圧縮永久歪）とを兼ね備えたウレタンエラストマー成型物を提供することにある。

本発明の他の目的は、高い硬度と、良好な圧縮特性とを兼ね備えるとともに、物性のバランスにも優れ、産業機械を構成する部品・部材（特にロール）として長期にわたり使用することのできる耐久性に優れたウレタンエラストマー成型物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、上記のような優れたウレタンエラストマー成型物を確実に製造することのできる方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、2官能のPTMGと、3官能のポリカプロラクトンポリオールとからなるポリオール成分をTDIに反応させることによって、特定範囲の平均官能基数を有するイソシアネート基末端プレポリマーを得、このプレポリマーを主剤として、活性水素化合物からなる硬化剤と反応させることにより、高い硬度と、良好な圧縮特性（小さい圧縮永久歪）とを兼ね備えたウレタンエラストマーが得られることを見出し、かかる知見に基いて本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 3 】

本発明のウレタンエラストマー形成性組成物は、〔A〕トリレンジイソシアネート（TDI）に、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）および3官能のポリカプロラクトンポリオール（PCL）を反応させることにより得られる、平均官能基数が2.05～2.50であるイソシアネート基末端プレポリマーを含有する主剤と；〔B〕アミノ基含有化合物および／または水酸基含有化合物を含有する硬化剤とからなることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

本発明のウレタンエラストマー形成性組成物においては、下記の形態が好ましい。

- （1）前記主剤を構成するイソシアネート基末端プレポリマーにおけるNCO含有量が4.0～15.0質量％であること。
- （2）前記PTMGの数平均分子量が250～3,000であり、前記PCLの数平均分子量が300～2,000であること。
- （3）前記硬化剤の構成成分として、数平均分子量が500以下である短鎖ジアミンを含有すること。
- （4）前記硬化剤の構成成分として、数平均分子量が500以下である短鎖ジアミンと、数平均分子量が250～6,000であるポリオールとを含有すること。

【 0 0 1 5 】

本発明のウレタンエラストマー成型物は、本発明の組成物の主剤と硬化剤とを成型型内で反応させることにより得られることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明の製造方法は、本発明の組成物の主剤と硬化剤とを成型型内で反応させる工程を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

<ウレタンエラストマー形成性組成物>

本発明の組成物は、特定のイソシアネート基末端プレポリマーを含有する主剤と、アミノ基含有化合物および／または水酸基含有化合物を含有する硬化剤とからなる二液硬化性の組成物である。

【 0 0 1 8 】

本発明の組成物を構成する主剤は、TDIに、2官能のPTMGおよび3官能のPCLを反応させることにより得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有してなる。

【 0 0 1 9 】

主剤を構成するイソシアネート基末端プレポリマーの製造において、TDIとの反応に供

されるポリオール成分として、2官能のPTMGと、3官能のPCLとが併用されることにより、最終的に得られるウレタンエラストマーに、PCLに由来する架橋構造が導入され、この結果、当該ウレタンエラストマーは、高い硬度（JIS-Aによる硬度で80以上）と、良好な圧縮特性（小さい圧縮永久歪）とを兼ね備えたものとなる。

【0020】

3官能のPCLに代えて、他の種類の3官能ポリオールを使用しても、最終的に得られるウレタンエラストマーに高い硬度および良好な圧縮特性の両方を満足させることはできない。

例えば、3官能のPCLに代えてポリオキシプロピレングリコール（PPG）を使用しても、最終的に得られるウレタンエラストマーの圧縮特性を十分に改善することができないばかりか、産業機械を構成する部品・部材など工学的用途において要求される硬度や強度を具備することができなくなる。

10

また、3官能のPCLに代えて、トリメチロールプロパン（TMP）などの、低分子量のトリオール（3官能ポリオール）を使用しても、架橋間距離を十分に確保することができないため、最終的に得られるウレタンエラストマーの圧縮特性を十分に改善することができない。また、上述した問題（プレポリマーの部分的なゲル化）から、その使用量も少量に制限される。

【0021】

イソシアネート基末端プレポリマーを得るために使用されるPTMGとしては、その数平均分子量が250～3,000であるものが好ましく、更に好ましくは、その数平均分子量が650～2,000のものである。

