

(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2006-503941

(P2006-503941A)

(43) 公表日 平成18年2月2日(2006.2.2)

(51) Int. Cl.

C08G 18/42 (2006.01)

F I

C08G 18/42

A

テーマコード (参考)

4J034

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-545811 (P2004-545811)
 (86) (22) 出願日 平成15年10月8日 (2003.10.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年6月15日 (2005.6.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/011107
 (87) 国際公開番号 W02004/037882
 (87) 国際公開日 平成16年5月6日 (2004.5.6)
 (31) 優先権主張番号 10248949.1
 (32) 優先日 平成14年10月21日 (2002.10.21)
 (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 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンエラストマー、その製造方法及び使用

(57) 【要約】

本発明は、規定されたノード密度を有するポリウレタンエラストマー、特定のポリエーテルエステルポリオールを使用した該ポリウレタンエラストマーの製造方法、及びその使用、特に微孔質中実ポリウレタンエラストマー部材の製造のための使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.1 ~ 0.0001 モル / kg のノード密度を有するポリウレタンエラストマーであって、

a)

a 1) 12 個以下の炭素原子を有するジカルボン酸及び / 又はその誘導体の少なくとも 1 種、

a 2) 1000 ~ 6000 g / モルの数平均分子量、1.7 ~ 2.5 の平均官能価及び 70 ~ 100 % の第 1 級 OH 基含有量を有するポリエーテルポリオール of の少なくとも 1 種、並びに

a 3) 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量、2 ~ 8 の数平均官能価及び 1 分子あたり少なくとも 2 個の末端 OH 基を有するポリオール of の少なくとも 1 種

から重縮合により得られる、1000 ~ 6000 g / モルの数平均分子量、1.9 ~ 2.5 の数平均官能価、及びポリエーテルエステルのエーテル基対エステル基の比 0.3 ~ 2.5 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルエステルポリオール、

b) 任意に、10 ~ 149 の OH 価及び 1.7 ~ 4 の平均官能価を有し、ポリマーポリオールに対して 1 ~ 50 質量 % の充填剤を含むポリマーポリオール、

c) 1.8 ~ 2.1 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量を有する低分子量連鎖延長剤、並びに / 若しくは 2.2 ~ 8 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量を有する架橋剤を

d) 任意の触媒、

e) 任意の発泡剤、及び

f) 任意の添加剤

の存在下に、

g)

g 1) 有機ポリイソシアネート、

g 2) 変性ポリイソシアネート、

g 3) g 1) 及び / 又は g 2) 並びにポリオール x) に基づく NCO プレポリマー (ただし、ポリオール x) は、x 1) ポリエステルポリオール、x 2) ポリエーテルエステルポリオール及び x 3) x 1) と x 2) との混合物から選択される)

g 4) g 1)、g 2) 及び / 又は g 3) の混合物

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリイソシアネート

と反応させることにより得ることができる、ポリウレタンエラストマー。

【請求項 2】

ポリイソシアネート g 1) は、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又はそれらの混合物である請求項 1 に記載のポリウレタンエラストマー。

【請求項 3】

ポリオール a 3) は、1,4-ブタンジオール、1,2-エタンジオール、ジエチレングリコール、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ソルピタン、ペンタエリトリール、トリエタノールアミン及びグリセロールからなる群から選択される請求項 1 に記載のポリウレタンエラストマー。

【請求項 4】

a)

a 1) 12 個以下の炭素原子を有するジカルボン酸及び / 又はその誘導体の少なくとも 1 種、

a 2) 1000 ~ 6000 g / モルの数平均分子量、1.7 ~ 2.5 の平均官能価及び 70 ~ 100 % の第 1 級 OH 基含有量を有するポリエーテルポリオール of の少なくとも 1 種、並びに

a 3) 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量、2 ~ 8 の数平均官能価及び 1 分子あたり

10

20

30

40

50

少なくとも 2 個の末端 OH 基を有するポリオール of 少なくとも 1 種

から重縮合により得られる、1000 ~ 6000 g / モルの数平均分子量、1.9 ~ 2.5 の数平均官能価、及びポリエーテルエステル of エーテル基対エステル基の比 0.3 ~ 2.5 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルエステルポリオール、

b) 任意に、10 ~ 149 の OH 価及び 1.7 ~ 4 の平均官能価を有し、ポリマーポリオールに対して 1 ~ 50 質量 % の充填剤を含むポリマーポリオール、

c) 1.8 ~ 2.1 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量を有する低分子量連鎖延長剤、並びに / 若しくは 2.2 ~ 8 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量を有する架橋剤を

d) 任意の触媒、

e) 任意の発泡剤、及び

f) 任意の添加剤

の存在下に、

g)

g 1) 有機ポリイソシアネート、

g 2) 変性ポリイソシアネート、

g 3) g 1) 及び / 又は g 2) 並びにポリオール x) に基づく NCO プレポリマー (ただし、ポリオール x) は、x 1) ポリエステルポリオール、x 2) ポリエーテルエステルポリオール及び x 3) x 1) と x 2) との混合物から選択される)

g 4) g 1)、g 2) 及び / 又は g 3) の混合物

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリイソシアネート

と反応させることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリウレタンエラストマーの製造方法。

【請求項 5】

エラストマー成形品、特に 180 ~ 1200 kg / m³ の密度を有する靴底の製造のための、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリウレタンエラストマーの使用。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリウレタンエラストマーから製造された、工業製品及び消費財、特に靴底のためのエラストマー成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、規定されたノード (架橋) 密度を有するポリウレタンエラストマー、特定のポリエーテルエステルポリオールを使用した該ポリウレタンエラストマーの製造方法、及びその使用、特に微孔質中実ポリウレタンエラストマー部材の製造のための使用に関する。

【背景技術】

【0002】

いわゆるソフトセグメント中にポリエーテル基とポリエステル基の両方を同時に含むポリウレタンの種々の製法は、すでに記載されている。

【0003】

改良 (Plominska-Michalak, B.; Lisoska, R.; Balas, A., Journal of Elastomers and Plastics (26) 1994, 327 - 334) は、ポリエーテル系 NCO プレポリマーをポリエステルポリオールと反応させることにある。得られるポリウレタンエラストマーでは、摩耗が低減され、室温及び -15 での長期曲げ強さが改良され、NCO プレポリマーの粘度は、ポリエステル系 NCO プレポリマーに比べて低下する。しかしながら、反応成分間の粘度の差が大きいため、問題なく成分を混合することがより困難になることは、欠点である。別の欠点は、ポリウレタンエラストマーのいわゆるソフトセグメントにおける、最終特性を損なうミクロ相分離の危険性が内在することである。

【0004】

10

20

30

40

50

別の改良 (DE-A 199 27 188) は、ポリオール処方中でのポリエーテルとポリエステルとの物理的混合を提案する。この方法では、純粋なポリエーテルポリウレタンに比べて改良された耐油性を有するポリウレタンを得ることができる。ポリオール処方の不適当な貯蔵寿命は不利である。何故なら、ポリエステルとポリエーテルとの低い相溶性により比較的短時間の内に微視的な偏析が起こるからである。そのような系のユーザは、貯蔵及び輸送の面で望ましくない困難を経験している。

