

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5044561号
(P5044561)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 18/79 (2006.01) CO8G 18/79 A
CO8G 18/48 (2006.01) CO8G 18/48 Z

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-534979 (P2008-534979)	(73) 特許権者	500030150
(86) (22) 出願日	平成18年9月29日 (2006. 9. 29)		ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2009-511685 (P2009-511685A)		アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト・レイク・シティ, ハンツマン・ウェイ500
(43) 公表日	平成21年3月19日 (2009. 3. 19)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/066889		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02007/042411	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成19年4月19日 (2007. 4. 19)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成21年4月10日 (2009. 4. 10)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	05109530.5		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成17年10月13日 (2005.10.13)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイソシアヌレートポリウレタン材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネートとイソシアネート反応性組成物とを反応させることを含む、ポリイソシアヌレートポリウレタン材料の製造方法であって、該反応は、1600~10000のイソシアネート指数で、かつ三量化触媒の存在下で実施され、

該ポリイソシアネートは、a) 少なくとも40重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または25 で液体でありかつ少なくとも20重量%のNCO価を有する該ジフェニルメタンジイソシアネートの変異体を含む75~100重量%のジフェニルメタンジイソシアネート(ポリイソシアネートa))と、b) 25~0重量%のもう一種のポリイソシアネート(ポリイソシアネートb))を含み、ポリイソシアネートa)とポリイソシアネートb)の量は、このポリイソシアネートa)とポリイソシアネートb)との総量に対して計算され、

該イソシアネート反応性組成物は、a) 2~6の平均公称官能基数、1100~5000の平均当量、および65~100重量%のオキシエチレン(EO)含有量を有する80~100重量%のポリエーテルポリオールと、b) 20~0重量%の一種以上の他のイソシアネート反応性化合物を含み、ポリオールa)と化合物b)の量は、このポリオールa)と化合物b)との総量に対して計算され、

ハードブロック含有量は少なくとも50%である、前記方法。

【請求項2】

前記当量が1100~4000であり、かつ前記指数が1700~50000である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記オキシエチレン含有量が 65 ~ 90 重量%であり、ポリオール a) の量が 90 ~ 100 重量%であり、かつ化合物 b) の量が 0 ~ 10 重量%である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記材料が $100 \text{ kg} / \text{m}^3$ を超える密度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか に記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか に記載の方法に従って製造される材料。

10

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか に記載の方法に従って得られる材料。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ポリイソシアヌレートポリウレタン材料の製造方法に関する。特に本発明は、高いオキシエチレン含有量を有するポリエーテルポリオールと、高いジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 含有量を有するポリイソシアネートとを用いるポリイソシアヌレートポリウレタン材料の製造方法に関する。

【0002】

高いオキシエチレン含有量を有するポリオール類、少なくとも 85 重量%の 4, 4' - MDI またはその変異体を含むポリイソシアネート類、および水から、低いハードブロック含有量と高いハードブロック含有量を有するポリウレタン材料を製造することについては、国際公開第 02 / 06370 号および同第 98 / 00450 号に開示されている。製造される材料は、ポリウレタンエラストマーである。さらに欧州特許第 608626 号には、高い含有量の 4, 4' - MDI を含むポリイソシアネートと高いオキシエチレン含有量のポリオールとを水と反応させることによって、形状記憶ポリウレタンフォームを製造することが開示されている。国際公開第 02 / 10249 号には、MDI と、高いオキシエチレン含有量を有するポリオールと、架橋剤 / 鎖延長剤とを反応させることによって、高いハードブロック含有量を有するポリウレタン材料を製造する方法について開示されて

20

30

【0003】

これらの引用例には、高い NCO 指数で、かつ三量化触媒の存在下でポリイソシアネートとポリオールとを反応させてポリイソシアヌレートポリウレタン材料を製造する方法については開示されていない。

【0004】

三量化触媒の存在下で、高い指数でポリイソシアネート類とポリオール類とを反応させることによる、ポリイソシアヌレートポリウレタン材料の製造方法自体は広く記載されてきた。たとえば、欧州特許第 922063 号および国際公開第 00 / 29459 号、国際公開第 02 / 00752 号、欧州特許第 1173495 号、同第 745627 号、同第 587317 号、米国特許第 4247656 号、同第 4129697 号、ドイツ特許第 10145458 号、米国特許第 4661533 号、同第 4424288 号、同第 4126742 号、英国特許第 1433642 号および欧州特許第 1428848 号を参照されたい。

