

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年6月4日 (04.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/069433 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/72 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01) Satoshi [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学ポリウレタン株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069921
- (22) 国際出願日: 2008年10月31日 (31.10.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-307366
2007年11月28日 (28.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学ポリウレタン株式会社 (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金山宏 (KANAYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学ポリウレタン株式会社内 Chiba (JP). 吉田義夫 (YOSHIDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学ポリウレタン株式会社内 Chiba (JP). 宇津見浩之 (UTSUMI, Hiroyuki) [JP/TH]; 10500 バンコク, シロムロード138, ブーンミットビルディング8階, タイミツイスペシャルティケミカルズ株式会社内 Bangkok (TH). 山崎聡 (YAMASAKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号 サンマリオンNBFタワー21階 あい特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYURETHANE RESIN COMPOSITION FOR REACTION INJECTION MOLDING AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物および成形品

(57) Abstract: Disclosed is a polyurethane resin composition for reaction injection molding, which contains an isocyanate component containing a trimer of hexamethylene diisocyanate and at least one of an alicyclic polyisocyanate and an aromatic aliphatic polyisocyanate, and a polyol component.

(57) 要約: 反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物は、脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートの少なくとも一方、および、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を含有するイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含有する。

WO 2009/069433 A1

明 細 書

反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物およびその成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来、反応射出成形により成形される熱硬化性ポリウレタン樹脂は、長期耐熱性や耐光性に優れており、例えば、自動車のバンパー、ダッシュボード、ドアトリムなど、高温環境下に晒される輸送機器の部材として、各種用途に用いられている。

熱硬化性ポリウレタン樹脂に関して、イソホロンジイソシアネート(IPDI)の3量体と単量体との混合物(イソシアネート基含有率:24.5~34重量%)を含むイソシアネート成分と、平均官能基数が2~4および平均当量が800~4000の末端水酸基を有するポリエーテルポリオール、脂肪族または脂環族の水酸基のみを有する鎖伸長剤、および、アミン開始剤を含むイソシアネート反応性成分とを、80°C以上に設定された金型において、反応射出成形により反応させて成形される熱硬化性ポリウレタン成形品が提案されている(例えば、下記特許文献1参照。)

[0003] また、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の液体ポリイソシアネート成分(a)と、平均分子量が約1000~6000および平均官能数が2以上のイソシアネート反応性成分(b)と、分子量が1000未満であって、ポリエステルエーテルポリオールに基づくポリヒドロキシル化合物からなるイソシアネート反応性成分(c)とを、反応射出成形により反応させて成形される熱硬化性ポリウレタン成形品が提案されている(例えば、下記特許文献2参照。)

[0004] さらに、少なくとも多環式脂肪族ポリイソシアネート(A-1)および脂肪族ポリイソシアネート(A-2)を、これらの重量混合比((A-1)/(A-2))が20/80~80/20となるように含有するポリイソシアネート成分(A)と、実質的に酸素原子以外の原子上に活性水素を有しない活性水素化合物(B)との混合液を、スプレー工法により成形させて得られる熱硬化性ポリウレタン成形品が提案されている(例えば、下記特許

文献3参照。)

特許文献1:特許第3911030号公報

特許文献2:特開平9-3154号公報

特許文献3:特開2004-224970号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、上記特許文献1に記載の熱硬化性ポリウレタン成形品の成形には、反応性に乏しいイソホロンジイソシアネートの3量体と単量体との混合物が用いられているため、環境負荷が高い鉛触媒を多量に添加しなくてはならず、さらに、金型温度を80℃以上にする必要があるため、成形品の生産効率が低いという不具合がある。

また、上記特許文献2に記載の熱硬化性ポリウレタン成形品の成形には、高粘度のポリエステルエーテルポリオールが用いられるため、成形品の成形性が低下するという不具合がある。

[0006] さらに、上記特許文献3に記載の熱硬化性ポリウレタン成形品の成形においては、スプレー工法に用いられる吹付け装置のノズルの目詰まりを防止すべく、混合液の反応性を低くする必要がある。それゆえ、成形品の脱型時間が長くなり、やはり生産効率が低下するという不具合がある。

本発明の目的は、長期耐熱性および耐光性に優れる成形品を、生産効率よく反応射出成形することのできる反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物、および、その反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物から成形される成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物は、脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートの少なくとも一方、および、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を含有するイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含有することを特徴としている。

また、本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物では、脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートの少なくとも一方と、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体との重量混合比が、40:60~90:10であることが好適である。

[0008] また、本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物では、脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートが、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2, 5-ジ(イソシアナトメチル)ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、および、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好適である。

[0009] また、本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物では、前記イソシアネート成分が、数平均分子量100~10000のポリオールにより変性され、イソシアネート基含量が20質量%以上のポリイソシアネートのポリオール変性体であることが好適である。

さらに、本発明の成形品は、上記反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物から成形されていることを特徴としている。

発明の効果

[0010] 本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物によれば、反応射出成形後の金型からの脱型性に優れ、長期耐熱性および耐光性に優れる成形品を、生産効率よく反応射出成形することができる。そのため、本発明の成形品は、長期耐熱性および耐光性に優れる。よって、本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物およびその成形品は、反応射出成形が実施される各種分野において、有用である。

