

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4350853号  
(P4350853)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月31日(2009.7.31)

(51) Int.Cl. F 1  
**CO8G 18/48 (2006.01)** CO8G 18/48 Z

請求項の数 2 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-334399                  (22) 出願日 平成11年11月25日(1999.11.25)                  (65) 公開番号 特開2000-159854(P2000-159854A)                  (43) 公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)                          審査請求日 平成18年11月21日(2006.11.21)                  (31) 優先権主張番号 19854767.6                  (32) 優先日 平成10年11月27日(1998.11.27)                  (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 591063187                  バイエル アクチエンゲゼルシャフト                  Bayer Aktiengesellschaft                  ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番                  地なし)                  D-51368 Leverkusen,                  Germany                  (74) 代理人 100062144                  弁理士 青山 稔                  (74) 代理人 100083356                  弁理士 柴田 康夫</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化ポリウレタン尿素エラストマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強化材を含み、NCO当量100モル%当たり70~95モル%の尿素含量と5~30モル%のウレタン含量をもつポリウレタン尿素エラストマーの製造方法であって、

A) A1) アミノ基に対する少なくとも1個のオルト位にアルキル置換基をもつ少なくとも1種の芳香族ジアミンと、

A2) 500~18,000の分子量をもち、4~8個のヒドロキシル及び/又は第1級アミノ基を含む少なくとも1種のポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールを含む少なくとも1種の脂肪族反応成分と、

A3) 強化材と、場合により、

A4) 公知触媒又は添加剤を含むイソシアネート反応性成分と、

B) B1) ジフェニルメタン系の液化ポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物から構成される少なくとも1種のポリイソシアネート成分と、

B2) 3~8の官能価と、500~18,000の平均分子量をもち、少なくとも1種のポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールから構成され、場合により有機充填剤を含む少なくとも1種のポリオール成分

の反応生成物を含むポリイソシアネートセミプレポリマー

を含む反応混合物を反応させ、

得られるエラストマーのイソシアネート指数が80~120となり且つポリイソシアネート成分B)の成分B2)がウレタン含量の10~90モル%を構成するような理論量比で

成分 A ) と成分 B ) を反応させる前記方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法により製造した強化ポリウレタン尿素エラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は強化材を含み、特定尿素含量と特定ウレタン含量を特徴とするポリウレタン尿素エラストマーの製造方法及び該方法により製造可能な大型ポリウレタン成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ジアミンとヒドロキシル又はアミノ基を含む比較的高分子量の化合物を含む混合物と NCO セミプレポリマーを反応させることによりポリウレタン尿素エラストマーを製造することは公知である。このような方法は例えば EP - 2 2 5 , 6 4 0 に記載されている。このような方法から製造した成形品に特定の機械的性質を達成しようとする場合には、強化材を反応成分に加えて熱機械的性質を改善し、曲げ弾性率を増すことが必要である。しかし、強化材を使用すると、得られる成形品の縦横収縮特性も変化する。

従って、フェンダー、ドア又はテールゲート等の大型成形品を製造するために使用した場合にほぼ等方性を示す強化ポリウレタン尿素エラストマーが得られるならば望ましい。即ち、得られる成形品はできるだけ小さい縦横収縮性の差を示すことが好ましい。

更に、強化ポリウレタンエラストマーから製造した成形品はできるだけ少量の離型剤を添加して容易に離型できることが望ましい。そうすると、簡単な離型システムにより最大限の速さのサイクル時間を確保できる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

強化材を添加した所定のポリウレタン尿素エラストマーは、疵のない表面と、良好な離型性と、改善された縦横収縮性を兼備する大型成形品の製造のために容易に加工できることが今般意外にも判明した。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、強化材を含み、NCO 当量 100 モル% 当たり 70 ~ 95 モル% の尿素含量と 5 ~ 30 モル% のウレタン含量をもつポリウレタン尿素エラストマーの製造方法を提供する。本方法は、

A ) A 1 ) アミノ基に対する少なくとも 1 個のオルト位にアルキル置換基をもつ少なくとも 1 種の芳香族ジアミンと、

A 2 ) 500 ~ 18 , 000 の分子量と 4 ~ 8 の官能価をもち、ヒドロキシル及び / 又は第 1 級アミノ基を含む少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール及び / 又はポリエステルポリオールを含む少なくとも 1 種の脂肪族反応成分と、