【 0 0 0 5 】

上記の欠点は、不連続合成方法：ポリエーテルへの付加、アルキレンオキシドによるポリエステルアルコキシル化、アルキレンオキシドによる重縮合、2段階及び1段階重縮合により製造することができる分離に対して安定なポリエーテルエステルポリオールにより、解消される。

10

【 0 0 0 6 】

しかしながら、実際には、そのようなポリエーテルエステルポリオールは、一般に良好な長期曲げ強さを有するポリウレタン (PU) を、特に加水分解的老化に付した場合、提供しないことが明らかである。

【 0 0 0 7 】

US-A-5436314 (ポリエーテルへの付加) では、強ブレンステッド酸の存在下に、カルボン酸又はその無水物をポリエーテルポリオールと反応させて、ランダムに分布したエステル基を有するポリエーテルエステルポリオールを得る。しかしながら、このような製品は、多くのポリエステルの良好な特性に実質的に寄与するが、異なる長さのポリメチレンセグメントを有さない。更に、強ブレンステッド酸の金属塩は、ポリエーテルエステルを汚染し、そのエステル結合の加水分解安定性を減少するので、ポリエーテルポリエステルを例えば靴底に使用すると、品質の低い製品しかできない。

20

【 0 0 0 8 】

アルキレンオキシドによりポリエステルのアルコキシル化する場合、最初にポリエステルを調製し、次いで、これをアルキレンオキシドでアルコキシル化する。これが広く採用されている方法であるが、この方法では、3ブロックコポリマー、ポリエステル-ブロック-ポリエーテルポリオールが生じる。この方法の本質的な欠点は、そのような構成で製造されたポリエステル-ブロック-ポリエーテルポリオールは、エステル交換平衡にないことである。それ故に、ポリエステル-ブロック-ポリエーテルポリオールは、高温において転移し、その構造を失うことがある。このことは、貯蔵安定性に望ましくない影響を与える。

30

【 0 0 0 9 】

DE-A 198 58 104 では、ポリエステルカルボン酸が、第1段階で環状エステル、アルコール及びカルボン酸から合成され、次の段階で、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドにより、好ましくは付加的な触媒を使用せずに、アルコキシル化される。生成物は、硬質発泡体の原料となる。ここで、生成物は、収縮を抑え、強さを増し、結晶化傾向を小さくする。このような利点は、しかしながら、少なくとも1種のポリオール成分又はイソシアネートが、高度の架橋したポリウレタン系の生成を可能にする2よりも著しく大きい数平均官能価を有する場合にのみ、得られる。この技術分野で一般に知られているように、その方法では、良好な性質、例えば良好な長期曲げ強さを有する微孔質エラストマーは得られない。さらに、第1合成段階のポリエステルポリオールを合成するための環状エステルは、増大したコストをかけることなく調製することはできない。何故なら、環状エステルは、直鎖及び環式エステルの混合物から抽出又は蒸留により得なければならないからであり、これが上記方法の主たる欠点である。

40

【 0 0 1 0 】

US-A 4487853 では、中間体として酸の半エステルが、無水カルボン酸によるポリエーテルポリオールのエステル化により調製され、その後、アミン又はスズ化合物の触媒作用によりエトキシル化されて、エステル基が少なく末端第1級ヒドロキシル基の割合が高いポリエステル-コ-ポリエーテルポリオールが得られる。しかしながら、エステル基に対

50

してエーテル基を大過剰で用いることは不利であって、典型的なポリエーテルエステルポリオール又はポリエステル-ブロック-ポリエーテルポリオールの利点が完全に実現できない。一般に高価である無水ジカルボン酸を、ポリウレタンエラストマーの重要な原料であるアジピン酸エステル合成の出発物質として使用しなければならない。

【0011】

複金属シアン化物触媒が、WO 2001/27185 では利用されている。複金属シアン化物触媒は、ほとんど副生成物及び不飽和末端基を伴うことなく、ポリエステルからエーテルブロックを出発させることができる。生成物は、エーテル及びエステルと良好な混和性を有しており、同明細書は、界面活性剤又は相促進剤として推奨している。しかしながら、不利なことに、多数の末端第1級ヒドロキシル基を有するポリエーテルは複金属シアン化物触媒を用いては調製できないことが知られている。これは、エチレンオキシドの重合は少数のヒドロキシル官能基から出発し、高分子量ポリエチレンオキシド単位を構成するからである。この理由から、WO 2001/27185 に記載のポリエステル-ブロック-ポリエーテルポリオールは、特に低反応性の第2級ヒドロキシル基の大部分を有するポリオールが用途にとって十分である場合、ポリオール処方において限られた用途しかない。この制限は、多くの用途にとって重大な欠点である。

10

【0012】

DE-A 2110278 (アルキレンオキシドによる重縮合)では、ポリエーテルポリオール、無水カルボン酸及びアルキレンオキシドを、ワンポット法で反応させて、ランダム分布したポリエーテル単位を有するポリエーテルエステルポリオールを得ている。方法の特性の故に、アルキレンオキシドは、誘導体化されたジメチレンブリッジのみを形成する。ブタンジオールエステル又はヘキサジオールエステルで使用されるような、より長い炭素ブリッジは、不足している。その方法では、さらに高価な無水アジピン酸を使用しなければならない。

20

【0013】

DE-A 3437915 (2段階重縮合)では、ポリエーテルポリオールをカルボン酸又はその無水物若しくはカルボン酸エステルと反応させてポリエステルカルボン酸を得、ポリエステルカルボン酸を、第2段階で脂肪族アルコールと反応させて、実際のポリエーテルエステルポリオールを得ている。その場合の不利益は、一方では多段階反応であり、他方では高価な無水カルボン酸誘導体である。類似の方法がDE-A 3437915 に記載されている。その場合、常套のポリエステルポリカルボン酸は、ポリエーテルポリオールから形成されず、ポリエーテルポリオール及び脂肪族アルコールと反応される。

30

【0014】

EP-A 0 601 470 (1段階重縮合)によれば、ポリカルボン酸、アルカンジオール混合物及びポリエーテルポリオールを縮合させて、ポリエーテルエステルポリオール中のエーテル基対エステル基の比が0.3~1.5であるランダムに分布したポリエーテルエステルポリオールを得る。その方法の特定の利点は、そのようなポリエーテルエステルポリオールを使用して低減した曇りを有するポリウレタン軟質発泡体が製造できることである。同発明では、ポリエーテルエステルポリオールはポリイソシアネートと反応される。

【特許文献1】DE-A 199 27 188

40

【特許文献2】US-A-5436314

【特許文献3】DE-A 198 58 104

【特許文献4】WO 2001/27185

【特許文献5】DE-A 2110278

【特許文献6】DE-A 3437915

【特許文献7】EP-A 0 601 470

【非特許文献1】Plominska-Michalak, B.; Lisoska, R.; Balas, A., Journal of Elastomers and Plastics (26) 1994, 327 - 334