発明の実施形態

[0011] 本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物は、イソシアネート成分と、ポリオール成分とを含有する。

本発明において、イソシアネート成分は、脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートの少なくとも一方、および、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(トリマー)を含有する。

[0012] 脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチ

レンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナトエチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトエチル)シクロヘキサン、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。これらのうち、好ましくは、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2, 5-ジ(イソシアナトメチル)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。

[0013] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼンなどが挙げられる。

これらポリイソシアネートは、単独使用および2種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンおよび/または1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンおよび/または1, 4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、および、イソホロンジイソシアネートが挙げられ、さらに好ましくは、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンおよび/または1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンおよび/または1, 4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンが挙げられる。とりわけ好ましくは、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンおよび/または1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが挙げられる。

[0014] 1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンには、シス-1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(以下、シス1, 4体とする。)、および、トランス-1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(以下、トランス1, 4体とする。)の立体異性体があり、本発明では、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンは、トランス1, 4体を、好ましくは、50重量%以上、さらに好ましくは、70重量%、とりわけ好ましくは、80重量%以上含有する。最も好ましくは、90重量%含有している。

[0015] さらに、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンにも、シス-1, 3-ビス(イソ

シアナトメチル)シクロヘキサン(以下、シス1, 3体とする。)、および、トランス-1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(以下、トランス1, 3体とする。)の立体異性体があり、本発明では、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンは、トランス1, 3体を、好ましくは、50重量%以上、さらに好ましくは、70重量%、とりわけ好ましくは、90重量%以上含有する。

[0016] そして、イソシアネート成分において、脂環族ポリイソシアネートおよび/または芳香脂肪族ポリイソシアネートと、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(トリマー)との重量混合比は、例えば、40:60~90:10であり、好ましくは、50:50~80:20であり、さらに好ましくは、60:40~80:20である。

これらの重量混合比が上記した範囲であれば、反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物の引裂き強度(引裂き抵抗)を向上させることができるので、反応射出成形後の金型からの脱型時における成形品の破損(例えば、破れなど)を抑制することができる。また、成形品の長期耐熱性を向上させることもできる。

[0017] そして、イソシアネート成分を調製するには、例えば、上記したポリイソシアネートと、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(トリマー)とを、上記した重量混合比で配合し、公知の攪拌機で攪拌混合する。

また、イソシアネート成分は、上記したポリイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(トリマー)を、ポリオールにより変性し、ポリイソシアネートのポリオール変性体(以下、単にポリオール変性体という場合がある。)として調製することもできる。

[0018] ポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオール、高分子量ポリオールが挙げられる。これらのうち、好ましくは、数平均分子量が100~400の低分子量ポリオール、数平均分子量が400~10000の高分子量ポリオールが挙げられる。

また、ポリイソシアネートのポリオール変性体は、そのイソシアネート基含量が、例えば、20質量%以上であり、好ましくは、21~30質量%であり、さらに好ましくは、23~28質量%である。ポリイソシアネートのイソシアネート基含量が上記した範囲であれば、反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物の粘度の増加を抑制することができるので、反応射出成形時における流動性の低下を抑制することができる。

[0019] そして、イソシアネート成分を、ポリオール変性体として調製する場合には、例えば、上記したポリイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(トリマー)と、ポリオールとを、ポリオールの水酸基に対する、ポリイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(トリマー)のイソシアネート基のモル比(イソシアネート基/水酸基)が、例えば、3~100、好ましくは、5~50となる割合で配合し、例えば、70~100°Cで、1~5時間反応させる。

[0020] 本発明において、ポリオール成分としては、例えば、高分子量ポリオールが挙げられる。

高分子量ポリオールは、水酸基を1分子中に2つ以上有し、数平均分子量が、例えば、400~10000、好ましくは、1400~7000、さらに好ましくは、1500~5500であり、その水酸基価が、例えば、10~125mgKOH/g、その平均官能基数が、例えば、2~4の化合物である。なお、ポリオール成分の数平均分子量は、ポリオール成分の水酸基価(JIS K 1557-1(2007)から求められる。)および平均官能基数から算出することができる。

[0021] 高分子量ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシ(炭素数2~3)アルキレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

ポリオキシ(炭素数2~3)アルキレンポリオールは、例えば、低分子量ポリオールまたは低分子量ポリアミンを開始剤とする、アルキレンオキサイドの付加重合物である。

[0022] アルキレンオキサイドとしては、例えば、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイドなどが挙げられる。また、これらアルキレンオキサイドは、単独使用または2種類以上併用することができる。

また、ポリオキシ(炭素数2~3)アルキレンポリオールを調製するための触媒としては、例えば、特許第3905638号公報に記載のホスファゼニウム化合物を触媒が挙げられる。このような触媒を用いてポリオキシ(炭素数2~3)アルキレンポリオールを調製すれば、モノオール副生量が少ないポリオキシ(炭素数2~3)アルキレンポリオールを得ることができる。