20

使用するPTMGの数平均分子量が過小である場合には、得られるプレポリマーの経時的安定性が劣るものとなり、安定したウレタンエラストマーを得ることが困難となる。一方、この数平均分子量が過大である場合には、得られるプレポリマーの粘度が増大し、これを主剤とするエラストマー形成性組成物の注型操作が困難となる。

【0022】

PTMGの市販品としては、PTG-650SN、PTG-850SN、PTG-1000SN、PTG-1300SN、PTG-1500SN、PTG-1800SN、PTG-2000SN、PTG-3000SN（以上、保土谷化学工業（株）製）などを挙げることができる。

30

【0023】

イソシアネート基末端プレポリマーを得るために使用される『3官能のPCL』としては、ラクトン類と、3官能のポリオール（トリオール）とを反応させることにより得られる。

ここに、3官能のPCLを得るために使用するラクトン類としては、ε-カプロラクトン、α-カプロラクトン、β-カプロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-カプロラクトン、α-メチル-ε-カプロラクトン、β-メチル-ε-カプロラクトンなどを挙げることができる。

また、3官能のPCLを得るために使用するポリオール（トリオール）としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどを挙げることができる。

40

【0024】

本発明に使用する3官能のPCLの数平均分子量は300～2,000であることが好ましく、更に好ましくは500～1,500とされる。

PCLの数平均分子量が過小である場合には、架橋間距離を十分に確保することができないため、最終的に得られるウレタンエラストマーの圧縮特性を十分に改善することができないことがある。一方、この数平均分子量が過大である場合には、架橋間距離が長くなり過ぎるために、最終的に得られるウレタンエラストマーの圧縮特性を十分に改善することができないことがある。

【0025】

3官能のPCLの市販品としては、PCL-303、PCL-305、PCL-308、

50

PCL-312、PCL-L312AL、PCL-320、PCL-L320AL、PCL-L320ML、PCL-L330AL（以上、ダイセル化学工業（株）製）などを挙げることができる。

【0026】

PTMGとPCLの使用割合としては、PTMGの有するOH基と、PCLの有するOH基との比率が95：5～50：50（モル％）となるような割合であることが好ましく、更に好ましくは90：10～60：40（モル％）となるような割合とされる。

3官能のPCLの使用割合が過小であると、圧縮特性の向上効果を十分に達成することができない。一方、PCLの使用割合が過大であると、得られるプレポリマーの粘度が上昇し、部分的なゲル化物を生成することがあり、また、最終的に得られるウレタンエラストマーの引裂強度の低下を招くおそれがある。

10

【0027】

イソシアネート基末端プレポリマーを得るために、TDIとの反応に供される化合物として、本発明の効果を損なわない範囲において、PTMGおよびPCL以外の活性水素化合物（鎖延長剤）を併用してもよい。

かかる活性水素化合物としては、エチレングリコール（EG）、1,2-プロピレングリコール（1,2-PG）、1,3-プロピレングリコール（1,3-PG）、1,3-ブタンジオール（1,3-BD）、1,4-ブタンジオール（1,4-BD）、1,5-ペンタンジオール（1,5-PD）、1,6-ヘキサジオール（1,6-HD）、メチルペンタンジオール（MPD）、ネオペンチルグリコール（NPG）、ジエチレングリコール（DEG）、トリエチレングリコール（TEG）などの短鎖ジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン（TMP）、ヘキサントリオールなどの短鎖トリオールなどを例示することができる。

20

【0028】

イソシアネート基末端プレポリマーは、TDIと、PTMGと、3官能のPCLと、任意成分である活性水素化合物（鎖延長剤）とを混合し、この混合物を加熱することにより調製することができる。ここに、反応条件としては、50～100 で1～5時間とされる。

【0029】

イソシアネート基末端プレポリマーを得るために使用されるTDIと、活性水素化合物（PTMG、3官能のPCL、任意成分である鎖延長剤）との使用割合としては、前者の有するNCO基の数をa、後者の有するOH基の数をbとするとき、 $a:b([NCO]:[OH])=1.5:1.0\sim4.0:1.0$ となる割合であることが好ましく、更に好ましくは $1.6:1.0\sim3.5:1.0$ となる割合とされる。