40

【0005】

国際公開第 05 / 072188 号には、ポリまたはジイソシアネートモノマーまたはオリゴマーと水との反応により形成されるポリイソシアヌレートを含むポリマーマトリクス複合材料について開示されている。

【0006】

国際公開第 04 / 111101 号には、特定の MDI 系ポリイソシアネート類と、高い

50

オキシエチレン含有量を有する特定のポリオール類とから製造されるポリイソシアヌレートポリウレタン材料について開示されている。この材料は、150～1500のイソシアネート指数で製造される。

【0007】

高い指数で製造した材料ほど、脆性がより高くなり易く、そのため実際面では、適性が限られることが知られている。意外にも、高いオキシエチレン含有量を有するポリエーテルポリオール類を使用すると、高い指数で製造されたポリイソシアヌレート材料はその脆性の劣化（増加）を伴わずに、良好な特性を保持できることが分かった。

【0008】

本発明により、高弾性率、高耐衝撃性、高耐熱性および高難燃性、短離型時間および高未処理強度を有する材料の製造が可能になる。材料の軟化はより高い温度で起こる。特に、この材料は、反応射出成形（RIM）方法または鋳型方法で好都合に製造することができる。

10

【0009】

さらに、本方法は、カーボンブラック粒子、ナノクレイ粒子や珪酸塩などの有機粒子、無機粒子、およびナノ粒子、BaSO₄、CaCO₃、および金属酸化物のような充填剤、および/またはガラス繊維や、亜麻、大麻およびサイザル麻繊維のような天然繊維、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアラミド（Kevlar：商標）やカーボンファイバーなどの合成繊維のような繊維類を使用して強化材料を製造するのに適している。このような材料は高い熱安定性を示す。

20

【0010】

さらに、本材料の製造に使用する成分は容易に成形可能であり、かつ優れた硬化特性を示すので、離型時間を短くすることができる。

さらに、製造直後では、得られた材料は、同一のNCO指数およびハードブロック含有量で高レベルのオキシプロピレン基を有する高い含有量のポリオールから製造した材料に比べて、赤外線分析による残存NCO基のレベルはより低い。本発明に従う材料は、高い衝撃強度と低い脆性を有する。

【0011】

従って、本発明は、ポリイソシアネートとイソシアネート反応性組成物とを反応させることを含むポリイソシアヌレートポリウレタン材料の製造方法であって、該反応は、1600～100,000のイソシアネート指数で、かつ三量化触媒の存在下で実施され、該ポリイソシアネートは、a)少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも60重量%、最も好ましくは少なくとも85重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/または25 で液体であり、かつ少なくとも20重量%のNCO価を有する該ジフェニルメタンジイソシアネートの変異体を含む75～100重量%のジフェニルメタンジイソシアネート（ポリイソシアネートa））と、b)25～0重量%のもう一種のポリイソシアネート（ポリイソシアネートb））を含み、ポリイソシアネートa)とポリイソシアネートb)の量は、このポリイソシアネートa)とポリイソシアネートb)との総量に対して計算され、該イソシアネート反応性組成物は、a)2～6の平均公称官能基数、1100～5000の平均当量、65～100重量%のオキシエチレン（EO）含有量を有する80～100重量%のポリエーテルポリオールと、b)20～0重量%の一種以上の他のイソシアネート反応性化合物を含み、ポリオールa)と化合物b)の量は、このポリオールa)と化合物b)との総量に対して計算され、ハードブロック含有量は少なくとも50%である、方法に関する。

30

40

【0012】

本発明において、以下の用語は次のような意味を有する：

1) イソシアネート指数、NCO指数、または指数：

百分率で表した、配合物中に存在するイソシアネート反応性水素原子に対するNCO-基の比：

【0013】

50

【数 1】

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性水素}]} \quad (\%)$$

【活性水素】

【0014】

言い換えれば、このNCO指数は、配合に使用されるイソシアネート反応性水素と反応させるのに理論的に必要なイソシアネート量に対する配合に実際に使用されるイソシアネートの百分率を表す。