[0023] 低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量60～400未満の化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、アルカン(7～22)ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-または1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1,4-シクロヘキサジオール、アルカン-1,2-ジオール(C17～20)、水素化ビスフェノールF、水素化ビスフェノールA、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、*p*-キシリレングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、レゾルシン、ヒドロキノン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ビスフェノールF、ビスフェノールAなどの2価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトール、D-マンニットなどの水酸基を4つ以上有する多価アルコールなどが挙げられる。

[0024] また、低分子量ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、例えば、ジエタノールアミンおよびトリエタノールなどのアルカノールアミン、例えば、トリレンジアミンなどの芳香族ジアミンなどが挙げられる。

ポリオキシ(炭素数2～3)アルキレンポリオールとしては、例えば、ポリエチレンポリオール、ポリプロピレンポリオール、ポリエチレンポリプロピレンポリオールなどが挙げられる。

[0025] ポリオキシ(炭素数2～3)アルキレンポリオールとして、好ましくは、その分子末端にエチレンオキサイドを共重合したポリエチレンポリプロピレンポリオールが挙げられる。ポリエチレンポリプロピレンポリオールにおいて、その分子末端の1級水酸化化率(分子末端の全水酸基に対する1級水酸基の割合)は、好ましくは、50モル%以上であり

、さらに好ましくは、70モル%以上である。ポリオキシ(炭素数2~3)アルキレンポリオール分子末端の1級水酸化率が上記値以上であれば、触媒の使用量が少なくても、ポリイソシアネートとの反応完結率を向上させることができる。

[0026] なお、ポリオキシ(炭素数2~3)アルキレンポリオールの数平均分子量は、好ましくは、200~8000、さらに好ましくは、500~6000である。

ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合体や、テトラヒドロフランの重合単位に上記した2価アルコールを共重合した非晶性(常温液状)ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

[0027] なお、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの数平均分子量は、好ましくは、250~8000、さらに好ましくは、250~6000である。

ポリエステルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと多塩基酸またはそのアルキルエステルとを、公知の条件下、反応させて得られる重縮合物が挙げられる。

[0028] 多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,1-ジメチル-1,3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバチン酸、その他の脂肪族ジカルボン酸(炭素数11~13)、スベリン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、メチルヘキサカン二酸、シトラコン酸、水添ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ダイマー酸、ヘット酸などのカルボン酸、および、それらカルボン酸から誘導される酸無水物、酸ハライド、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。

[0029] 低分子量ポリオールと多塩基酸との重縮合物として、具体的には、ポリ(エチレンブチレンアジペート)ポリオール、ポリ(エチレンアジペート)ポリオール、ポリ(エチレンプロピレンアジペート)ポリオール、ポリ(プロピレンアジペート)ポリオール、ポリ(ブチレンヘキサカンアジペート)ポリオール、ポリ(ブチレンアジペート)ポリオールなどのアジペート系ポリエステルポリオールやポリ(アルキレンフタレート)ポリオールが挙げられ

る。

[0030] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、ひまし油ポリオール、あるいは、ひまし油ポリオールとポリプロピレングリコールとを反応させて得られるエステル結合を介した変性ひまし油ポリオールなどが挙げられる。

また、ポリエステルポリオールとして、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトン類を開環重合して得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、さらには、それらに上記した2価アルコールを共重合したラクトン系ポリオールなどが挙げられる。

[0031] なお、ポリエステルポリオールの数平均分子量は、好ましくは、500～8000、さらに好ましくは、800～6000である。

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記した2価アルコールを開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールや1,6-ヘキサジオールなどの2価アルコールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートやジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとの縮合反応により得られるポリカーボネートジオールや非晶性(常温液状)ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0032] なお、ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、好ましくは、500～8000、さらに好ましくは、800～6000である。

これら高分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、低粘度で流動性に優れるポリエーテルポリオールが挙げられ、さらに好ましくは、ポリオキシ(炭素数2～3)アルキレンポリオールが挙げられ、とりわけ好ましくは、ポリエチレンポリプロピレンポリオールが挙げられる。

[0033] また、本発明において、ポリオール成分として、高分子量ポリオールとともに、上記した低分子量ポリオールを併用することもできる。

そして、本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物は、別々に調製もしくは用意された上記イソシアネート成分と、上記ポリオール成分とを含有する。

反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物は、公知の反応射出成形装置にて成形す

ることができる。なお、公知の反応射出成形装置とは、例えば、イソシアネート成分を供給するための第1供給タンク(1)と、ポリオール成分を供給するための第2供給タンク(2)と、イソシアネート成分およびポリオール成分を混合し、その混合物を金型に射出するためのミキシングヘッド(3)と、金型(4)とを、少なくとも備えている装置である。

[0034] 具体的には、まず、第1供給タンク(1)からイソシアネート成分を、第2供給タンク(2)からポリオール成分を、ミキシングヘッド(3)にそれぞれ供給する。このとき、イソシアネート成分の原料温度を、例えば、35～55℃に調整しておく。一方、ポリオール成分の原料温度を、例えば、35～55℃に調整しておく。また、混合時において、ポリオール成分の水酸基に対するイソシアネート成分のイソシアネート基のモル比を百分率で表わしたインデックス(INDEX)は、例えば、80～120であり、好ましくは、95～105に設定される。