30

【0030】

イソシアネート基末端プレポリマーの平均官能基数は、通常2.05～2.50とされ、好ましくは2.10～2.40とされる。

イソシアネート基末端プレポリマーの平均官能基数が2.05未満である場合には、最終的に得られるウレタンエラストマーの圧縮特性を十分に改善することができない。一方、この平均官能基数が2.50を超える場合には、架橋点の数が過大となって、最終的に得られるウレタンエラストマーが著しく脆いものとなったり、高い硬度を有するものとならなったりする。

40

【0031】

イソシアネート基末端プレポリマーのNCO含有量としては、4.0～15.0質量％であることが好ましく、更に好ましくは5.6～12.5質量％とされる。

NCO含有量が4.0質量％未満であるイソシアネート基末端プレポリマーは、粘度が高くて流動性に劣るものであり、これを主剤とする組成物の注型操作が困難となる。一方、NCO含有量が15.0質量％を超えるイソシアネート基末端プレポリマーは、活性水素化合物（硬化剤）との反応性が過大であり、これを主剤とする組成物（硬化剤との混合物）は、流動性が急激に低下して注型操作が困難となる。

50

【0032】

本発明の組成物を構成する硬化剤は、アミノ基含有化合物および/または水酸基含有化合物を含有してなる。本発明で使用される好ましい硬化剤としては、

(i) 数平均分子量が500以下である短鎖ジアミンを含有する硬化剤、

(ii) 数平均分子量が500以下である短鎖ジアミンと、数平均分子量が250～6,000であるポリオールとを含有する硬化剤を挙げることができる。

【0033】

ここに、硬化剤を構成する好ましい短鎖ジアミンとしては、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MOCA)、トリメチレン-ビス(4-アミノベンゾート)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルフェニルメタン、2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチレンアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジイソプロピルルアニリン、ビス(メチルチオ)-2,4-トルエンジアミン、ビス(メチルチオ)-2,6-トルエンジアミンなどを挙げることができる。これらのうち、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MOCA)が特に好ましい。

【0034】

また、短鎖ジアミンと併用されて硬化剤を構成するポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール(PEG)；ポリオキシプロピレングリコール(PPG)；ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)；環式エーテル(例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラヒドロフラン)を、脂肪族ジオール(例えばエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール)を開始剤として、開環重合させることにより製造されるポリエーテルポリオールを挙げることができる。

【0035】

本発明のウレタンエラストマー形成性組成物は、二液硬化性の組成物であり、エラストマーを形成する時に、主剤(イソシアネート基末端プレポリマー)と、硬化剤(アミノ基含有化合物および/または水酸基含有化合物)とが混合される。

本発明のウレタンエラストマー形成性組成物において、主剤と、硬化剤の混合割合としては、前者の有するNCO基の数をAとし、後者の有する活性水素原子の数をBとするとき、 $A:B=1.0:0.7\sim1.0:1.0$ となる割合であることが好ましく、更に好ましくは $1.0:0.75\sim1.0:0.95$ となる割合、特に好ましくは $1.0:0.80\sim1.0:0.90$ となる割合とされる。

【0036】

本発明の組成物には、酸化防止剤、脱泡剤、紫外線吸収剤、触媒、反応調節剤、可塑剤、離型剤、補強剤、充填剤(無機充填剤・有機充填剤)、安定剤、着色剤(顔料・染料)、難燃性向上剤、光安定剤など、ウレタンエラストマーを形成するための従来公知の組成物に使用されている各種の物質を任意成分として含有することができる。

【0037】

<ウレタンエラストマー成型物の製造方法>

本発明の製造方法は、本発明の組成物を構成する主剤(イソシアネート基末端プレポリマー)と、硬化剤(アミノ基含有化合物および/または水酸基含有化合物)とを成型型内で反応させる工程を含む点に特徴を有する。