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 5 】

本発明の目的は、室温及び - 1 5 の両方で、及び加水分解老化（ 7 0 及び大気湿度 9 5 % で 7 日間）の後に、改良された長期曲げ特性を有する微孔質ポリウレタンを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

驚くべきことに、アルカンポリオール混合物及び特定のポリエーテルポリオールを含んでなり、数平均官能価が 1 . 9 ~ 2 . 5、好ましくは 1 . 9 5 ~ 2 . 1、特に好ましくは 2 . 0 0 1 ~ 2 . 0 8 であり、エーテル基対エステル基の比が 0 . 3 ~ 2 . 5、好ましくは 0 . 6 ~ 2 . 0、特に好ましくは 0 . 9 ~ 1 . 5 であるポリエーテルエステルポリオールは、ポリイソシアネートと反応して、非常に優れた長期曲げ強さを加水分解老化の前及び後に有する耐加水分解性ポリウレタンエラストマーを与え、ポリウレタンエラストマーのノード（結節）密度は 0 . 1 ~ 0 . 0 0 0 1 モル / kg、好ましくは 0 . 0 8 ~ 0 . 0 0 1 モル / kg、特に好ましくは 0 . 0 4 ~ 0 . 0 1 モル / kg であることが、見出された。

10

【 0 0 1 7 】

ポリウレタンエラストマーの「ノード密度」（単位：モル / kg）は、ポリウレタンエラストマー 1 kg あたりの、該エラストマーの 3 価永久化学的架橋点の数（モル）と理解される。この為に、2 を超える官能価を有するポリウレタンエラストマーの出発原料の全分子の量が含まれる。全ての架橋点を 3 価架橋点として処理することができるように、より高官能性の分子種の官能価は、別々に重み付けされる：3 官能性分子は 1、4 官能性分子は 2、5 官能性分子は 3、6 官能性分子は 4 のように、重み付けされる。この定義によれば、1 . 2 1 質量 % の 2 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート及び 9 8 . 7 9 質量 % の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物との同等に発泡された成分ポリエステルジオール、1 , 4 - ブタンジオール、トリエタノールアミン、ペンタエリトリールは、下記表に例として示した計算から理解されるように、0 . 6 9 モル / kg のノード密度を有する。

20

【 0 0 1 8 】

【 表 1 】

エラストマーのノード密度の計算例

成分	質量 (g)	分子量 (g/mol)	成分量 (モル)	官能 価	分子当たり の重み付け 3 官能性架 橋点	架橋点 (mol/100g)	架橋点 (mol/kg)
ホリスエステルジオール	35.47	3032.43	0.0117	2	0	0.000	0.00
1,4-ブタンジオール	8.87	90.12	0.0984	2	0	0.000	0.00
トリエタノールアミン	4.43	149.20	0.0297	3	1	0.030	0.30
ペンタエリトリール	2.66	136.20	0.0195	4	2	0.039	0.39
MDI*	48.57	250.75	0.1937	2	0	0.000	0.00
合計	100.00	合計架橋点 = エラストマーのノード密度 (モル/kg)					

30

*1.21 質量 % 2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと 98.89 質量 % 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物

【 0 0 1 9 】

従って、本発明は、0 . 1 ~ 0 . 0 0 0 1 モル / kg、好ましくは 0 . 0 8 ~ 0 . 0 0 1 モル / kg、特に好ましくは 0 . 0 4 ~ 0 . 0 1 モル / kg のノード密度を有するポリウレタンエラストマーであって、

40

a)

a 1) 1 2 個以下の炭素原子を有するジカルボン酸及び / 又はその誘導体の少なくとも 1 種、

a 2) 1 0 0 0 ~ 6 0 0 0 g / モル、好ましくは 2 5 0 0 ~ 5 0 0 0 g / モルの数平均分子量、1 . 7 ~ 2 . 5 の平均官能価及び 7 0 ~ 1 0 0 %、好ましくは 8 5 ~ 9 6 % の第 1 級 OH 基含有量を有するポリエーテルポリオールの少なくとも 1 種、並びに

a 3) 1 8 ~ 7 5 0 g / モル、好ましくは 1 8 ~ 4 0 0 g / モル、特に 6 2 ~ 2 0 0 g / モルの数平均分子量、2 ~ 8 の数平均官能価及び 1 分子あたり少なくとも 2 個の末端（

50

第 1 級) OH 基を有するポリオール of 少なくとも 1 種

から重縮合により得られる、1000 ~ 6000 g / モル、好ましくは 2500 ~ 5000 の数平均分子量、1.9 ~ 2.5、好ましくは 1.95 ~ 2.1、特に好ましくは 2.001 ~ 2.08 の数平均官能価、及びポリエーテルエステル of エーテル基対エステル基の比 0.3 ~ 2.5、好ましくは 0.6 ~ 2.0、特に好ましくは 0.9 ~ 1.5 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルエステルポリオール、

b) 任意に、10 ~ 149 の OH 価及び 1.7 ~ 4、好ましくは 1.8 ~ 3.5 の平均官能価を有し、ポリマーポリオールに対して 1 ~ 50 質量%、好ましくは 1 ~ 45 質量% の充填剤を含むポリマーポリオール、

c) 1.8 ~ 2.1 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モル、好ましくは 18 ~ 400 g / モル、特に好ましくは 62 ~ 200 g / モルの数平均分子量を有する低分子量連鎖延長剤、並びに / 若しくは 2.2 ~ 8、好ましくは 2.5 ~ 4 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モル、好ましくは 18 ~ 400 g / モル、特に好ましくは 62 ~ 250 g / モルの数平均分子量を有する架橋剤を

10

d) 任意の触媒、

e) 任意の発泡剤、及び

f) 任意の添加剤

の存在下に、

g)

g 1) 有機ポリイソシアネート、

20

g 2) 変性ポリイソシアネート、

g 3) g 1) 及び / 又は g 2) 並びにポリオール x) に基づく NCO プレポリマー (ただし、ポリオール x) は、x 1) ポリエステルポリオール、x 2) ポリエーテルエステルポリオール及び x 3) x 1) と x 2) との混合物から選択される)

g 4) g 1)、g 2) 及び g 3) の混合物

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリイソシアネート

と反応させることにより得ることができる、ポリウレタンエラストマー

を提供する。

【0020】

「ポリエーテルエステルポリオール」は、エーテル基、エステル基及び OH 基を有する化合物を意味すると理解される。

30

【0021】

本発明に従って使用されるポリエーテルエステルポリオール a) は、1000 ~ 6000 g / モル、好ましくは 2500 ~ 5000 の数平均分子量、1.9 ~ 2.5、好ましくは 1.95 ~ 2.1、特に好ましくは 2.001 ~ 2.08 の平均官能価、及びポリエーテルエステル of エーテル基対エステル基の比 0.3 ~ 2.5、好ましくは 0.6 ~ 2.0、特に好ましくは 0.9 ~ 1.5 を有する。