[0035] 次に、ミキシングヘッド(3)で、イソシアネート成分とポリオール成分とを攪拌混合し、金型(4)に、例えば、200～2500g/secの射出速度で射出する。また、金型(4)は、予め、例えば、10～30MPaで加圧し、例えば、60～80℃に加熱しておく。さらに、必要により、成形品の脱型性を向上すべく、金型(4)の成形面に、例えば、水系ワックスエマルジョンなどの離型剤を塗布しておく。

[0036] そして、イソシアネート成分およびポリオール成分を金型(4)に射出後、例えば、1～3分間、金型(4)内でイソシアネート成分とポリオール成分とを重合させる。その後、金型(4)を常温常圧になるまで冷却減圧し、金型(4)から成形品を脱型させて、成形品を得る。

なお、本発明において、イソシアネート成分およびポリオール成分のいずれか一方または両方に、必要により、ウレタン化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、多機能安定剤などの添加剤を添加することができる。これら添加剤は、イソシアネート成分および/またはポリオール成分に予め添加する。好ましくは、ポリオール成分に添加する。

[0037] ウレタン化触媒としては、例えば、金属系触媒、アミン系触媒などが挙げられ、好ましくは、金属系触媒が挙げられる。

金属系触媒としては、例えば、錫系またはビスマス系金属触媒などが挙げられる。

錫系触媒としては、例えば、酢酸錫、オクタン酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジメルカプチド、ジブチルチンマレエート、ジメチルチンジラウレート、ジオクチルチンジメルカプチド、ジメチルチンジネオデカノエートなどが挙げられる。

[0038] ビスマス系触媒としては、例えば、ネオデカン酸ビスマスなどが挙げられる。

ウレタン化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、ジメチルチンジラウレート、ジブチルチンジラウレート、ジメチルチンジネオデカノエートが挙げられる。また、ウレタン化触媒の添加量は、例えば、ポリオール成分100質量部に対して、0.1~1.5質量部であり、好ましくは、0.3~1.0質量部である。

[0039] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、アクリロニトリル系紫外線吸収剤、およびニッケルまたはコバルト錯塩系紫外線吸収剤などが挙げられる。紫外線吸収剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤が挙げられる。また、紫外線吸収剤の添加量は、例えば、ポリオール成分100質量部に対して、0.1~1.0質量部であり、好ましくは、0.3~0.7質量部である。

[0040] 酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系安定剤、アミン系安定剤、リン系安定剤、イオウ安定剤などが挙げられる。酸化防止剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、ヒンダードフェノール系安定剤が挙げられる。また、酸化防止剤の添加量は、例えば、ポリオール成分100質量部に対して、0.1~1.0質量部であり、好ましくは、0.3~0.7質量部である。

[0041] 多機能安定剤は、例えば、紫外線吸収機能と酸化防止機能の両機能を有する安定剤であって、そのような安定剤として、具体的には、ベンゾトリアゾールアルキルビスフェノール化合物などが挙げられる。また、多機能安定剤の添加量は、例えば、ポリオール成分100質量部に対して、0.1~1.0質量部であり、好ましくは、0.3~0.7質量部である。

[0042] さらに、イソシアネート成分とポリオール成分との混合物には、その用途に応じて、鎖伸長剤、架橋剤、顔料、難燃剤、顔料分散剤(湿潤分散剤)、整泡剤、消泡剤などを添加することもできる。

以上のようにして得られた成形品は、長期耐熱性および耐光性に優れる。

具体的には、この成形品は、長期耐熱性に関して、例えば、そのJIS K 7361-1 (1997)に準拠して測定した光沢度が、0.5~2.5であり、好ましくは、0.5~1.5である。

[0043] また、この成形品は、耐光性に関して、例えば、キセノン照射試験実施前後における、全自動色差計を用いて測定したE値(実施前:E1、実施後:E2)の差 ΔE が、0.5~2.5であり、好ましくは、0.5~1.5である。

この成形品は、また、触感に優れており、例えば、そのJIS K6301(1969)に記載の加硫ゴム試験方法に準拠して測定したShore-A硬度が、50~90であり、好ましくは、70~90である。また、JIS K6301(1969)に記載の加硫ゴム試験方法に準拠して測定した伸び率が、80~400%であり、100~300%である。

[0044] また、この成形品は、そのJIS K6301(1969)に記載の加硫ゴム試験方法に準拠して測定した引裂き抵抗が、例えば、10~70N/mmであり、好ましくは、20~70N/mmである。

すなわち、本発明の成形品は、低温の金型で、脱型性よく成形することができる。しかも、上記したように、長期耐熱性や耐光性などの物性にも優れる。

[0045] 従って、本発明の成形品は、例えば、自動車のバンパー、ダッシュボード、ドアトリム、インストルメントパネルなどの輸送機器の部材、店舗、オフィスおよびその他の建築内装部品、一般および事務用家具など、反応射出成形が実施される各種分野に好適に用いることができる。とりわけ、高温環境下に晒される、自動車のインストルメントパネル、ドアトリムなどの輸送機器の内装部材のスキン層に好適に用いることができる。