【0038】

本発明の製造方法は、例えば、以下に示す工程からなる。

(1) 主剤(イソシアネート基末端プレポリマー)と、硬化剤(アミノ基含有化合物および/または水酸基含有化合物)とを混合し、必要に応じて、混合物(本発明の組成物)の脱泡処理を行う混合工程。

10

20

30

40

50

(2) 予熱された成型型に本発明の組成物を注入し、成型型内において、主剤と硬化剤とを反応させる硬化工程。

(3) 硬化して得られた成型物を成型型から取り出す脱型工程。

【0039】

上記の「混合工程」において使用する主剤および硬化剤は、それぞれ加熱されていることが好ましい。また、主剤と硬化剤とを混合する前に、それぞれの脱泡処理を行ってもよい。混合方法としては、特に限定されるものではなく、各種の混合機を使用する公知の方法を実施することができる。

【0040】

上記の「硬化工程」において、硬化条件（反応条件）としては、60～200 で1～2 10
0時間であることが好ましく、更に好ましくは80～130 で3～10時間とされる。

【0041】

<ウレタンエラストマー成型物>

本発明の製造方法により、本発明のウレタンエラストマー成型物が得られる。

後述する実施例の結果からも明らかなように、本発明のウレタンエラストマー成型物は、高い硬度（JIS-Aによる硬度で80以上、好ましくは90以上）と、良好な圧縮特性（小さい圧縮永久歪）とを兼ね備えており、また、物性（引張強度・伸び・引裂強度）のバランスにも優れている。

従って、本発明のウレタンエラストマー成型物は、製紙ロール、製鉄ロールなど、産業機械を構成する部品・部材として好適に使用することができる。 20

また、本発明のウレタンエラストマー成型物は、良好な圧縮特性を有しているので、長期にわたり使用してもへたりが生じにくく、耐久性に優れた部品・部材を構成することができる。

【0042】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」および「%」は、それぞれ、「質量部」および「質量%」を意味する。

【0043】

<実施例1>

下記表1に示す処方に従って、TDI 25.0部と、数平均分子量 = 1, 000のPTMG「PTG-1000SN」（保土谷化学工業（株）製）65.8部と、数平均分子量 = 1, 250の3官能PCL「PCL-312」（ダイセル化学工業（株）製）9.2部とを混合し、この混合液を75 で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.10、NCO含有量が5.6質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表1に示す処方に従って、硬化剤としてMOC A 16.0部を準備した。

【0044】

上記のようにして得られた主剤（イソシアネート基末端プレポリマー）を80 に加熱するとともに、上記のようにして準備した硬化剤（MOC A）を120 に加熱し、当該主剤（80 ）と、当該硬化剤（120 ）とをアジター混合機を使用して1分間にわたり混合処理することにより本発明の組成物（〔NCO〕：〔活性水素〕 = 1.00：0.90〔モル比〕）を調製した。 40

このようにして得られた本発明の組成物を、120 に予熱された成型型（後述する評価測定用の試験片を作製することのできる複数の金型）に注入し、当該混合物を120 で5時間加熱して硬化反応を行わせた。その後、得られた成型物（本発明の成型物）を成型型から取り出した。

【0045】

<実施例2>

下記表1に示す処方に従って、TDI 21.7部と、数平均分子量 = 2, 000のPT 50

M G「P T G - 2 0 0 0 S N」(保土谷化学工業(株)製)73.2部と、数平均分子量 = 550の3官能P C L「P C L - 3 0 5」(ダイセル化学工業(株)製)5.1部とを混合し、この混合液を75 で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.20、N C O含有量が6.2質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表1に示す処方に従って、硬化剤としてM O C A 17.7部を準備した。

上記のようにして得られた主剤および準備した硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様にして混合処理することにより、本発明の組成物(〔N C O〕:〔活性水素〕=1.00:0.90[モル比])を調製し、得られた本発明の組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って本発明の成型物を製造した。

10

【0046】

<実施例3>

下記表1に示す処方に従って、T D I 32.0部と、数平均分子量 = 650のP T M G「P T G - 6 5 0 S N」(保土谷化学工業(株)製)43.6部と、数平均分子量 = 850の3官能P C L「P C L - 3 0 8」(ダイセル化学工業(株)製)24.4部とを混合し、この混合液を75 で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.30、N C O含有量が6.2質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表1に示す処方に従って、硬化剤としてM O C A 17.7部を準備した。