【0022】

12 個以下の炭素原子を有する有機ジカルボン酸 a 1) は、ポリエーテルエステルポリオールの製造に適しており、好ましくは 4 ~ 6 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸であり、これらは単独で又は混合物として使用される。挙げることができる例は、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、ピメリン酸及びセバシン酸、特にグルタル酸、フマル酸、コハク酸及びアジピン酸である。これらの無水物、更に 1 ~ 4 個の炭素原子を有する低分子量 1 価アルコールとのエステル及び半エステルは、使用することができるこれら酸の誘導体の例である。

40

【0023】

ポリエーテルエステルポリオールの製造の為の成分 a 2) としては、出発分子、好ましくは多価アルコールのアルコキシル化により得ることができるポリエーテルポリオールが使用される。出発分子は、少なくとも 2 価であるが、場合により、より高い官能価、特に 3 価の出発分子を含んでいてよい。アルコキシル化は、通常 2 段階で行われる。アルコキ

50

シル化は、まず、好ましくはプロピレンオキシド、又はそれほど好ましくはないが 1, 2 - ブチレンオキシド若しくは 2, 3 - ブチレンオキシドにより、塩基性触媒又は複金属シアン化物触媒の存在下に行われ、次いで、エチレンオキシドによるエトキシ化が行われる。ポリエーテルポリオール中のエチレンオキシド含有量は、10 ~ 40 質量%、好ましくは 15 ~ 35 質量%である。

【0024】

成分 a 3) は、好ましくは、第 1 級 OH 基及び 750 g / モル以下、好ましくは 18 ~ 400 g / モル、特に好ましくは 62 ~ 200 g / モルの数平均分子量を有する、ジオールを包含し、例えば、1, 2 - エタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、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 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、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 - ジオール及び 2 - ブチン - 1, 4 - ジオール、更に、エーテルジオール、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、並びにアルキレングリコール、例えばジエチレングリコールのオリゴマー混合物である。

10

【0025】

ジオールと共に、2 超 ~ 8、好ましくは 2 . 1 ~ 5、特に好ましくは 3 ~ 4 の数平均官能価を有するポリオール、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、ソルビタン及びペンタエリトリール、並びに 750 g / モル未満、好ましくは 18 ~ 400 g / モル、特に好ましくは 62 ~ 200 g / モルの数平均分子量を有し、トリオール又はテトラオールから出発したポリエチレンオキシドポリオールも使用できる。

20

【0026】

ジオールの群の個々の化合物は、単独で、又は他のジオール及びポリオールと組み合わせて、使用することができる。ジオール及びポリオールをポリエステルポリオールに添加しても反応せず、エステル化反応において重縮合平衡が達成されるまで反応しないとしても、ジオール及びポリオールをポリエステルポリオールに後で添加してよい。使用されるポリオールの相対量は、ポリエーテルエステルポリオール a) の所定の数平均ヒドロキシル官能価により制限される。

30

【0027】

ポリマー変性ポリオール、特にポリエーテル、ポリエステル又はポリエーテルエステルに基づくグラフトポリマーポリオールは、ポリマーポリオール b) として適している。適当なグラフト成分は、特にスチレン及び / 又はアクリロニトリルに基づくものであり、それは、アクリロニトリル、スチレン又は好ましくはスチレンとアクリロニトリルとの混合物（例えば、90 : 10 ~ 10 : 90、好ましくは 70 : 30 ~ 30 : 70 の質量比）のインサイチュウ重合により調製される。分散相として、ポリマーポリオールに対して通常 1 ~ 50 質量%、好ましくは 1 ~ 45 質量%の充填剤（例えば、無機充填剤、ポリウレア（PHD）、ポリヒドラジド、結合 t - アミノ基を有するポリウレタン及び / 又はメラミン）を含むポリオール分散体も、成分 b) として適している。

40

【0028】

本発明のポリウレタンエラストマーを製造するために、低分子量連鎖延長剤、2 . 2 ~ 8 の数平均官能価を有する架橋剤、及び連鎖延長剤と架橋剤との混合物を、付加的に成分 c) として使用することができる。

【0029】

そのような連鎖延長剤及び架橋剤 c) は、ポリウレタンエラストマーの機械的特性、特に硬さを調節するために使用される。適当な連鎖延長剤は、成分 a 3) に記載されている

50

ような化合物、更に、テレフタル酸の2～4個の炭素原子を有するグリコールとのジエステル（例えば、テレフタル酸 - ビス - 2 - ヒドロキシエチルエステル又はテレフタル酸 - ビス - 4 - ヒドロキシブチルエステル）、ヒドロキノン又はレゾルシノールのヒドロキシアルキレンエーテル（例えば、1,4 - ジ - (- ヒドロキシエチル)ヒドロキノン又は1,3 - (- ヒドロキシエチル)レゾルシノール）、2～12個の炭素原子を有するN - アルキルジアルカノールアミン（例えば、N - メチル - 及びN - エチルジエタノールアミン）である。成分a3)として記載した架橋剤に加えて、架橋剤は、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、2.2～8、好ましくは3～4の官能価を有し、通常750g/モル以下、好ましくは18～400g/モル、特に好ましくは62～200g/モルの分子量を有する芳香族及び脂肪族アミン及びジアミンである。

10

【0030】

使用されるポリエン及びテトラオールの相対量は、ポリエーテルポリエステルポリオールa)の平均OH官能価と共に、本発明のポリウレタンエラストマーの所定ノード密度により制限される。

成分c)は、単独で又は混合物として使用できる。連鎖延長剤と架橋剤との混合物も使用できる。

【0031】

成分d)として、当業者には通常であるアミン触媒を使用することができ、その例は、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及び高級同族体、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 - ジメ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)アジベート、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、ジアザビシクロウンデカン、モノシクロ及びビシクロアミジン、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）、アミド基（好ましくはホルムアミド基）を有する第3級アミン）などの、第3級アミンである。

20

30

【0032】

次のものも触媒とみなされる：

既知の第2級アミン（例えば、ジメチルアミン）とアルデヒド（好ましくはホルムアルデヒド）又はケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン又はシクロヘキサノン）及びフェノール類（例えば、フェノール、N - ノニルフェノール又はビスフェノールA）から調製されるマンニヒ塩基。イソシアネート基に対してツェレピチノフ活性である水素原子を有する触媒として第3級アミンは、例えば、トリエタノールアミン、トリイ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、それらとアルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド及びノ又はエチレンオキシド）との反応生成物、さらには第2級第3級アミンである。更に、炭素 - 珪素結合を有するシラアミンも触媒と使用でき、例えば、2,2,4 - トリメチル - 2 - シラモルホリン及び1,3 - ジエチルアミノメチルテトラメチルジシロキサンである。

40

【0033】

更に、窒素系塩基、例えば、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサヒドロトリアジンも考慮される。NCO基とツェレピチノフ活性水素原子との反応は、ラクタム及びアザラクタムによっても顕著に促進される。