実施例

[0046] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に言及がな

い限り、「部」および「%」は質量基準である。

<原料>

以下の原料を用いた。

[0047] 1, 3-BIC(1)

1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(三井化学ポリウレタン社製 タケネート600)

1, 4-BIC(2)

^{13}C -NMR測定によるトランス/シス比が93/7の1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱瓦斯化学社製)を原料として、冷熱2段ホスゲン化法を常圧下で実施することにより調製した。

[0048] すなわち、フラスコに、攪拌棒、温度計、ホスゲン導入管、滴下ロートおよび冷却管を取り付けて、そのフラスコにオルトジクロロベンゼン400質量部を仕込んだ。フラスコを冷水で冷却しながら、フラスコ内の温度を 10°C 以下とし、ホスゲン導入管よりホスゲン280質量部を導入した。滴下ロートに1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン100質量部およびオルトジクロロベンゼン500質量部の混合液を仕込み、その混合液を、30分かけてフラスコ内に添加した。この間、フラスコ内の温度を 30°C 以下に維持した。添加終了後、フラスコ内は、白色スラリー状液となった。再び、ホスゲンを導入しながら反応温度を 150°C まで上昇させ、 150°C で5時間反応を継続させた。フラスコ内の反応液は淡褐色澄明な液体となった。

[0049] 反応終了後、 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ で窒素ガスを $10\text{L}/\text{時}$ で通気し、脱ガスした。

減圧下で溶媒のオルトジクロロベンゼンを留去し、さらに減圧蒸留により、沸点 $138\sim 140^{\circ}\text{C}/0.7\text{KPa}$ の留分を採取した。

これによって、無色透明液体として、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン123質量部(収率90%)を得た。

[0050] 得られた1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンのガスクロマトグラフィー測定による純度は99.9%、APHA測定による色相は5、 ^{13}C -NMR測定によるトランス/シス比は93/7であった。

IPDI(3)

- イソホロンジイソシアネート(デグサ社製 VESTANAT IPDI)
1, 3-XDI(4)
m-キシリレンジイソシアネート(三井化学ポリウレタン社製 タケネート500)
HDI(5)
ヘキサメチレンジイソシアネート(三井化学ポリウレタン社製 タケネート700)
クルードMDI(6)
ジフェニルメタンジイソシアネート(三井化学ポリウレタン社製 コスモネートM-50)
HDIトリマー(7)
ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー(三井化学ポリウレタン社製 タケネートD17
ON)
IPDIトリマー(8)
イソホロンジイソシアネートトリマー(デグサ社製 VESTANAT 1890/100)
ポリオール変性体(9)
1, 3-BIC(1)/HDIトリマー(7)の混合重量比率が70/30のイソシアネートを、
後述するTPG(20)で一部ウレタン変性した変性体(イソシアネート基含量26重量%
)。
- [0051] より具体的には、以下の方法で調製した。1, 3-BIC(1)70質量部と、HDIトリマ
ー(7)30質量部と、後述するTPG(20)14.6質量部とを仕込み、これらを90℃で5
時間反応させて、ポリオール変性体(9)を得た。
ポリオール変性体(10)
1, 3-BIC(1)/HDIトリマー(7)の混合重量比率が70/30のイソシアネートを、
後述するTPG(20)で一部ウレタン変性した変性体(イソシアネート含量23重量%)。
- [0052] より具体的には、以下の方法で調製した。1, 3-BIC(1)70質量部と、HDIトリマ
ー(7)30質量部と、後述するTPG(20)20.0質量部とを仕込み、これらを90℃で5
時間反応させて、ポリオール変性体(10)を得た。
ポリオール変性体(11)
1, 3-BIC(1)/HDIトリマー(7)の混合重量比率が70/30のイソシアネートを、
後述するTPG(20)で一部ウレタン変性した変性体(イソシアネート基含量21重量%

)。

[0053] より具体的には、以下の方法で調製した。1, 3-BIC (1) 70質量部と、HDIトリマー (7) 30質量部と、後述するTPG (20) 23. 8質量部とを仕込み、これらを90°Cで5時間反応させて、ポリオール変性体 (11) を得た。

ポリオール変性体 (12)

1, 3-BIC (1) / IPDI (3) / HDIトリマー (7) の混合重量比率が60 / 10 / 30のイソシアネートを、後述するTPG (20) で一部ウレタン変性した変性体 (イソシアネート基含量26重量%)。

[0054] より具体的には、以下の方法で調製した。1, 3-BIC (1) 60質量部と、IPDI (3) 10質量部と、HDIトリマー (7) 30質量部と、後述するTPG (20) 14. 1質量部とを仕込み、これらを90°Cで5時間反応させて、ポリオール変性体 (12) を得た。

ポリオール変性体 (13)