A 3 ) 少なくとも 1 種の強化材と、場合により、

A 4 ) 1 種以上の触媒又は他の添加剤を含むイソシアネート反応性成分と、

B ) B 1 ) ジフェニルメタン系の液化ポリイソシアネート、ポリイソシアネート混合物及びその混合物から構成されるポリイソシアネート成分と、

B 2 ) 500 ~ 18 , 000 の平均分子量と 3 ~ 8 の官能価をもち、1 種以上のポリエーテルポリオール、1 種以上のポリエステルポリオール及びその混合物から構成される群から選択される少なくとも 1 種のポリオール成分の反応生成物を含むポリイソシアネートセミプレポリマー

を含む反応混合物を反応させることを特徴とする。

場合により、ポリオール成分 B 2 ) に有機充填剤を加えてもよい。

【0005】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

本発明によると、得られるエラストマーのイソシアネート指数が80～120となり且つポリイソシアネートプレポリマー成分B)に加えるポリオール成分B2)が(エラストマーの総ウレタン含量に基づき)ウレタン含量の10～90モル%を構成するような理論量で成分A)と成分B)を反応させる。

本発明の方法から製造した強化ポリウレタン尿素エラストマーは、NCO当量100モル%当たり75～90モル%の尿素含量と10～25モル%のウレタン含量をもつことが好ましい。

更に、本発明の方法では、得られるエラストマーのイソシアネート指数が好ましくは90～115となり且つポリイソシアネートプレポリマー成分B)に加えるポリオール成分B2)が(エラストマーの総ウレタン含量に基づき)ウレタン含量の30～85モル%を構成するような量で成分A)と成分B)を反応させることが好ましい。

10

#### 【0006】

使用する強化材はラメラ及び/又は針状構造をもつ無機質の強化材であることが好ましい。このような材料は例えば周期表の主族II及びIIIのケイ酸塩(例えばケイ灰石型のケイ酸カルシウムや、雲母又はカオリン型のケイ酸アルミニウム)を含む。このようなケイ酸塩強化材は例えばHollmann-Wiberg, W. de Gruyter Verlag(1985), 768～778頁に記載されているように、ソロケイ酸塩、シクロケイ酸塩、イノケイ酸塩又は二重鎖イノケイ酸塩として知られている。

これらの強化材は2～30 $\mu$ mの直径又はプレート高さもしくは厚さと、10～600 $\mu$ mの長さをもち、5:1～35:1、好ましくは7:1～30:1の長さ:直径比を特徴とする。球状フラクシオンの直径は5～150、好ましくは20～100 $\mu$ mである(この場合、長さもほぼ直径に等しい)。

20

#### 【0007】

本発明の方法では、必要な強化材を成分A及びBの総重量に対して10～35重量%、好ましくは10～30重量%の量で加えると好都合である。

本発明の方法の重要な特徴は、4～8、好ましくは4.5～7.5、より好ましくは4.5～7.0の官能価をもつ脂肪族反応成分A2)及び、3～8、好ましくは3～7の官能価をもつB)側のポリオール成分B2)と、強化材とを併用する場合に、使用する強化材が製造しようとする成形品の表面仕上げと小さい縦横収縮比の差に関して特に良好な結果を提供するという点にある。

30

上述のように、本発明の方法は、イソシアネート反応性成分A)とポリイソシアネートセミプレポリマー成分B)を含む反応混合物を反応させることを特徴とし、成分Aは必要な強化材を含むことが好ましい。

#### 【0008】

本発明により成分A1)として使用可能な芳香族ジアミンとしては、アミノ基に対する少なくとも1個のオルト位にアルキル置換基をもち、122～400の分子量をもつ芳香族ジアミンが挙げられる。特に好ましい芳香族ジアミンは第1番目のアミノ基に対するオルト位に少なくとも1個のアルキル置換基と、第2番目のアミノ基に対するオルト位に各々炭素原子数1～4(好ましくは1～3)の2個のアルキル置換基をもつ化合物である。最も好ましい化合物は、アミノ基に対する少なくとも1個のオルト位にエチル、n-プロピル及び/又はイソプロピル置換基をもち、場合により、アミノ基に対する別のオルト位にメチル置換基をもつ芳香族ジアミンである。このようなジアミンの例をいくつか挙げると、2,4-ジアミノメチレン、1,3,5-トリエチル-2,4-ジアミノベンゼン及び1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン又は3,5,3',5'-テトライソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンとのそのテクニカル混合物である。当然のことながら、混合物を併用してもよい。成分A1)は1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン又は1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼンとのそのテクニカル混合物(DETDA)が最も好ましい。