【0034】

密なポリウレタンエラストマー、例えばポリウレタン靴底は、湿気及び物理的又は化学的発泡剤の不存在下に製造することができる。

50

【0035】

微孔質ポリウレタンエラストマーの製造には、発泡剤 e) として、好ましくは水が使用され、水は、イソシアネート基 g) とその場 (インサイチュー) で反応して、二酸化炭素及びアミノ基を生成し、アミノ基は他のイソシアネート基と更に反応して尿素基を形成し、この場合、連鎖延長剤として機能する。

【0036】

所望の密度に調製するためにポリウレタン組成物に水を添加する場合、水は、成分 a) ~ f) の質量に対して、通常 0 . 0 0 1 ~ 3 . 0 質量 %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 . 0 質量 %、特に 0 . 0 5 ~ 1 . 0 質量 % の量で使用される。

【0037】

発泡剤 e) として、気体、若しくは発熱重付加反応の影響で蒸発し、常圧において - 4 0 ~ 1 2 0 、好ましくは - 3 0 ~ 9 0 の範囲に沸点を有する揮発性の高い無機又は有機化合物 (物理的発泡剤) を、水の代わりに又は好ましくは水と共に、用いることができる。有機発泡剤としては、アセトン、酢酸エチル、ハロゲン置換アルカン又はパーハロゲン化アルカン (例えば、R 1 3 4 a、R 1 4 1 b、R 3 6 5 m f c、R 2 4 5 f a)、更に n - ブタン、イソブタン、イソペンタン、n - ペンタン、シクロペンタン、n - ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタン、イソヘプタン又はジエチルエーテルが例示でき、無機発泡剤としては、空気、二酸化炭素又は一酸化窒素が例示できる。発泡作用は、室温以上の温度で分解してガス (例えば、窒素及び / 又は二酸化炭素) を発生する化合物、例えばアゾ化合物 (アゾジカルボンアミド又はアゾビスイソ酪酸 (ブチロ) ニトリルなど)、又はアンモニウムピカーボネート、アンモニウムカーバメート又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、蟻酸又はエタン酸のモノアンモニウム塩) のような塩を添加することによっても、生じさせることができる。発泡剤の更なる例及び発泡剤の使用に関する詳細は、R. Vieweg, A. Hoechtlen 編 "Kunststoff - Handbuch", 第 3 版、第 VII 巻 1993, 115 - 118 頁及び 710 - 715 頁 (Carl - Hanser - Verlag, ミュンヘン) に記載されている。

10

20

【0038】

固体発泡剤、単独で又は混合物として、例えば液体又は気体混合物として若しくは気体 / 液体混合物として使用される低沸点液体又は気体を使用する場合に好都合な量は、目的とする密度及び使用する水の量に当然依存する。必要な量は、実験的に容易に決定することができる。いずれも成分 a) ~ f) の質量に対して 0 . 0 1 ~ 3 5 質量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 6 質量 % の量の固体、液体及び / 又は気体は、通常十分な結果をもたらす。気体、例えば空気、二酸化炭素、窒素及び / 又はヘリウムは、より高分子量のポリヒドロキシ化合物 a) 及び b) により、また成分 d) 及び f) により、またポリイソシアネート g) により、導入することができる。

30

【0039】

密な又は微孔質ポリウレタンエラストマーを製造する為の反応混合物には、添加剤 f) を加えてもよい。それらの例は、乳化剤のような界面活性添加剤、発泡安定剤、気泡調節剤、難燃剤、核剤、酸化遅延剤、安定剤、滑剤及び離型剤、染料、分散助剤並びに顔料である。例えば、ひまし油スルホネートのナトリウム塩又は脂肪酸とアミンとの塩 (例えば、オレイン酸ジエチルアミン又はステアリン酸ジエタノールアミン) を、乳化剤として使用できる。スルホン酸 (例えばドデシルベンゼンスルホン酸又はジナフチルメタンジスルホン酸) のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、若しくは脂肪酸 (例えばリシノール酸) 又はポリマー脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩も界面活性添加剤として共用できる。特に水溶性のポリエーテルシロキサンは、気泡安定剤として例示できる。このような化合物は、一般に、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのコポリマーがポリジメチルシロキサン基と組み合わせられるように、構成される。アロファネート基による複数の分枝を有するポリシロキサン - ポリオキシアルキレンコポリマーが特に好ましい。他の有機ポリシロキサン、オキシエチル化アルキルフェノール、オキシエチル化脂肪アルコール、パラフィン油、ひまし油酸エステル又はリシノール酸エステル、スルホネート化ひまし

40

50

油、落花生油、及び気泡調節剤、例えば、パラフィン、脂肪アルコール及びポリジメチルシロキサンも適している。乳化作用、充填剤の分散、気泡構造を改善する為に、及び/又はその安定化の為に、ポリオキシアルキレン基及びフルオロアルキル基を側鎖に有するオリゴマーポリアクリレートもやはり適している。界面活性物質は、高分子量ポリヒドロキシ化合物 a) 及び b) 100 質量部に対し、通常 0.01 ~ 5 質量部の量で使用される。反応遅延剤、帯電防止剤 (例えば、CataforTM Ca 100) を加えてもよく、更に、既知の顔料又は染料及び難燃剤、耐老化及び耐候安定剤、可塑剤並びに静真菌剤及び静菌剤を加えてもよい。

【0040】

場合により使用され得る界面活性添加剤、気泡安定剤、気泡調節剤、反応遅延剤、安定剤、難燃剤、可塑剤、染料及び充填剤、並びに静真菌剤及び静菌剤の更なる例、及びこれら添加剤の使用態様や作用機序の詳細は、Vieweg, A. Hoechtlen 編 "Kunststoff - Handbuch", 第3版、第VII巻1993, 118 - 124頁 (Carl - Hanser - Verlag, ミュンヘン) に記載されている。

10

【0041】

成分 g 1) としては、下記式で示される脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族及び複素環式ポリイソシアネートが適している：

【化1】



20

(式中、nは2~7、好ましくは2であり、Qは、2~18個、好ましくは6~10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、4~15個、好ましくは5~10個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6~15個、好ましくは6~13個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、又は8~15個、好ましくは8~13個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基を表す。)

【0042】

以下のものが適している：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-ジイソシアネート及びシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-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(IPDI)、2,4-及び2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-1,3-及び-1,4-フェレンジイソシアネート、パーヒドロ-2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、パーヒドロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-及び1,4-フェレンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート(1,4-NDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(1,5-NDI)、1,4-ズレンジイソシアネート(DDI)、4,4'-スチルベンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ピフェレンジイソシアネート(TODI)、2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,2'-ジイソシアネート及びジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、並びにジフェニルメタンジイソシアネート類の多核化合物。上記化合物及びそれらの異性体は、単独で又は混合物として使用できる。

30

40

【0043】

工業的に容易に入手できるポリイソシアネート、例えば2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-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、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及びアニリン-ホルムアルデヒド縮合及びその後のホスゲン化により製造されるようなポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(粗MDI)が、好ましく使用され、ポリイソシアネートは、単独で又は混合物として使用できる。