IPDI (3) / IPDIトリマー (8) の混合重量比率が63 / 37のイソシアネートを、後述するポリエーテルポリオール (14) で一部ウレタン変性した変性体 (イソシアネート基含量28重量%)。

[0055] より具体的には、以下の方法で調製した。IPDI (3) 63質量部と、IPDIトリマー (8) 37質量部と、後述するポリエーテルポリオール (14) 7. 6質量部とを仕込み、これらを90°Cで5時間反応させて、ポリオール変性体 (13) を得た。

ポリエーテルポリオール (14)

特許第3905638号公報記載のホスファゼニウム化合物を触媒として、グリセリンにプロピレンオキシドを付加重合した後、エチレンオキシドを付加重合して得られた、平均官能基数3、水酸基価34mgKOH / g、総不飽和度0. 017meq. / gのポリエーテルポリオール。

[0056] なお、プロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイドは、グリセリンにプロピレンオキサイド / エチレンオキサイド = 86 / 14の重量比率で、エチレンオキサイドを分子末端に共重合付加重合した。

1, 4-BD (15)

1, 4-ブタンジオール (三菱化学社製 1, 4-BG)

紫外線吸収剤(16)

三共ライフテック社製 サノールLS770(ヒンダードアミン系紫外線吸収剤)

酸化防止剤(17)

チバスペシャルティケミカルズ社製 IRGANOX1035(ヒンダードフェノール系酸化防止剤)

多機能安定剤(18)

城北化学工業社製 JAST-500(ベンゾトリアゾール系安定剤)

ウレタン化触媒(19)

ジメチルチンジネオデカノエート(GEシリコーン社製 UL-28)

TPG(20)

トリプロピレングリコール(ADEKA社製 TPG-H)

実施例1

(1) イソシアネート成分の調製

反応器に1, 3-BIC(1)を70質量部、HDIトリマー(7)を30質量部仕込み、攪拌混合・脱気した。これにより、イソシアネート成分を得た。

[0057] (2) ポリオール成分の調製

反応器に、ポリエーテルポリオール(14)を100質量部、紫外線吸収剤(16)を0.5質量部、酸化防止剤(17)を0.5質量部、多機能安定剤(18)を0.5質量部添加し、90°Cで溶解させた。次いで、1, 4-BD(15)を35質量部、ウレタン化触媒(19)を0.5質量部添加し、攪拌混合・脱気した。そして、60°Cに冷却し、ポリオール成分を得た。

[0058] (3) 成形品の成形

反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物、すなわち、(1)で得られたイソシアネート成分および(2)で得られたポリオール成分を、金型に固定されている2成分高圧発泡機のみキシングヘッド内で混合し、ゲートからアルミニウム試験金型内に射出し、成形品が脱型可能な時間、すなわち、表2に記載の脱型時間で脱型して成形品(1)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

[0059] なお、成形条件は、以下の通りである。また、金型の成形面には、予め水系WAX

エマルジョンの離型剤を塗布した。

射出速度:、400g/sec

イソシアネート成分原料温度:45°C

ポリオール成分の原料温度:45°C

金型寸法:460×380×1mm

金型温度:70°C

実施例2

イソシアネート成分に、1, 4-BIC (2)を70質量部、HDIトリマー (7)を30質量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品 (2)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比 (INDEX)を表1に示す。

[0060] 実施例3

イソシアネート成分に、1, 3-BIC (1)を90質量部、HDIトリマー (7)を10質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品 (3)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比 (INDEX)を表1に示す。

実施例4

イソシアネート成分に、1, 3-BIC (1)を50質量部、HDIトリマー (7)を50質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品 (4)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比 (INDEX)を表1に示す。

[0061] 実施例5

イソシアネート成分に、ポリオール変性体 (9)を100質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品 (5)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比 (INDEX)を表1に示す。

実施例6

イソシアネート成分に、ポリオール変性体 (12)を100質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品 (6)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比 (INDEX)を表1に示す。

[0062] 実施例7

イソシアネート成分に、ポリオール変性体 (10)を100質量部用いた以外は、実施

例1と同様の条件および操作にて、成形品(7)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

実施例8

イソシアネート成分に、1, 3-BIC(1)を95質量部、HDIトリマー(7)を5質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(8)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

[0063] 実施例9

イソシアネート成分に、1, 3-BIC(1)を40質量部、HDIトリマー(7)を60質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(9)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

実施例10

イソシアネート成分に、ポリオール変性体(11)を100質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(10)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

[0064] 実施例11

イソシアネート成分に、IPDI(3)を70質量部、HDIトリマー(7)を30質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(11)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

実施例12

イソシアネート成分に、1, 3-XDI(4)を70質量部、HDIトリマー(7)を30質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(12)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

[0065] 比較例1

イソシアネート成分に、1, 3-BIC(1)を55質量部、1, 4-BIC(2)を45質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(13)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

比較例2

イソシアネート成分に、ポリオール変性体(13)を100質量部用いた以外は、実施

例1と同様の条件および操作にて、成形品(14)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

[0066] 比較例3

イソシアネート成分に、HDIトリマー(7)を100質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(15)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

比較例4

イソシアネート成分に、HDI(5)を70質量部、HDIトリマー(7)を30質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(16)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