【0015】

本明細書中で使用するこのイソシアネート指数は、イソシアネート成分とイソシアネート反応性成分を含む材料を製造する実際の重合方法の観点から判断されることに注意されたい。変性ポリイソシアネート類（プレポリマーのような当該技術分野で言及されるイソシアネート誘導体を含む）を製造するために予備段階で消費されるいかなるイソシアネート基も、予備段階（たとえばイソシアネートと反応させて変性ポリオール類またはポリアミン類を製造する）で消費されるいかなる活性水素も、このイソシアネート指数の計算には入れない。実際の重合段階に存在する遊離イソシアネート基と遊離イソシアネート反応性水素（水を用いる場合は水の遊離イソシアネート反応性水素も含む）だけを考慮に入れる。

10

2) イソシアネート指数を計算する目的のために本明細書中で使用する「イソシアネート反応性水素原子」なる表現は、反応性組成物中に存在する水酸基とアミン基の活性水素原子の総量を指す。これは、実際の重合方法でイソシアネート指数を計算する目的で、一つの水酸基は一つの反応性水素を含むものとし、一つの一級アミン基は一つの反応性水素を含むものとされ、一つの水分子は二つの活性水素を含むものとされることを意味する。

20

3) 反応系：ポリイソシアネート類が、イソシアネート反応性成分とは別の一つ以上の容器に保持される状態における成分の組み合わせ。

4) 本明細書中で使用する「ポリイソシアヌレートポリウレタン材料」なる表現は、場合により発泡剤を使用して高い指数で三量化触媒の存在下で、上記ポリイソシアネート類とイソシアネート反応性組成物とを反応させることによって得られる発泡または非発泡製品を指し、特に（尿素結合と二酸化炭素を生成し、ポリ尿素 - ポリイソシアヌレートポリウレタンフォームを生成する水とイソシアネート基の反応を伴う）反応性発泡剤として水を用いて得られる発泡製品が挙げられる。

30

5) 本明細書中で使用する「平均公称水酸基官能基数」（または、略して「官能基数」）なる用語は、それらの製造で使用される1種または2種以上の開始剤の数平均官能基数（1分子当たりの活性水素原子の数）であるという前提のもとに、ポリオールまたはポリオール組成物の数平均官能基数（1分子当たりの水酸基の数）を示すために使用されるが、実際には、何らかの末端不飽和のために、若干それを下回ることが多い。

6) 「平均」なる用語は、他に記載しない限り、数平均を指す。

7) 「ハードブロック含有量」なる用語は、使用した全ポリイソシアネート + 全イソシアネート反応性材料の量（重量部）に対するポリイソシアネート量 + 分子量500以下のイソシアネート反応性材料の量（重量部）（ここでこのポリイソシアネート類に取り込まれた500以上の分子量を有するポリオール類は考慮しない）の比を100倍したものを示す。

40

【0016】

好ましくは、このポリイソシアネート a) は、1) 少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも60重量%、最も好ましくは少なくとも85重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（4,4'-MDI）と、そのようなジフェニルメタンジイソシアネートの以下のような好ましい変異体を含むジフェニルメタンジイソシアネート；2) 20重量%以上のNCO価を有する、ポリイソシアネート1)のカルボジイミドおよび/またはウレトニミン変異体；3) 20重量%以上のNCO価を有し、過剰量のポリイソシアネート1)と、2~4の平均公称水酸基官能基数と多くとも1000の平均分子量

50

とを有するポリオールとの反応生成物である、ポリイソシアネート 1) のウレタン変性変異体； 4) 20 重量%以上の NCO 価を有し、過剰量の上記ポリイソシアネート 1 ~ 3) のいずれかと、2 ~ 6 の平均公称水酸基官能基数、2000 ~ 12000 の平均分子量、好ましくは水酸基価 15 ~ 60 mg KOH / g を有するポリオールとの反応生成物であるプレポリマー；および 5) 上記ポリイソシアネート同士の任意の混合物、から選択される。ポリイソシアネート 1) および 2) ならびにそれらの混合物は、ポリイソシアネート a) として好ましい。