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び2,4'-ジフェニルメタンジイソシア

50

ネートの混合物が特に好ましい。

【0044】

変性ポリイソシアネート g 2) としては、例えば、カルボジイミド基を有するポリイソシアネート (例えば、ビス (4,4 - ジフェニルメタン)カルボジイミド)、アロファネート基を有するポリイソシアネート、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート、ウレタン基を有するポリイソシアネート、ビウレット基を有するポリイソシアネート、テロマー化反応により調製されたポリイソシアネート、上記イソシアネートとアセタールとの反応生成物、ポリマー脂肪酸エステルを含むポリイソシアネートを挙げることができる。

【0045】

2,4 - 及び / 又は 2,6 - トリレンジイソシアネートから、4,4' - 及び / 又は 2,4' - ジフェニルメタンジイソシアネートから、又はナフチレン - 1,5 - ジイソシアネートから誘導されるような変性ポリイソシアネート、並びにそれらの混合物が特に好ましい。

【0046】

ポリエステルポリオール x 1) は、1種又はそれ以上のジカルボン酸 a 1) と、少なくとも1種又は複数のポリオール成分 a 3)、c) 及び / 又は他の短鎖ポリオール y) 並びに少なくとも1種又は複数の長鎖ポリオール成分 a 2) 又は z) との縮合により調製される。

【0047】

ポリエーテルエステルポリオール x 2) は、ポリエーテルエステルポリオール a) と同じであってもよい。しかしながら、ポリエステルポリオール x 2) は、1000 ~ 6000 g / モル、好ましくは 2500 ~ 5000 g / モルの数平均分子量、1.7 ~ 2.5 の平均官能価、及び 70 % 未満の第 1 級 OH 基を有するポリエーテルポリオール z) 又はそれらの混合物に基づいて、調製することもできる。ポリエーテルポリオール z) は、出発分子、好ましくはアルコールのアルコキシル化により得られる。出発分子は、少なくとも 2 官能性であるが、より高い官能性、特に 3 官能性分子を含んでいてもよい。アルコキシル化は、2 段階で行われる。アルコキシル化は、まずプロピレンオキシド、又は 1,2 - ブチレンオキシド若しくは 2,3 - ブチレンオキシドにより、塩基性触媒又は複金属シアニ化物触媒の存在下に行われ、次いで、所望によりエトキシル化が行われる。ポリエーテル中のエチレンオキシド含有量は、0 ~ 10 質量 % である。

【0048】

成分 y) として、c) に関連して記載したような架橋剤及び連鎖延長剤並びに / 若しくは 2 ~ 8 の平均ヒドロキシ官能価、1 又は 2 個の第 2 級ヒドロキシル基及び 750 g / モル未満の数平均分子量を有するポリオールを使用することができる。これらには、飽和及び不飽和脂肪族ジオール (例えば、1,2 - プロパングジオール、1,2 - ブタングジオール、1,3 - ブタングジオール)、エーテルジオール (例えば、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジ - 1,2 - ブチレングリコール、トリ - 1,2 - ブチレングリコール、テトラ - 1,2 - ブチレングリコール、ジ - 1,3 - ブチレングリコール、トリ - 1,3 - ブチレングリコール、テトラ - 1,3 - ブチレングリコール) 及びこれらのオリゴマー混合物が包含される。

【0049】

ジオールに加えて、トリオール又はテトラオール、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、グリセロール及びペンタエリトリールから出発した、750 g / モル未満の平均分子量を有するポリプロピレンオキシドポリオールも使用できる。

【0050】

ジオールの群からの各化合物は、単独で又は別のジオール及び / 又は多価ポリオールとの混合物として使用し得る。これらジオール又はポリオールは、結果として反応せず若しくはエステル化反応において重縮合平衡が達成されるまで反応しないならば、ポリエステルポリオールに後で添加することもできる。使用されるポリオールの相対量は、ポリエーテルエステルポリオール x 2) の所定の数平均ヒドロキシ官能価及びポリウレタンエラス

10

20

30

40

50

トマーの所定のノード密度により制限される。

【0051】

ポリエステルポリオール x 1) は、1 種又はそれ以上のジカルボン酸 a 1) と少なくとも 1 種又は複数のポリオール a 3)、c) 及び / 又は y) との縮合により調製する。

【0052】

また、本発明は、本発明のポリウレタンエラストマーの製造方法を提供し、該方法は、
a)

a 1) 12 個以下の炭素原子を有するジカルボン酸及び / 又はその誘導体の少なくとも 1 種、

a 2) 1000 ~ 6000 g / モルの数平均分子量、1.7 ~ 2.5 の平均官能価及び 70 ~ 100 % の第 1 級 OH 基含有量を有するポリエーテルポリオールの少なくとも 1 種、並びに

a 3) 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量、2 ~ 8 の数平均官能価及び 1 分子あたり少なくとも 2 個の末端 OH 基を有するポリオールの少なくとも 1 種

から重縮合により得られる、1000 ~ 6000 g / モルの数平均分子量、1.9 ~ 2.5 の数平均官能価、及びポリエーテルエステルのエーテル基対エステル基の比 0.3 ~ 2.5 を有する少なくとも 1 種のポリエーテルエステルポリオール、

b) 任意に、10 ~ 149 の OH 価及び 1.7 ~ 4 の平均官能価を有し、ポリマーポリオールに対して 1 ~ 50 質量 % の充填剤を含むポリマーポリオール、

c) 1.8 ~ 2.1 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量を有する低分子量連鎖延長剤、並びに / 若しくは 2.2 ~ 8 の平均官能価及び 18 ~ 750 g / モルの数平均分子量を有する架橋剤を

d) 任意の触媒、

e) 任意の発泡剤、及び

f) 任意の添加剤

の存在下に、

g)

g 1) 有機ポリイソシアネート、

g 2) 変性ポリイソシアネート、

g 3) g 1) 及び / 又は g 2) 並びにポリオール x) に基づく NCO プレポリマー (ただし、ポリオール x) は、x 1) ポリエステルポリオール、x 2) ポリエーテルエステルポリオール及び x 3) x 1) と x 2) との混合物から選択される)

g 4) g 1)、g 2) 及び / 又は g 3) の混合物

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリイソシアネートと反応させることを特徴とする。

【0053】

ポリエーテルエステルポリオール a) 又は x 2) を製造するために、好ましくは、有機ポリカルボン酸、例えば芳香族及び好ましくは脂肪族ポリカルボン酸及び / 又はその誘導体とポリオールとを、触媒の不存在下又はエステル化触媒の存在下、有利には不活性ガス (例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンなど) 中、溶液中、又は熔融物中、150 ~ 300、好ましくは 180 ~ 230 の温度で、所望により減圧下で、有利には 10 未満、好ましくは 1 未満の所望の酸価になるまで、重縮合させる。