[0067] 比較例5

イソシアネート成分に、クルードMDI(6)を70質量部、HDIトリマー(7)を30質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(17)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

比較例6

イソシアネート成分に、1, 3-BIC(1)を70質量部、IPDIトリマー(8)を30質量部用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、成形品(18)を得た。イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比(INDEX)を表1に示す。

[0068] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
1,3-BIC(1)	70	90	50	50	95	40							55						70
1,4-BIC(2)		70											45						
IPDI(3)											70								
1,3-XDI(4)												70							
HDI(5)																70			
クルードMDI(6)																			
HDIトリマー(7)	30	30	10	50	5	60	30	30	30	30	30	30			100	30	30		
IPDIトリマー(8)																			30
ポリオール変性体(9) (1,4-BIC(1)/HDIトリマー(7)/TPG) (70/30/14.6)				100															
ポリオール変性体(10) (1,4-BIC(1)/HDIトリマー(7)/TPG) (70/30/20.0)							100												
ポリオール変性体(11) (1,4-BIC(1)/HDIトリマー(7)/TPG) (70/30/23.8)									100										
ポリオール変性体(12) (1,4-BIC(1)/IPDI(3)/HDIトリマー(7)/TPG) (60/10/30/14.1)									100										
ポリオール変性体(13) (IPDI(3)/IPDIトリマー(8)/ホリエーテルポリオール(14)) (63/37/7.6)														100					
ホリエーテルポリオール(14)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1,4-BD(15)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
紫外線吸収剤(16)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化防止剤(17)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
多機能安定剤(18)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ウレタン化触媒(19)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
INDEX	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

物性評価

<脱型時間(単位:秒)>

各実施例および各比較例における、イソシアネート成分およびポリオール成分の配合比と同様の配合比で混合したイソシアネート成分とポリオール成分との混合液に、

触媒を添加し、減圧・攪拌を開始した時点から、ゲル化したポリウレタン樹脂を金型から離型可能な時間を測定した。測定時間を各実施例および各比較例の脱型時間(DT)とした。その結果を表2に示す。

[0069] 各実施例および各比較例で得られた成形品(以下、各成形品と略する。)のShore-A硬度、伸び率、引き裂き抵抗、光沢度、粘度、耐光性および臭気の有無を、以下の方法で測定した。結果を表2に示す。

<Shore-A硬度>

JIS K6301(1969)に記載の加硫ゴム試験方法に準拠して、各成形品のShore-A硬度を測定した。結果を表2に示す。

<伸び率(単位:%)>

JIS K6301(1969)に記載の加硫ゴム試験方法に準拠して引張試験を行ない、各成形品の伸び率(EL)を測定した。結果を表2に示す。

<引裂き抵抗(単位:N/mm)>

JIS K6301(1969)に記載の加硫ゴム試験方法に準拠して引裂き試験を行ない、各成形品の引裂き抵抗(TR-B)を測定した。結果を表2に示す。

<光沢度>

各成形品を用いて、30mm×50mm×1mmの試験片を作製した。この試験片を、110°C空気雰囲気下のオーブン中の棚上に置き、加熱前と加熱開始1000時間後の光沢度を、JIS K 7361-1(1997)に準拠して測定した。なお、光沢度が低いほど、耐熱性が良好と判断した。結果を表2に示す。

<粘度(単位:mPa・s)>

JIS K7117-1に記載の加硫ゴム試験方法に準拠し、B型粘度計を用いて、25°Cにおける各成形品の粘度を測定した。結果を表2に示す。

<耐光性(ΔE)>

全自動色差計(東京電色社製 カラーエースTC-1)を用いて、短冊状の各成形品のE値(E1)を測定後、キセノン照射試験を行なった。

[0070] 試験後、該組成物のE値(E2)を測定し、キセノン照射試験前後のE値の差(ΔE=|E2-E1|)を算出した。ΔEが小さいほど、耐光性が良好と判断した。結果を表2

に示す。

なお、キセノン照射試験は、キセノンウェザーメータ(スガ試験機株式会社製、型式: SX75)を用いて、ブラックパネル温度83°C、相対湿度50%RH、キセノンランプ放射照度150W/m²の条件にて、露光量が150MJに達するまで行なった。

<臭気の有無>

反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物を、金型に固定されている2成分高压発泡機のみキシングヘッド内で混合し、ゲートからアルミニウム試験金型内に射出した。その後、脱型して成形品を得るまでの間、金型周辺の作業半径2mで、ポリイソシアネートの臭気を感じられない場合を○とし、臭気を強く感じる場合を×と官能評価した。

[0071] [表2]