【0017】

ポリイソシアネート 1) は、少なくとも 40 重量%の 4, 4' - MDI を含む。そのようなポリイソシアネート類は当該技術分野で公知であり、純粋な 4, 4' - MDI ならびに、4, 4' - MDI、60 重量%までの 2, 4' - MDI および 2, 2' - MDI の異性体混合物が挙げられる。この異性体混合物中の 2, 2' - MDI の量は、どちらかといえば不純物レベルであり、通常 2 重量%を越えず、残りは 4, 4' - MDI と 2, 4' - MDI であることに留意されたい。これらのポリイソシアネート類は当該技術分野で公知であり、市販されている。たとえば、Huntsman Polyurethanes 製の Suprasec (商標) MPR がある。Huntsman Polyurethanes は、(商標 Suprasec を所有する) Huntsman International LLC の 1 事業部門である。

10

【0018】

上記ポリイソシアネート 1) のカルボジイミドおよび/またはウレトニミン変性変異体も当該技術分野で公知であり、市販されている。たとえば、Huntsman Polyurethanes 製の Suprasec 2020 である。

20

【0019】

上記ポリイソシアネート 1) のウレタン変性変異体も当該技術分野で公知である。たとえば G. Woods による The ICI Polyurethanes Book、1990 年、第 2 版、32 ~ 35 頁を参照されたい。20 重量%以上の NCO 価を有するポリイソシアネート 1) の上記プレポリマーも当該技術分野で公知である。好ましくは、これらのプレポリマーの製造に使用するポリオールは、ポリエステルポリオール類およびポリエーテルポリオール類から、特に 2 ~ 4 の平均公称水酸基官能基数、2500 ~ 8000 の平均分子量、好ましくは 15 ~ 60 mg KOH / g の水酸基価および、好ましくは 5 ~ 25 重量%のオキシエチレン含有量 (オキシエチレンは好ましくはポリマー鎖の末端にある) または 50 ~ 90 重量%のオキシエチレン含有量 (オキシエチレンは好ましくはポリマー鎖全体にランダムに分散されている) を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール類から選択される。

30

【0020】

上記ポリイソシアネート類の混合物も同様に使用することができる。たとえば、G. Woods の The ICI Polyurethanes Book、1990 年、第 2 版、32 ~ 35 頁を参照されたい。そのような市販のポリイソシアネートの例としては、Huntsman Polyurethanes 製の Suprasec 2021 がある。

【0021】

他のポリイソシアネート b) は、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族 (araliphatic)、好ましくは芳香族ポリイソシアネート類、たとえば 2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、およびそれらの混合物、ならびにジフェニルメタンジイソシアネート類 (MDI) と「粗」即ち重合性 MDI (ポリメチレン = ポリフェニレン = ポリイソシアネート類) として当該技術分野で公知の 2 を超えるイソシアネート官能基数を有するそれらのオリゴマーとの混合物から選択することができる。トルエンジイソシアネートとポリメチレン = ポリフェニレン = ポリイソシアネート類との混合物も同様に使用することができる。

40

【0022】

2 を越える NCO 官能基数を有するポリイソシアネート類を使用するとき、本発明で使

50

用する総ポリイソシアネートの平均NCO官能基数が好ましくは多くとも2.2であるようなポリイソシアネート量を使用する。

【0023】

高EO含有量のポリエーテルポリオールa)は、ポリエーテルポリオールの重量に対して計算した65~100重量%、好ましくは65~90重量%のEO含有量を有するものから選択される。これらのポリエーテルポリオール類は、オキシプロピレン基および/またはオキシブチレン基などの他のオキシアルキレン基を含んでいてもよい。これらのポリオール類は、2~6、好ましくは2~4の平均公称官能基数、1100~5000、好ましくは1100~4000の平均当量を有する。このポリオールが、オキシエチレン基ともう一種のオキシアルキレン基、たとえばオキシプロピレン、を含む場合、このポリオールは、このオキシアルキレン基のランダム分布、ブロックコポリマー分布またはその組み合わせを有していてもよい。ポリオール類の混合物を使用してもよい。これらは90~100重量%の量で使用するのが好ましい。