【0054】

好ましい製造方法によれば、エステル化反応は、さらに縮合物が形成されなくなるまで、標準圧力で行われる。そして、触媒を添加し得る。反応は、500 mbar 未満、好ましくは 2 ~ 150 mbar の圧力で完結される。エステル化触媒としては、鉄触媒、カドミウム触媒、コバルト触媒、鉛触媒、亜鉛触媒、アンチモン触媒、マグネシウム触媒、チタン触媒及び錫触媒が、例えば、金属酸化物又は金属塩の形で、使用される。また、重縮合は、縮合水の共沸除去を行う為に、希釈剤及び / 又は連行剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン又はクロロベンゼンの存在下で行うこともできる。これら剤の混合物も同じく有用で

10

20

30

40

50

ある。

【0055】

ポリエステルポリオール x 1) を製造するために、有機ポリカルボン酸及び / 又はその誘導体は、多価アルコールと共に、有利には、すべての時点でヒドロキシル基がカルボキシル基又はカルボキシル誘導体に対して数的に過剰に存在するような量比で使用される。

【0056】

本発明のポリウレタンエラストマーは、好ましくはプレポリマー法により製造され、この方法では、有利には、プレポリマー g 3) が、少なくとも 1 種又は複数のポリオール x) を少なくとも 1 種又は複数のイソシアネート g 1) 及び所望により変性イソシアネート g 2)、更に所望により短鎖ポリオール a 3) 及び / 又は y) 及び / 又は c) と反応させることにより、製造される。

10

【0057】

本発明の中実又は微孔質ポリウレタンエラストマーを製造するために、成分 g 1) 及び所望により成分 g 2) 又は好ましくは NCO プレポリマー g 3) を含むイソシアネート g) を、好ましくは、少なくとも 1 種のポリエーテルエステルポリオール a) 並びに低分子量連鎖延長剤及び / 又は架橋剤 c) と、場合により触媒 d)、発泡剤 c) 及び添加剤 f) を加えて、反応させる。

【0058】

本発明のポリウレタンエラストマーを製造するために、イソシアネート g) の NCO 基の、成分 a)、b)、c)、d) 及び f)、更に使用され得る化学的発泡剤 e) の (イソシアネート基に対して反応性である) 水素原子の合計に対する当量比が 0.8 : 1 ~ 1.2 : 1、好ましくは 0.95 : 1 ~ 1.15 : 1、特に 1.00 : 1 ~ 1.05 : 1 とするような量で、成分を反応させる。

20

【0059】

本発明によれば、全ての成分は、それらのイソシアネート官能価及びヒドロキシル官能価を考慮して、得られるポリウレタンエラストマーが 0.0001 ~ 0.1 モル / kg、好ましくは 0.001 ~ 0.08 モル / kg、特に好ましくは 0.01 ~ 0.04 モル / kg のノード密度を有するように、組み合わせられる。

【0060】

本発明のポリウレタンエラストマーは、好ましくは、靴のコンポーネント、特に靴底の製造に使用される。

30

【実施例】

【0061】

下記実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

ポリオール処方 と NCO プレポリマー (平均官能価 2.01) の等量反応により、ポリウレタンエラストマーを製造した。ポリオール処方 及び NCO プレポリマー の組成を表 3 に示す。本発明のポリウレタンエラストマーの物理的性質を表 4 に示す。

【0062】

ポリエーテルエステルポリオールの一般的な製造手順を、ポリエーテルエステルポリオール C を例にして、説明する。

40

4662 g (53.7 モル) のヒドロキシ官能性ポリエーテル P (ヒドロキシル価 28 ; 数平均ヒドロキシル官能価 1.81 ; 第 1 級ヒドロキシル基 90 モル % (出発分子としてプロピレングリコール ; プロピレンオキシド 68.7 質量 % ; エチレンオキシド 29.4 質量 %))、426 g (4 モル) のジエチレングリコール、417 g (4.8 モル) のエチレングリコール、767 g (8.8 モル) の 1,4 - ブタンジオール、15 g (0.1 モル) のトリメチロールプロパン、及び 2461 g (16.8 モル) のアジピン酸を、攪拌機、充填カラム、環流冷却器及び温度計並びに真空ポンプ及び加熱マントルを備えた 10 リットル 4 口丸底フラスコ中で、装置に窒素を流しながら、熔融するまで加熱した。180 での加熱を、さらに水が分離されなくなるまで続けた。次いで、200 mg の塩化錫(II)を加え、ゆっくり減圧にし、温度を 200 に上昇させた。攪拌を 200 、5 mb

50

arで2時間続けて、反応を完了させた。0.3の酸価、34.6のヒドロキシル価及び930 mPa.s (75)の粘度を有するポリエーテルエステルを得た。出発化合物、並びにポリエーテルエステルポリオール及びポリエステルポリオールの物理的データは表2に示す。

【0063】

ポリウレタン試験ピースは以下のようにして製造した：

低圧発泡装置内で歯車ミキサー (Stachelmischer) により3000 rpmにおいて、55のポリオール処方 を、40 のNCOプレポリマー と混合した。混合物を、50に温度調節したアルミニウム製ヒンジ付き金型 (200 × 140 × 10 mm) に注入し、金型を冷却し、3.5分後にポリウレタンエラストマーを脱型した。

10

【0064】

24時間保存した後、ショアA硬さをDIN 53 505 に従って、得られたポリウレタンエラストマースラブ上のブルーゲルを用いて測定した。更に、DIN 53 522 に従い、Texon ストリップで裏打ちした試験ピース (2 cm × 1.5 cm × 1 cm) の折り曲げ線でのステッチ幅2 mmのステッチ様亀裂 (Stichaufweitung) の発生を、30000回の曲げサイクル後に評価した。結果を表4に示す。曲げ耐久性試験は、室温及び-15で行った。加えて、試験ピースを大気湿度95%、70で7日間老化させ、70で24時間乾燥し、室温で24時間再状態調節し、その後、室温で曲げ耐久性試験に付した。摩耗量はDIN 53 516に従って測定し、耐燃料性はEN 344に従って評価した。

【0065】

20

【表 2】

成分 a3)											
	○H価 [mg KOH/g]	酸価 [mg KOH/g]	粘度(75℃) [mPa.s]	分子量 [g/mol]	数平均○H 官能価	エチレン グリコール [wt. %]	1,4-ブタン ジオール [wt. %]	ジエチレ ン・グリ コール [wt. %]	トリメチロ ール [wt. %]	ポリエー テルP [wt. %]	アジピン酸 [wt. %]
A	29.0	0.5	2800	3869	2.000	0.2076	0.1291	-	-	-	0.663
B	37.0	0.7	1900	3032	2.000	0.2085	0.1300	-	-	-	0.661
C	34.6	0.3	930	3303	2.037	0.0481	0.0883	0.0403	0.0017	0.5379	0.284
D	35.7	0.6	1900	3201	2.037	0.1006	0.1888	0.0861	0.0016	-	0.623
E	35.0	0.6	1350	3265	2.037	0.1082	0.0993	0.0453	0.0016	0.3024	0.443
F	38.3	0.4	830	2984	2.037	-	0.1524	0.0695	0.0017	0.4642	0.312
G	37.0	0.4	1330	3089	2.037	0.0503	0.1846	0.0421	0.0016	0.2813	0.440
H	37.50	0.3	960	3047	2.037	0.0939	-	0.0787	0.0017	0.5249	0.301
I	39.1	0.3	1070	2923	2.037	0.0583	0.1069	0.0976	0.0017	0.3254	0.410
J	34.7	0.4	1180	3293	2.037	0.0749	0.1374	-	0.0017	0.4185	0.368
K	37.2	0.4	1160	3131	2.076	0.0653	0.1198	0.0536	0.0033	0.3651	0.393
L	36.5	0.4	1160	3074	2.000	0.0667	0.1219	0.0544	-	0.3643	0.393
M	31.3	0.8	1430	3651	2.037	0.0670	0.1185	0.0538	0.0012	0.3623	0.397
N	40.4	0.3	920	2829	2.037	0.0659	0.1209	0.0549	0.0018	0.3675	0.389
O	38.90	0.8	1040	2942	2.040	0.0655	0.1231	0.0545	0.0016	0.3650	0.390