40

#### 【0009】

成分A2)は少なくとも1種の脂肪族反応成分を含み、脂肪族に結合したヒドロキシル及

50

びノ又は第1級アミノ基と、500～18,000、好ましくは1,000～16,000、好ましくは1,500～15,000の分子量をもつ少なくとも1種のポリエーテルポリオール及びノ又はポリエステルポリオールを含む。成分A2)の官能価は上記の通りである。成分A2)に利用可能なポリエーテルポリオールは適当な官能価をもつ利用可能なスターター分子又はその混合物をアルコキシル化することにより、それ自体公知の方法で製造することができ、プロピレンオキシドとエチレンオキシドをアルコキシル化に使用することが好ましい。利用可能なスターター又はスターター混合物としては、例えばスクロース、ソルビトール、ペンタエリトリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール及び水が挙げられる。好ましいポリエーテルポリオールはヒドロキシル基をもち、ここで、ヒドロキシル基の総数の少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%が第1級ヒドロキシル基のものである。

10

利用可能なポリエステルポリオールとしては例えば、この目的に利用可能であることが知られているジカルボン酸(例えばアジピン酸、フタル酸等)と、利用可能な多価アルコール(例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール)と、場合により一定割合のグリセロール及びトリメチロールプロパンから合成されるノできるものが挙げられる。

#### 【0010】

本発明で利用可能なポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールとしては、例えばKunststoffhandbuch 7, Becker/Braun, Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993に記載されているものが挙げられる。

例えばEP219,035に記載されているような第1級アミノ基をもつポリエーテルポリオール及びノ又はポリエステルポリオールはよく知られており、ATPE(アミノ末端ポリエーテル)と呼ばれるが、同様に本発明で成分A2)として使用することができる。

20

本発明で成分A2)として利用可能なアミノ基をもつポリエーテルポリオール及びノ又はポリエステルポリオールの例は特に、ジアミノポリプロピレングリコールから合成されるJeffamines(登録商標)として知られるTexaco製品である。

第3級アミンや高級カルボン酸の錫(II)又は錫(IV)塩等のウレタン及び尿素反応で公知の触媒も本発明の方法で成分A4)として使用することができる。添加可能な他の添加剤は例えば公知ポリエーテルシロキサン等の安定剤や、ステアリン酸亜鉛等の離型剤である。本発明に利用可能な公知触媒及びノ又は添加剤としては、例えばKunststoffhandbuch, J. Polyurethane, Carl Hanser Verlag(1993), 95～119頁の第3.4章に記載されているものが挙げられる。このような化合物は本発明では慣用の分量/総量で使用される。

30

#### 【0011】

成分B)はポリイソシアネート成分B1)とポリオール成分B2)の反応生成物を含むイソシアネート(NCO)セミプレポリマーを含む。これらのポリイソシアネートセミプレポリマーは8～26重量%、好ましくは12～25重量%のNCO含量をもつ。

本発明の成分B1)に利用可能なポリイソシアネートはジフェニルメタン系のポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物を含み、場合により化学修飾により液化してもよい。「ジフェニルメタン系のポリイソシアネート」なる用語は、アニリン/ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化により形成され、ホスゲン化物中に独立成分として存在する任意ポリイソシアネートを表す上位概念の用語である。「ジフェニルメタン系のポリイソシアネート混合物」なる用語は、ジフェニルメタン系のポリイソシアネート即ち好ましくは上記ホスゲン化物の任意の所望混合物、このような混合物の蒸留分離により留出物又は蒸留残渣として得られる混合物、及びジフェニルメタン系のポリイソシアネートの任意の所望ブレンドを表す。

40

利用可能なポリイソシアネートB1)の典型例は4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2,2'-及び特に2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンとのその混合物、アニリン/ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化により形成されるようなこれらのジイソシアナトジフェニルメタン異性体とその高級同族体との混合物、上記ジ及びノ又はポリイソシアネートのイソシアネート基の部分カルボジイミド化により修飾したジ及びノ又はポ