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
成型時間(秒)	60	50	80	50	60	70	85	90	50	90	120	50	120	180	50	40	120	150
Shore-A硬度	77	92	70	80	82	76	82	68	80	80	85	65	83	94	76	91	92	80
伸び率(%)	205	119	316	168	238	238	248	383	110	200	224	225	286	287	33	162	85	209
引裂き抵抗(N/mm)	37.5	62.3	37.4	24.8	37.3	28.4	37.4	40.3	21.5	35.2	35.0	20.0	71.0	71.7	4.0	62.4	37.0	43.0
光沢度	0.3	0.1	1.8	0.1	0.3	0.1	1.1	2.3	0.4	1.8	0.9	0.8	51.5	0.5	0.5	0.6	0.7	0.7
粘度(mPa·s)	35	35	35	100	500	500	3000	8	200	5000	40	30	500	2500	2700	10	150	100
耐光性(ΔE)	0.7	0.3	1.5	0.3	0.5	0.5	1.5	2.1	0.8	1.8	1.0	1.1	8.3	0.9	0.9	1.0	12.3	1.2
臭気の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

なお、上記説明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物は、反応射出成形に好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] 脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートの少なくとも一方、および、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を含有するイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含有することを特徴とする、反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物。
- [2] 脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートの少なくとも一方と、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体との重量混合比が、40:60～90:10であることを特徴とする、請求項1に記載の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物。
- [3] 脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートが、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキササン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキササン、2, 5-ジ(イソシアナトメチル)ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、および、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物。
- [4] 前記イソシアネート成分が、数平均分子量100～10000のポリオールにより変性され、イソシアネート基含量が20質量%以上のポリイソシアネートのポリオール変性体であることを特徴とする、請求項1に記載の反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物。
- [5] 脂環族ポリイソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートの少なくとも一方、および、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を含有するイソシアネート成分と、ポリオール成分とを含有する反応射出成形用ポリウレタン樹脂組成物から成形されていることを特徴とする、成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G18/72(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i		
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) C08G18/72, C08G18/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-501997 A (Novartis AG.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims 1 to 56; Par. Nos. [0029] to [0030] & US 2002/0032297 A1 & EP 1299444 A & WO 2002/000749 A2 & DE 60110422 D & DE 60110422 T & AU 6756301 A & NO 20026062 A & CA 2410411 A & AT 294199 T	1-3,5 4
X Y	JP 59-117521 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 July, 1984 (06.07.84), Claims; page 7, lower right column, line 15 to page 8, upper left column, line 15 & US 4525491 A & EP 112557 A2	1-3,5 4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 January, 2009 (20.01.09)		Date of mailing of the international search report 03 February, 2009 (03.02.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-145129 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 August, 1984 (20.08.84), Claims; page 8, upper left column, line 19 to upper right column, line 19 (Family: none)	1-3,5 4
X Y	JP 59-187019 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 October, 1984 (24.10.84), Claims; page 8, upper left column, line 11 to upper right column, line 11 & US 4525491 A & EP 112557 A2	1-3,5 4
X Y	JP 60-032815 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 February, 1985 (20.02.85), Claims; page 5, lower left column, line 11 to lower right column, line 11 (Family: none)	1-3,5 4
Y	JP 2004-150610 A (Bridgestone Corp.), 27 May, 2004 (27.05.04), Par. No. [0027] (Family: none)	4
Y	JP 7-126521 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95), Par. No. [0008] (Family: none)	4
Y	JP 6-091682 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 05 April, 1994 (05.04.94), Par. No. [0008] (Family: none)	4
Y	JP 5-086161 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 06 April, 1993 (06.04.93), Par. No. [0008] (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G18/72(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G18/72, C08G18/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-501997 A (ノバルティス アクチエンゲゼルシャフト) 2004.01.22, 請求項 1-56, 段落 0029-0030 & US 2002/0032297 A1 & EP 1299444 A & WO 2002/000749 A2 & DE 60110422 D & DE 60110422 T & AU 6756301 A & NO 20026062 A & CA 2410411 A & AT 294199 T	1-3, 5 4
X Y	JP 59-117521 A (旭硝子株式会社) 1984.07.06, 特許請求の範囲、 第7頁右下欄第15行-第8頁左上欄第15行 & US 4525491 A & EP 112557 A2	1-3, 5 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.01.2009	国際調査報告の発送日 03.02.2009	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 村上 騎見高 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 8827

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 59-145129 A (旭硝子株式会社) 1984. 08. 20, 特許請求の範囲, 第 8 頁左上欄第 19 行-右上欄第 19 行 (ファミリーなし)	1 - 3, 5 4
X Y	JP 59-187019 A (旭硝子株式会社) 1984. 10. 24, 特許請求の範囲, 第 8 頁左上欄第 11 行-右上欄第 11 行 & US 4525491 A & EP 112557 A2	1 - 3, 5 4
X Y	JP 60-032815 A (旭硝子株式会社) 1985. 02. 20, 特許請求の範囲, 第 5 頁左下欄第 11 行-右下欄第 11 行 (ファミリーなし)	1 - 3, 5 4
Y	JP 2004-150610 A (株式会社ブリヂストン) 2004. 05. 27, 段落 0027 (ファミリーなし)	4
Y	JP 7-126521 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1995. 05. 16, 段落 0008 (ファミリーなし)	4
Y	JP 6-091682 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1994. 04. 05, 段落 0008 (ファミリーなし)	4
Y	JP 5-086161 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1993. 04. 06, 段落 0008 (ファミリーなし)	4