10

【0024】

ポリオールa)と、この化合物b)との量に対して計算され、0~20重量%、好ましくは0~10重量%の量で使用し得る他のイソシアネート反応性化合物b)は、鎖延長剤、架橋剤、ポリエーテルポリアミン類、ポリオールa)以外のポリオール類、および水から選択することができる。

【0025】

2つのイソシアネート反応性水素原子を有するこのイソシアネート反応性鎖延長剤は、アミン類、アミノ-アルコール類およびポリオール類から選択することができ、ポリオール類を使用するのが好ましい。さらにこの鎖延長剤は、芳香族、脂環式、芳香族脂肪族および脂肪族であってもよく、脂肪族を使用するのが好ましい。この鎖延長剤は、150未満の平均当量を有するのが好ましい。最も好ましいものは、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-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、1,6-ヘキサンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、およびトリプロピレングリコールのような脂肪族ジオール類および芳香族ジオール、およびそのプロボキシル化物および/またはエトキシル化物である。この架橋剤は、3~8つのイソシアネート反応性水素原子を含み、好ましくは150未満の平均当量を有するイソシアネート反応性化合物である。そのような架橋剤の例としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリエタノールアミン、エトキシル化グリセロールのような3~8の平均公称官能基数と150未満の平均当量とを有するポリオキシエチレンポリオール類、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、該当量を有する蔗糖およびソルビトール、ならびに該当量を有するポリエーテルトリアミン類が挙げられる。

20

30

【0026】

ポリエーテルポリアミン類は、ポリオキシプロピレンポリアミン類、ポリオキシエチレンポリアミン類、およびポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリアミン類から選択することができ、150~3000の当量(数平均分子量をポリマー鎖の末端にあるアミン基の数で割ったもの)を有するのが好ましい。そのようなポリエーテルポリアミン類は当該技術分野で公知である。例えば、Huntsmanより入手可能なJeffamine(登録商標)ED2003およびT5000がある。

40

【0027】

さらに、他のイソシアネート反応性化合物は、ポリエステル類、ポリエステルアミド類、ポリチオエーテル類、ポリカーボネート類、ポリアセタール類、ポリオレフィン類、ポリシロキサン類、または(ポリオールa)以外の)ポリエーテル類などのポリオール類から選択することができる。使用し得るポリエステルポリオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオ

50

ペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール若しくはシクロヘキサンジメタノールまたはそのような二価アルコール類の混合物などの二価アルコール類と、例えばコハク酸、グルタル酸、およびアジピン酸またはそのジメチルエステル類、セバシン酸、無水フタル酸、無水テトラクロロフタル酸若しくはテレフタル酸ジメチルまたはその混合物などのジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体との水酸基末端反応生成物が挙げられる。使用し得るポリチオエーテルポリオール類としては、チオジグリコールを単独で縮合、または他のグリコール類、アルキレンオキシド類、ジカルボン酸類、ホルムアルデヒド、アミノ-アルコール類若しくはアミノカルボン酸類と縮合することによって得られた生成物が挙げられる。使用し得るポリカーボネートポリオール類としては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコールまたはテラエチレングリコールなどのジオール類と、ジアリールカーボネート類、例えばジフェニルカーボネート、またはホスゲンとを反応させることによって得られた生成物が挙げられる。使用し得るポリアセタールポリオール類としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはヘキサンジオールなどのグリコール類と、ホルムアルデヒドとを反応させることによって製造したものが挙げられる。好適なポリアセタール類は、環状アセタール類を重合することによっても製造することができる。好適なポリオレフィンポリオール類としては、ヒドロキシ末端ブタジエンホモポリマーおよびコポリマーが挙げられ、好適なポリシロキサンポリオール類としては、ポリジメチルシロキサンジオール類が挙げられる。

10

【0028】

20

ポリオールa)以外のポリエーテルポリオール類は、65重量%未満のEO含有量を有し、好ましくは150~4000、より好ましくは150~2500の平均当量を有し、2~4の平均官能基数を有するのが好ましい。そのようなポリオール類としては、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール類およびポリオキシプロピレンポリオール類が挙げられ、ここでこれらオキシエチレンおよびオキシプロピレンユニットは、ランダムに、ブロックの形態で、またはその組み合わせで分布している。そのようなポリオール類は周知である。たとえば、Huntzmanにて入手可能なDaltocel(登録商標)F428がある。