ポリオール処方 α 及びブレポリマー β の組成

ポリオール処方 α		NC0 ブレポリマー β	
成分	[wt.%]	成分	[wt.%]
ブタンジオール	13.01	Desmodur® 44M	46.32
ジアザビスクロオクタン	0.56	Desmodur® CD	4.96
トリエタノールアミン	0.19	ポリオール A	48.72
水	0.32		100.00
気泡安定剤	0.09		
ポリオール B ~ O	85.83	Desmodur®: Bayer AG から市販されているイソシアネート	
	100.00		

【表 4】

600 kg/m³ の密度を有するポリウレターストマー試験ピースの性質

試験	ポリオール処方 α 中のポリオール	ポリオール処方 α の濃度 質量%	色度 (シエラ)	室温長期曲げ強さ			-15℃での長期曲げ強さ			加水分解老化後の室温長期曲げ強さ			[g] 重量減率	[g] 重量減率	[mol/kg] ノーメン	
				30000回 曲げ後のステッチ様亀裂			30000回 曲げ後のステッチ様亀裂			30000回 曲げ後のステッチ様亀裂						
				数x	広がり [mm]	数y	回数	数x	広がり [mm]	数y	回数	数x				広がり [mm]
*B'	B	2.0085	64	0	4	22,500	2	4.7	3	21,667	0	4	4,185	78	1	0.0177
C'	C	2.0142	63	4	0		3	4.4	1	30,000	3	1	30,000	92	6	0.0229
*D'	D	2.0143	62	0	4	11,300	0		4	16,300	4	0		42	1	0.0231
E'	E	2.0142	61	0	4	20,000	0		4	27,500	4	0		68	1	0.0230
F'	F	2.0145	62	3	1	30,000	3	5.0	1	25,000	4	0		70	7	0.0234
G'	G	2.0144	61	0	4	22,500	0		3	23,300	4	0		62	3	0.0232
H'	H	2.0149	61	4	0	2.2	4	2.2	0		3	13.6	1	94	6	0.0237
I'	I	2.0148	60	4	0	3.8	4	4.0	0		4	6.7	0	86	4	0.0235
J'	J	2.0142	62	4	0	1.5	4	1.2	0		4	8.2	0	68	5	0.0229
K'	K	2.0203	61	0	4	30,000	3	9.9	1	30,000	4	0		62	4	0.0286
L'	L	2.0085	60	4	0	1.1	4	0.6	0		0	4	13,800	66	5	0.0177
M'	M	2.0138	60	4	0	1.6	4	1.1	0	5,000	0	4		95	4	0.0224
N'	N	2.0148	61	2	2	9.1	3	6.1	1	30,000	4	0		75	4	0.0237
O'	O	2.0146	64	4	0	1.8	4	3.5	0		0	4	17,675	68	4	0.0235

* 比較

x 及び y は、記載した場合、曲げ耐久試験に供された試験片の数を示す。x はステッチ様亀裂を有する試験片の数で、y は破壊された試験片の数である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/11107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 34 37 915 A (BAYER AG) 17 April 1986 (1986-04-17) cited in the application page 8, line 10 -page 11, line 9 examples 1.1,1.8,3; table 1 ----	1-6
A	EP 0 749 995 A (BAYER AG) 27 December 1996 (1996-12-27) page 2, line 50 -page 3, line 59 example 1; table 1A ----	1-6
A	US 3 370 996 A (LYNCH RAYMOND A ET AL) 27 February 1968 (1968-02-27) column 1, line 31 - line 61 examples 1,3 -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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

"I" document which may throw doubts 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

16 January 2004

Date of mailing of the international search report

26/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/11107

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3437915	A	17-04-1986	DE 3437915 A1	17-04-1986
			CA 1229194 A1	10-11-1987
			EP 0178562 A2	23-04-1986
			US 4605729 A	12-08-1986
EP 0749995	A	27-12-1996	DE 19521798 A1	19-12-1996
			BR 9602803 A	06-10-1998
			CA 2178878 A1	17-12-1996
			DE 59609898 D1	09-01-2003
			EP 0749995 A1	27-12-1996
			ES 2185724 T3	01-05-2003
			JP 9003154 A	07-01-1997
			US 5750580 A	12-05-1998
US 3370996	A	27-02-1968	US 3609181 A	28-09-1971

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11107

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/48		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPD-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 34 37 915 A (BAYER AG) 17. April 1986 (1986-04-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 10 -Seite 11, Zeile 9 Beispiele 1.1,1.8,3; Tabelle 1	1-6
A	EP 0 749 995 A (BAYER AG) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 59 Beispiel 1; Tabelle 1A	1-6
A	US 3 370 996 A (LYNCH RAYMOND A ET AL) 27. Februar 1968 (1968-02-27) Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 61 Beispiele 1,3	1-6
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Januar 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 26/01/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, U

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11107

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3437915 A	17-04-1986	DE 3437915 A1	17-04-1986
		CA 1229194 A1	10-11-1987
		EP 0178562 A2	23-04-1986
		US 4605729 A	12-08-1986
EP 0749995 A	27-12-1996	DE 19521798 A1	19-12-1996
		BR 9602803 A	06-10-1998
		CA 2178678 A1	17-12-1996
		DE 59609898 D1	09-01-2003
		EP 0749995 A1	27-12-1996
		ES 2185724 T3	01-05-2003
		JP 9003154 A	07-01-1997
		US 5750580 A	12-05-1998
US 3370996 A	27-02-1968	US 3609181 A	28-09-1971

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,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,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,EG,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,M N,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU ,ZA,ZM,ZW

(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 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、ツォー・デン・フスフェレン 2 4 番

(72)発明者 シュテファン・シュライアーマッハー

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、グナイゼナウシュトラッセ 1 6 番

F ターム(参考) 4J034 CA05 CA12 CA15 CB03 CB05 CB07 CC12 CD01 CD06 DH02

DH06 DH10 DQ04 DQ05 HA01 HA02 HA07 HB06 HB07 HB08

HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC44 HC46 HC61 HC64 HC67

HC71 JA42 KA01 KD11 KD12 MA01 NA05 NA06 NA07 RA03