

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 20 年 2 月 14 日 (2008.2.14)

【公開番号】特開 2002-30129 (P2002-30129A)  
 【公開日】平成 14 年 1 月 31 日 (2002.1.31)  
 【出願番号】特願 2001-34209 (P2001-34209)  
 【国際特許分類】

C 0 8 G 18/00 (2006.01)

A 4 3 B 13/04 (2006.01)

C 0 8 G 101/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 18/00 F

A 4 3 B 13/04 A

C 0 8 G 18/00 F

C 0 8 G 101:00

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 12 月 25 日 (2007.12.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 全密度 (D) が  $100 \text{ kg/m}^3$  以上、 $900 \text{ kg/m}^3$  以下の範囲内にあり、

(2) 全密度 (D) と圧縮永久歪み (CS2: 単位%) が下記数式 (1)

$$CS2 = 0.000008 * D^2 - 0.091 * D + 42 \quad \dots (\text{数式 1})$$

の関係を満たし、

全密度 (D) とスキン表面に観察されるセルの平均直径 (X: 単位  $\mu\text{m}$ ) が下記数式 (2)

【数 1】

$$X \leq 120 e^{-0.0015D} \quad \dots (\text{数式 2})$$

の関係を満たすことを特徴とする微発泡ポリウレタンエラストマー。

【請求項 2】

全密度が  $200 \text{ kg/m}^3$  以上、 $700 \text{ kg/m}^3$  以下範囲内にあることを特徴とする請求項 1 記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

【請求項 3】

微発泡ポリウレタンエラストマーの内部におけるセルの平均直径が  $1 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

【請求項 4】

全密度と圧縮永久歪みが下記数式 (3)

$$CS2 = 0.000008 * D^2 - 0.091 * D + 40 \quad \dots (\text{数式 3})$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

【請求項 5】

スキン表面に観察されるセルの平均直径 (X: 単位  $\mu\text{m}$ ) が下記数式 (4)

## 【数 2】

$$X \leq 110 e^{-0.0015D} \quad \dots \text{(数式 4)}$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項6】

水酸基価 2 ～ 200 mg KOH / g、総不飽和度 0.001 ～ 0.07 meq. / g、プロピレンオキサイド付加重合によるポリオキシアルキレンポリオールヘッド - トゥ - テイル結合選択率 95 モル % 以上であるポリオキシアルキレンポリオールを 50 質量 % 以上含有するポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られた全密度 (D) が 100 kg / m<sup>3</sup> 以上、900 kg / m<sup>3</sup> 以下の範囲にある微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項7】

前記ポリオキシアルキレンポリオールが P = N 結合を有する化合物を触媒として製造されたことを特徴とする請求項6に記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項8】

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてなる微発泡ポリウレタンエラストマーであって、前記ポリオールが水酸基価 2 ～ 200 mg KOH / g、総不飽和度 0.001 ～ 0.07 meq. / g、プロピレンオキサイド付加重合によるポリオキシアルキレンポリオールヘッド - トゥ - テイル結合選択率 95 モル % 以上であるポリオキシアルキレンポリオールを 50 質量 % 以上含有することを特徴とする請求項1記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項9】

前記ポリオキシアルキレンポリオールが P = N 結合を有する化合物を触媒として製造されたことを特徴とする請求項8に記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項10】

前記ポリオールがエチレン性不飽和基含有モノマーを重合させて得られたポリマー微粒子を 1 ～ 50 質量 % 含有するポリマー分散ポリオールを 0.5 ～ 50 質量 % 含有することを特徴とする請求項8記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項11】

前記ポリマー分散ポリオールが水酸基価 2 ～ 200 mg KOH / g、総不飽和度 0.001 ～ 0.07 meq. / g、プロピレンオキサイド付加重合によるポリオキシアルキレンポリオールヘッド - トゥ - テイル結合選択率 95 モル % 以上であるポリオキシアルキレンポリオール中でエチレン性不飽和基含有モノマーを重合させて得られたポリマー分散ポリオールであることを特徴とする請求項10記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項12】

前記ポリマー分散ポリオールが前記ポリマー微粒子を 10 ～ 45 質量 % の範囲で含有することを特徴とする請求項10または11に記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項13】

前記エチレン性不飽和基含有モノマーが、アクリロニトリル、スチレン、アクリルアミド及びメタクリル酸メチルよりなる群から選ばれた1種以上のモノマーである請求項10～12のいずれか1つに記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項14】

エチレン性不飽和基含有モノマーとしてスチレンを少なくとも30質量%含むことを特徴とする請求項10～13のいずれか1つに記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項15】

芳香族ポリエステルポリオールとポリイソシアネートから得られるイソシアネート末端プレポリマーとポリオールを反応させて得られたことを特徴とする請求項1～14のいずれか1つに記載の微発泡ポリウレタンエラストマー。

## 【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の微発泡ポリウレタンエラストマーを用いて得られたことを特徴とする靴底。

## 【請求項 17】

水酸基価  $2 \sim 200 \text{ mg KOH / g}$ 、総不飽和度  $0.001 \sim 0.07 \text{ meq. / g}$ 、プロピレンオキサイド付加重合によるポリオキシアルキレンポリオールヘッド - トウ - テイル結合選択率 95 モル%以上であるポリオキシアルキレンポリオールを 50 質量%以上含有するポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて、