【0029】

上記の他のイソシアネート反応性化合物の混合物も同様に使用することができる。好ましくは、これらの他のイソシアネート反応性化合物は、上記の好適なものから選択されるポリオール類である。

30

【0030】

ポリオール類は、上記のタイプのポリオール中に、付加または縮合ポリマーの分散液または溶液を含んでいてもよい。しばしば「ポリマーポリオール類」とも称されるそのような変性ポリオール類は、当該技術分野で十分に記載されており、この例としては、上記ポリエーテルポリオール中で、一種以上のビニルモノマー類、例えばスチレンおよび/またはアクリロニトリルのその場(in-situ)重合によって、または上記ポリオール中で、ポリイソシアネートとアミノ官能性化合物および/またはヒドロキシ官能性化合物、例えばトリエタノールアミンとの間のその場反応によって得られる生成物が挙げられる。1~50%の分散ポリマーを含有するポリオキシアルキレンポリオール類が特に有用である。50ミクロン未満の分散ポリマーの粒径が好ましい。

40

【0031】

さらに以下の任意選択成分を使用することができる。オクタン酸錫およびジラウリン酸ジブチル錫のような錫触媒、トリエチレンジアミンのような三級アミン触媒およびジメチルイミダゾールのようなイミダゾール類などのウレタン結合の形成を促進する触媒ならびに、マレイン酸エステルおよび酢酸エステルなどの他の触媒；界面活性剤；シロキサン-オキシアルキレン共重合体などの整泡剤；難燃剤；防煙剤；UV安定剤；着色剤；微生物阻害剤；有機および無機充填剤；耐衝撃改良剤；可塑剤ならびに内部離型剤。さらに本発明に従って、本方法では外部離型剤を使用することができる。

50

【0032】

イソシアネート三量化反応（イソシアヌレート形成）に触媒作用を与える任意の化合物、例えば三級アミン類、トリアジン類および、最も好ましくは金属塩三量化触媒を本発明に従った方法で三量化触媒として使用することができる。

【0033】

好適な金属塩三量化触媒の例としては、有機カルボン酸のアルカリ金属塩がある。好ましいアルカリ金属はカリウムおよびナトリウムであり、好ましいカルボン酸は酢酸および2-エチルヘキサン酸である。

【0034】

最も好ましい金属塩三量化触媒は、酢酸カリウム（Air ProductsよりPolycat 46として、およびHuntsman PolyurethanesよりCatalyst LBとして市販）および2-エチルヘキサン酸カリウム（Air ProductsよりDabco K15として市販）である。二種以上の異なる金属塩三量化触媒を本発明の方法で使用することができる。

【0035】

この金属塩三量化触媒は、通常、イソシアネート反応性組成物をベースとして5重量%以下、好ましくは0.001~3重量%の量で使用する。本発明の方法で使用するポリオールは、その製造に由来する金属塩をまだ含んでいることがあり、そこでこれを三量化触媒として、または三量化触媒の一部として使用することができる。

【0036】

ポリウレタン材料は、中実であっても中空（微孔質）材料であってもよい。微孔質材料は、炭化水素、ヒドロフルオロカーボン類、ヒドロクロロフルオロカーボン類、N₂およびCO₂などの気体、ならびに水などの発泡剤の存在下で、この反応を実施することにより得られる。発泡剤として水を使用するのが最も好ましい。発泡剤の量は、所望の密度に依存する。水の量は、イソシアネート反応性組成物の重量に対して5重量%未満、好ましくは3重量%未満、最も好ましくは1重量%未満である。他のイソシアネート反応性化合物b)の量の計算にはこの量の水を含む。Expance 1（登録商標）または中空マイクロビーズなどの発泡または発泡性微小球体を取り入れることによって、若しくはアゾジカルボンアミドなどの分解性塩を取り入れることによって、密度を減少させることもできる。