50

リイソシアネート、又はこのようなポリイソシアネートの任意の所望混合物である。

【0012】

本発明でB2)として利用可能な成分としては、例えば上記成分A2)に関する記載を満足するポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオール、又はこのようなポリヒドロキシル化合物の混合物が挙げられる。例えば、場合により分散形態の有機充填剤を含む適当なポリエーテルポリオールが考えられる。これらの分散充填剤は(例えばその開示内容を参考資料として本明細書の一部とする米国特許第3,383,351号、3,304,273号、3,523,093号及び3,110,695号並びにDE-PS1,152,536に記載されているように)例えば反応媒体としてポリエーテルポリオール中でアクリロニトリルとスチレンを重合することにより得られるようなビニルポリマーもしくはポリマーポリオール、又は(例えばDE-PS1,260,142、DE-OS2,423,984、2,519,004、2,513,815、2,550,833、2,550,862、2,633,293又は2,550,796に記載されているように)例えば反応媒体としてポリエーテルポリオール中で重付加反応により夫々有機ジイソシアネートとジアミン又はヒドラジンから得られるようなポリ尿素もしくはポリヒドラジドを含む。上記パラメーター、特にB2)の官能価の要件を満たすという条件で、成分A2)について上述した型のポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールも原則として成分B2)として利用できる。

10

【0013】

本発明で成分B2)として利用可能なポリオール成分は好ましくは1,000~16,000、より好ましくは2,000~16,000の平均分子量と、3~8、好ましくは3~7の平均ヒドロキシル官能価をもつ。

20

NCOSEMIPREポリマーB)は、上記NCOSEMIPREポリマーが得られるように、多量の成分B1)及びB2)を過剰のイソシアネートと反応させることにより製造することが好ましい。この反応は一般に25~100の温度範囲内で進行する。NCOSEMIPREポリマーを製造する際には、好ましくはポリイソシアネート成分B1)の全量を好ましくはNCOSEMIPREポリマーの製造に準備される成分B2)の全量と反応させる。

【0014】

本発明の方法は、例えば(その開示内容を参考資料として本明細書の一部とする米国特許第4,218,543号に対応するとみなされる)DE-AS2,622,951又はDE-OS3,914,718に記載されているような公知反応射出成形法(RIM法)を使用して実施される。この場合、成分A)及びB)の相対量又は比は80~120のNCOSEMIPRE指数をもたらず理論比に対応する。型に導入する反応混合物の量は更に、得られる成形品が少なくとも0.8、好ましくは1.0~1.4g/cm<sup>3</sup>の密度をもつように計算される。得られる成形品の密度は当然のことながら、使用する充填剤の種類と重量割合に相当程度まで依存する。本発明の成形品は一般に微孔質エラストマーであり、即ち肉眼で見えるフォーム構造をもつ真のフォームではない。従って、場合により併用する有機発泡剤は真の発泡剤としてはさほど作用せず、むしろ流れ助剤として作用する。

30

型に導入する成分A)及びB)の反応混合物の初期温度は一般に20~80、好ましくは30~70である。型温度は一般に30~130、好ましくは40~80である。使用する型はそれ自体公知の型であり、アルミニウム、鋼又は金属吹付エポキシ型から製造することが好ましい。使用する型の内壁に場合により公知外部離型剤を塗布し、離型性を改善してもよい。

40

型で形成した成形品は一般に5~180秒間の硬化時間後に離型することができる。離型後に場合により約60~180の温度で30~120秒間コンディショニングしてもよい。

【0015】

本発明の方法により製造した好ましくは大型のPU成形品はフレキシブル自動車バンパーやフレキシブル車体部品(例えばドア及びテールゲート又はフェンダー)の製造に特に適

50

している。

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではなく、全ての部及び百分率は特に指定しない限り重量に基づく。

【0016】

実施例

出発材料

セミプレポリマー 1 :

官能価 3 をもつ 66.4 重量部のポリオール 3 と 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン 91.8 重量部を 90 で反応させた。

2 時間後の NCO 含量 : 18.0 %。

10

セミプレポリマー 2 :

官能価 6 をもつ 73.4 重量部のポリオール 1 と 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン 96.6 重量部を 90 で反応させた。

2 時間後の NCO 含量 : 18.1 %。

ポリオール 1 :

28 の OH 価をもち、ソルビトール (6 官能性スターター) のプロポキシル化とその後のエトキシル化とを 83 : 17 の比で行うことにより製造され、主に第 1 級 OH 基をもつポリエーテルポリオール。

ポリオール 2 :