上記のようにして得られた主剤および準備した硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様にして混合処理することにより、本発明の組成物(〔N C O〕:〔活性水素〕=1.00:0.90[モル比])を調製し、得られた本発明の組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って本発明の成型物を製造した。

20

【0047】

<実施例4>

下記表1に示す処方に従って、T D I 34.0部と、数平均分子量 = 2,000のP T M G「P T G - 2 0 0 0 S N」35.0部と、数平均分子量 = 1,000のP T M G「P T G - 1 0 0 0 S N」17.4部と、数平均分子量 = 850の3官能P C L「P C L - 3 0 8」12.7部とを混合し、この混合液を75 で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.30、N C O含有量が12.0質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

30

一方、下記表1に示す処方に従って、M O C A 27.0部と、数平均分子量 = 1,000のP T M G「P T G - 1 0 0 0 S N」(保土谷化学工業(株)製)27.0部とを混合して硬化剤を調製した。

上記のようにして得られた主剤および硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様にして混合処理することにより、本発明の組成物(〔N C O〕:〔活性水素〕=1.00:0.90[モル比])を調製し、得られた本発明の組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って本発明の成型物を製造した。

40

【0048】

<実施例5>

下記表1に示す処方に従って、T D I 37.5部と、数平均分子量 = 1,000のP T M G「P T G - 1 0 0 0 S N」39.9部と、数平均分子量 = 850の3官能P C L「P C L - 3 0 8」22.6部とを混合し、この混合液を75 で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.40、N C O含有量が12.5質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表1に示す処方に従って、M O C A 28.2部と、数平均分子量 = 1,000のP T M G「P T G - 1 0 0 0 S N」28.2部とを混合して硬化剤を調製した。

上記のようにして得られた主剤および硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様にして混合処理することにより、本発明の組成物(〔N C O〕:〔活性水素〕=1.00:0.90[モル比])を調製し、得られた本発明の組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って本発明の成型物を製造した。

50

90 [モル比])を調製し、得られた本発明の組成物を使用したこと以外は実施例1と同様に、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って本発明の成型物を製造した。

【0049】

<比較例1>

下記表1に示す処方に従って、TDI 22.3部と、数平均分子量 = 1, 000のPTMG「PTG-1000SN」77.7部とを混合し、この混合液を75℃で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.00、NCO含有量が4.2質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。一方、下記表1に示す処方に従って、硬化剤としてMOCA 12.0部を準備した。

上記のようにして得られた主剤および準備した硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様に混合処理することにより、比較用の組成物([NCO]:[活性水素]) = 1.00:0.90 [モル比])を調製し、得られた組成物を使用したこと以外は実施例1と同様に、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って比較用の成型物を製造した。

【0050】

<比較例2>

下記表1に示す処方に従って、TDI 28.6部と、数平均分子量 = 1, 000のPTMG「PTG-1000SN」35.7部と、数平均分子量 = 650のPTMG「PTG-650SN」35.7部とを混合し、この混合液を75℃で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.00、NCO含有量が6.2質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表1に示す処方に従って、硬化剤としてMOCA 17.7部を準備した。

上記のようにして得られた主剤および準備した硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様に混合処理することにより、比較用の組成物([NCO]:[活性水素]) = 1.00:0.90 [モル比])を調製し、得られた組成物を使用したこと以外は実施例1と同様に、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って比較用の成型物を製造した。

【0051】

<比較例3>

下記表1に示す処方に従って、TDI 28.2部と、数平均分子量 = 2, 000のPTMG「PTG-2000SN」21.5部と、数平均分子量 = 650のPTMG「PTG-650SN」50.3部とを混合し、この混合液を75℃で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.00、NCO含有量が6.2質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表1に示す処方に従って、硬化剤としてMOCA 13.4部を準備した。

上記のようにして得られた主剤および準備した硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様に混合処理することにより、比較用の組成物([NCO]:[活性水素]) = 1.00:0.70 [モル比])を調製し、得られた組成物を使用したこと以外は実施例1と同様に、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って比較用の成型物を製造した。