(1) 全密度 (D) が  $100 \text{ kg / m}^3$  以上、 $900 \text{ kg / m}^3$  以下の範囲内にあり、

(2) 全密度 (D) と圧縮永久歪み (CS2 : 単位%) が下記数式 (1)

$$CS2 = 0.00008 * D^2 - 0.091 * D + 42 \quad \dots (\text{数式 1})$$

の関係を満たし、

全密度 (D) とスキン表面に観察されるセルの平均直径 (X : 単位  $\mu\text{m}$ ) が下記数式 (2)

## 【数 3】

$$X \leq 120 e^{-0.0015D} \quad \dots (\text{数式 2})$$

の関係を満たす微発泡ポリウレタンエラストマーを製造することを特徴とする微発泡ポリウレタンエラストマーの製造方法。

## 【請求項 18】

前記ポリオキシアルキレンポリオールが P = N 結合を有する化合物を触媒として製造されたことを特徴とする請求項 17 に記載の微発泡ポリウレタンエラストマーの製造方法。

## 【請求項 19】

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてなる微発泡ポリウレタンエラストマーであって、エチレン性不飽和基含有モノマーを重合させて得られたポリマー微粒子を 1 ~ 50 質量%含有するポリマー分散ポリオールを 0.5 ~ 50 質量%含有することを特徴とする請求項 17 に記載の微発泡ポリウレタンエラストマーの製造方法。

## 【請求項 20】

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてなる微発泡ポリウレタンエラストマーであって、ポリイソシアネート化合物が、芳香族ポリエステルポリオールとポリイソシアネートから得られるイソシアネート末端プレポリマーであることを特徴とする請求項 17 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の微発泡ポリウレタンエラストマーの製造方法。

## 【請求項 21】

前記ポリイソシアネート化合物が、芳香族ポリエステルポリオールとポリイソシアネートから得られるイソシアネート末端プレポリマーを少なくとも 20 質量%含有することを特徴とする請求項 20 に記載の微発泡ポリウレタンエラストマーの製造方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは優れた特性を有する微発泡ポリウレタンエラストマー (microcellular polyurethane elastomer) 及び効率的な微発泡ポリウレタンエラストマーの製造方法を鋭意研究した結果、特定範囲の全密度 (D) を有し、かつこの全密度 (D) に対し圧縮永久歪み (CS2) およびスキン表面のセル直径が特定関係を満たすものである場合には、優れた機械的強度を有する微発泡ポリウレタンエラストマーとなることを見出した。さらに水酸基価 (OHV)、総不飽和度、ヘッド - トウ - テイル (H - T) 選択率が特定範囲にあるポリオキシアルキレンポリオールを用いるこ

とにより、優れた特性を有する微発泡ポリウレタンエラストマーが得られ、更にその脱型時間も短くすることができ生産効率を向上させることを見出し本発明を完成するに至った。さらに、分子量分布の指標である  $W_{20} / W_{80}$  が特定範囲のものであるポリオキシアルキレンポリオールを特定量用いることにより、脱型時間が短く、且つ、優れた機械物性を有する微発泡ポリウレタンエラストマーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

【数 4】

$$X \leq 120 e^{-0.0015D} \quad \dots \text{ (数式 2)}$$

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

【数 5】

$$X \leq 110 e^{-0.0015D} \quad \dots \text{ (数式 4)}$$

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

【数 6】

$$X \leq 120 e^{-0.0015D} \quad \dots \text{ (数式 2)}$$

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

【数 7】

$$X \leq 120 e^{-0.0015D} \quad \dots \text{ (数式 2)}$$

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

【数 8】

$$X \leq 110 e^{-0.0015D} \quad \dots \text{ (数式 4)}$$

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

【数 9】

$$X \leq 100 e^{-0.0015D} \quad \dots \text{ (数式 7)}$$

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

総不飽和度を  $0.07 \text{ meq} / \text{g}$  以下とすることにより微発泡ポリウレタンエラストマーの機械強度が大幅に向上する。本発明に係わる総不飽和度の下限值として特に限定はないが  $0.001 \text{ meq} / \text{g}$  程度である。

またプロピレンオキサイド付加重合におけるオキシラン環の開裂様式に起因するヘッド - トゥ - テイル (H - T) 結合選択率は 95 モル % 以上であり、好ましくは 96 モル % 以上、更に好ましくは、97 モル % 以上である。H - T 結合選択率が 95 モル % 以上とすることにより、ポリオキシアルキレンポリオール粘度を好適な範囲に保つことができ、及び整泡剤等の助剤との相溶性を向上させることができ、微発泡ポリウレタンエラストマーのセルの平均直径の肥大化や成形性の悪化等を抑制することができる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0103】

次いでエチレンオキサイドを 100 で付加重合して水酸基価  $28 \text{ mg KOH} / \text{g}$  のポリオキシアルキレンポリオールを得た。末端オキシエチレン基含量は 15 質量 % であった。また総不飽和度は  $0.010 \text{ meq} / \text{g}$  であった。更に製造例 1 と同様の手法でポリオキシアルキレンポリオールのヘッド - トゥ - テイル 結合選択率を測定した。ヘッド - トゥ - テイル 結合選択率は 85.4 モル % であった。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0132

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0132】

【数 1 0】

$$1\ 2\ 0\ e^{-0.0015D} = 5\ 5.\ 8$$

$$1\ 1\ 0\ e^{-0.0015D} = 5\ 1.\ 2$$

$$1\ 0\ 0\ e^{-0.0015D} = 4\ 6.\ 5$$

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 6】

【数 1 1】

$$1\ 2\ 0\ e^{-0.0015D} = 7\ 1.\ 0$$

$$1\ 1\ 0\ e^{-0.0015D} = 6\ 5.\ 1$$

$$1\ 0\ 0\ e^{-0.0015D} = 5\ 9.\ 2$$

- 以上 -