【0037】

本材料を製造するための反応は、1600~100,000、好ましくは1700~50,000のNCO指数で実施する。

ハードブロック含有量は、少なくとも50%、好ましくは55~90%である。

【0038】

本材料の密度は、100kg/m³を超えるのが好ましい。

本材料は金型内で製造するのが好ましい。本方法は、当該技術分野で公知の任意のタイプの金型で実施することができる。そのような金型の例としては、サッカーシューズならびにスキーブーツおよびスケートブーツのような靴の部品、アームレスト、ドアパネルおよびバックシェルフのような自動車部品を製造するのに商業的に利用される金型がある。この反応は閉鎖金型内で実施するのが好ましい。本材料を製造するのに使用する原料を、周囲温度から90℃までの温度で金型内に供給し、この金型を本方法の間、周囲温度から150℃までの温度に保持する。反応性アミン基を含有するイソシアネート反応性化合物を使用しないのが好ましいという事実にもかかわらず、離型時間は比較的短い。触媒量に依存して、離型時間は、10分未満、好ましくは5分未満、より好ましくは3分未満、最も好ましくは1分未満である。

【0039】

本成形方法は、反応射出成形（RIM）方法および鋳造成形方法に従って実施することができる。本方法は、RRIM（強化RIM）およびSRIM（構造RIM）方法、および樹脂注入成形方法に従っても実施することができる。あるいは、スプレー方法や押出方

10

20

30

40

50

法も使用することができる。

【0040】

通常、イソシアネート反応性成分と触媒とを、場合により任意成分と一緒に予備混合してから、ポリイソシアネートと接触させる。

本発明の材料は、サッカーシューズの靴底およびスキーブーツ、ドアパネル、バックシールドおよびサンバイザーのような自動車部品、ならびに合成発泡体および/または吹込発泡体のような強化または構造複合体などの、高剛性で、非脆性、高耐衝撃性および低密度材料が望ましい用途での使用、とりわけ海洋用途に対するパイプ絶縁を含む絶縁目的、ならびに建設および断熱目的に特に適している。

【0041】

本発明を以下の実施例により説明する。

実施例1~3

Suprasec 2015* および Daltocel F555** を金型に分注した(分注機、Krauss Maffei Comet 2020 高圧ピストン機、出力は300g/秒であった)。この金型は、寸法30×60×0.5cmのスチール製金型であり、Battenfeld プレスに装着された。

【0042】

薬品と金型の温度は、それぞれ35 と85 であった。使用前に、この金型を Acmos 35-5015 離型剤で処理した。離型時間は60秒であった。使用量(重量部)およびポリイソシアネートポリウレタンの物理的特性を以下の表に示す。

* Huntsman より入手可能な、本発明に従うポリイソシアネートである Suprasec 2015。Suprasec 2015 は、27.4 重量%のNCO価を有する。Suprasec は、Huntsman の商標である。

** 3 の平均公称官能基数、2000 の当量、および75 重量%のEO含有量を有するポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール。0.4 重量%のHuntsman 製 catalyst LB をこのポリオールに添加した。

【0043】

【表1】

実施例	1	2	3
Suprasec 2015	60	70	75
Daltocel F555(触媒含有)	40	30	25
ハードブロック含有量, %	60	70	75
曲げ弾性率(MPa), ISO14125	860	1700	2200
ノッチ無しアイゾット衝撃強度(kJ/m), ISO180	74	59	30
指数	1968	3061	3936

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100133765
弁理士 中田 尚志
- (72)発明者 ブレイズ,ゲルハルト・ヨゼフ
ベルギー国 3 0 0 1 ヘバーリー, プレムストラート 1 9
- (72)発明者 フイゲンス, エリック
ベルギー国 3 0 0 1 ヘバーリー, ピーター・ドゥ・ソマーラーン 3
- (72)発明者 レーカーツ, スティン
ベルギー国 3 2 1 1 ビンコム, ミーンセルストラート 2 9
- (72)発明者 ヴァンダーヴェッセ, マルク
ベルギー国 3 3 0 0 ティーネン, レンテラーン 4
- (72)発明者 ヴァーベケ, ハンス・ゴデリーヴ・グイド
ベルギー国 3 2 1 0 ラブピーク, ランゲピークストラート 2 4

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2 0 0 2 - 8 8 1 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08G 18/79

C08G 18/48