【0052】

<比較例4>

下記表1に示す処方に従って、TDI 36.0部と、数平均分子量 = 1, 000のPTMG「PTG-1000SN」64.0部とを混合し、この混合液を75℃で3時間加熱することにより、平均官能基数が2.00、NCO含有量が12.0質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表1に示す処方に従って、MOCA 25.6部と、数平均分子量 = 1, 000のPTMG「PTG-1000SN」25.6部とを混合して硬化剤を調製した。

上記のようにして得られた主剤および硬化剤を使用したこと以外は実施例1と同様に混合処理することにより、比較用の組成物([NCO]:[活性水素]) = 1.00:0.85 [モル比])を調製し、得られた組成物を使用したこと以外は実施例1と同様に、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って比較用の成型物を製造した。

【0053】

10

20

30

40

50

< 比較例 5 >

下記表 1 に示す処方に従って、TDI 42.4 部と、数平均分子量 = 650 の PTMG「PTG-650SN」57.6 部とを混合し、この混合液を 75 で 3 時間加熱することにより、平均官能基数が 2.00、NCO 含有量が 13.0 質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

一方、下記表 1 に示す処方に従って、MOC A 29.4 部と、数平均分子量 = 1,000 の PTMG「PTG-1000SN」29.4 部とを混合して硬化剤を調製した。

上記のようにして得られた主剤および硬化剤を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして混合処理することにより、比較用の組成物（〔NCO〕：〔活性水素〕 = 1.00 : 0.90 [モル比]）を調製し、得られた組成物を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って比較用の成型物を製造した。 10

【0054】

< ウレタンエラストマー成型物の評価 >

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 5 により得られたウレタンエラストマー成型物の各々について、JIS K 7312 に準拠して、硬度（JIS-A 型硬度計による硬度）、引張強度、破断伸び、引裂強度および圧縮永久歪を測定した。結果を併せて表 1 に示す

ここに、各測定は、温度 23 , 相対湿度 60 % の恒温恒湿環境下で行った。また、圧縮永久歪における試験条件（温度・放置時間）は、70 で 22 時間とした。

【0055】

【表 1】

仕 剤 (NCO基末端ポリマー)	官 能 基 数 f	2	数 平 均 分 子 量 Mn	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
TDI				25.0	21.7	32.0	34.0	37.5	22.3	28.6	28.2	36.0	42.4
PTG-2000SN	2	2	2,000	—	73.2	—	35.0	—	—	—	21.5	—	—
PTG-1000SN	2	2	1,000	65.8	—	—	17.4	39.9	77.7	35.7	—	64.0	—
PTG-650SN	2	2	650	—	—	43.6	—	—	—	35.7	50.3	—	57.6
PCL-312	3	3	1,250	9.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PCL-308	3	3	850	—	—	24.4	12.7	22.6	—	—	—	—	—
PCL-305	3	3	550	—	5.1	—	—	—	—	—	—	—	—
TDIと(PTMGおよびPCL)の使用割合 ([NCO]/[OH]) (モル比)				1.92 1.00	2.39 1.00	1.67 1.00	3.42 1.00	2.71 1.00	1.65 1.00	1.82 1.00	1.84 1.00	3.23 1.00	2.75 1.00
平均官能基数				2.10	2.20	2.30	2.30	2.40	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
NCO含有量 [%]				5.6	6.2	6.2	12.0	12.5	4.2	6.2	6.2	12.0	13.0
MOCA				16.0	17.7	17.7	27.0	28.2	12.0	17.7	13.4	25.6	29.4
PTG-1000SN (f=2, Mn=1,000)				—	—	—	27.0	28.2	—	—	—	25.6	29.4
反応当量 (KOHmg/g)				420	420	420	266	266	420	420	420	266	266
配合比 (α) 主剤の[NCO] 硬化剤の[活性水素] (モル比)				1.00 0.90	1.00 0.90	1.00 0.90	1.00 0.90	1.00 0.90	1.00 0.90	1.00 0.90	1.00 0.70	1.00 0.85	1.00 0.90
硬度 (JIS-A)				90	95	96	96	97	90	95	76	92	97
引張強度 (Tb) [MPa]				38	46	54	48	51	43	48	29	45	50
破断伸び (Eb) [%]				280	260	250	270	260	470	350	260	320	330
引裂強度 (Tr) [MPa]				43	54	47	51	52	70	85	38	58	68
圧縮永久歪 [%]				17	19	19	19	20	27	35	25	26	38

10

20

30

40

50

【0056】

< 比較例 6 >

3官能PCLに代えて、数平均分子量 = 700の3官能PPG「G-700」(旭電化工業(株)製)6.5部を使用したこと以外は実施例2と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマーからなる主剤を調製した。

このようにして得られた主剤を使用したこと以外は実施例2と同様にして、主剤と硬化剤とを混合処理することにより、比較用の組成物([NCO]:[活性水素]=1.00:0.90[モル比])を調製し、得られた組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って比較用の成型物を製造した。

得られた成型物について、上記と同様にして硬度、引張強度、破断伸び、引裂強度および圧縮永久歪を測定した。結果は下記のとおりである。

【0057】

- ・ 硬度 (J I S - A) : 9 2
- ・ 引張強度 (T b) : 2 9 M P a
- ・ 破断伸び (E b) : 1 8 0 %
- ・ 引裂強度 (T r) : 3 8 M P a
- ・ 圧縮永久歪 : 2 6 %

【 0 0 5 8 】

< 比較例 7 >

3 官能 P C L に代えて、T M P 1 . 3 部を使用したこと以外は実施例 2 と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーを調製した。なお、得られたプレポリマーには部分的なゲル化が認められた。

10

2 0 0 メッシュの金網を用いてゲル化部分を濾別した後、当該プレポリマーを主剤として使用したこと以外は実施例 2 と同様にして、主剤と硬化剤とを混合処理することにより、比較用の組成物 ([N C O] : [活性水素] = 1 . 0 0 : 0 . 9 0 [モル比]) を調製し、得られた組成物を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、注型・組成物の硬化・脱型の各処理を行って比較用の成型物を製造した。

得られた成型物について、上記と同様にして硬度、引張強度、破断伸び、引裂強度および圧縮永久歪を測定した。結果は下記のとおりである。

【 0 0 5 9 】

- ・ 硬度 (J I S - A) : 9 4
- ・ 引張強度 (T b) : 3 8 M P a
- ・ 破断伸び (E b) : 2 2 0 %
- ・ 引裂強度 (T r) : 4 2 M P a
- ・ 圧縮永久歪 : 2 5 %

20

【 0 0 6 0 】**【 発明の効果 】**

本発明の組成物によれば、産業機械を構成する部品・部材など、工学的用途において要求される高い硬度 (J I S - A による硬度で 8 0 以上、特に 9 0 以上) を有するとともに、優れた圧縮特性 (小さい圧縮永久歪) を有する熱硬化性ウレタンエラストマーを形成することができる。

本発明の成型物は、高い硬度と、優れた圧縮特性 (小さい圧縮永久歪) とを兼ね備えており、また、物性 (引張強度・伸び・引裂強度) のバランスにも優れている。従って、製紙ロール、製鉄ロールなど、産業機械を構成する部品・部材として、本発明の成型物を好適に使用することができる。そして、優れた圧縮特性を有する本発明の成型物は、長期にわたり使用してもへたりが生じにくく、産業機械を構成する部品・部材としての耐久性に優れている。

30

本発明の製造方法によれば、高い硬度と、優れた圧縮特性とを兼ね備えたウレタンエラストマー成型物を確実に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 75:08

F I

C 0 8 L 75:08

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4F204 AA42L AA45 AB03 AB19 AH04 EA03 EA04 EB01 EE02 EE03
EE06 EK13 EK17
4J034 CA04 CA05 CB03 CC03 CC12 CC61 CC67 CD06 CD08 CD13
DF01 DF12 DG03 DG04 DG06 HA07 HA11 HC12 HC71 JA42
QA01 QA03 QA05 QB03 QB15 QB19 QC10 QD03 RA11