35 の OH 価をもち、3 官能性スタータートリメチロールプロパンをプロピレンオキシドでのプロポキシル化とその後のエトキシル化とを 83 : 17 の比で行うことにより製造され、主に第 1 級 OH 基をもつポリエーテルポリオール。

20

ポリオール 3 :

45 の OH 価をもち、トリメチロールプロパン (3 官能性スターター) に 85 : 15 の比でプロピレンオキシドとエチレンオキシドを加えることにより製造され、主に第 2 級 OH 基をもつポリエーテルポリオール。

DETDA :

1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン 65 重量% と 1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 6 - ジアミノベンゼン 35 重量% の混合物。

【0017】

30

下記製剤を反応射出成形により加工した。A 及び B 成分を強制混合ヘッドで激しく混合した後、高圧配量装置でレストリクターバーゲートから 60 の型温度に加熱した寸法 300 × 200 × 3 mm のシート型に射出した。

A 成分の温度は 60、B 成分の温度は 50 とした。

空気循環乾燥室で 120 で 30 分間コンディショニングし、次いで 24 時間保存後に機械的性質を測定した。

各試験の前に型を Chem Trend 製離型剤 RTWC 2006 で処理した。

【0018】

【表 1】

第1表

製剤番号	1	2	3	4	5	6
ポリオール1	59.5	—	59.5	—	59.5	—
ポリオール2 (比較)	—	59.5	—	59.5	—	59.5
DE TDA	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
ステアリン酸Zn	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Jeffamine D400 (Texaco)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Dabco 33 LV	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
DB TDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ケイ灰石 <sup>1)</sup>	52	52	69	69	—	—
雲母 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	52	52
グラスファイバ ー <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—	—
セミー プレポリマー1	108	108	108	108	108	108
セミー プレポリマー2	—	—	—	—	—	—
エラストマー中 充填剤 (%)	20	20	25	25	20	20
指数	105	105	105	105	105	105

ケイ灰石<sup>1)</sup> : Quarzwerte D-50226 Frechen 製品 Termini 939-948

雲母<sup>2)</sup> : KMG Minerals, Kingsmountain, N.C. (USA) 製品  
Himod 270 SME

グラスファイバー<sup>3)</sup> : Bayer AG 製品 MF 7980

【 0 0 1 9 】

【 表 2 】

第1表 (続き)

製剤番号	7	8	9	10	11	12
ポリオール1	59.5	—	59.5	—	59.5	59.5
ポリオール2 (比較)	—	59.5	—	59.5	—	
DE TDA	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
ステアリン酸Zn	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Jeffamine D400 (Texaco)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Dabco 33 LV	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
DBTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ケイ灰石 <sup>1)</sup>	8	8	—	—	52	—
雲母 <sup>2)</sup>	52	52	—	—	—	—
グラスファイバ ー <sup>3)</sup>	—	—	60	60	—	60
セミー プレポリマー1	108	108	108	108	—	—
セミー プレポリマー2	—	—	—	—	108	108
エラストマー中 充填剤 (%)	23	23	23	23	20	20
指数	105	105	105	105	105	105

ケイ灰石<sup>1)</sup> : Quarzwerte D-50226 Frechen 製品 Termini 939-948

雲母<sup>2)</sup> : KMG Minerals, Kingsmountain, N. C. (USA) 製品  
Himod 270 SME

グラスファイバー<sup>3)</sup> : Bayer AG 製品 MF 7980

【 0 0 2 0 】

【 表 3 】

10

20

30

40

第 2 表

製剤番号	1	2	3	4	5	6
成形評価						
表皮剝離	なし	sv	なし	sv	なし	sv
表面	非常に滑らか	dst	非常に滑らか	dst	非常に滑らか	dst
離型性	非常に良好	並	非常に良好	並	非常に良好	並
型プレートアウト	なし	sv	なし	sv	なし	sv
試料厚さ (mm)	3	3	3	3	3	3
ショアD硬度 DIN 53505	65	65	66	65	66	65
引張強さ DIN 53504(MPa)	27	n	22	n	30	n
破断点伸び (%) DIN 53504(MPa)	120	nt	100	nt	70	nt
縦方向曲げ弾性率 (MPa)	1800	nt	2200	nt	1500	nt
横方向曲げ弾性率 (MPa) (ASTM-D 790)	1000	nt	1100	nt	1100	nt
熱膨張 [ $10^{-6}/k$ ] (CLTE-20/100°C) (1/q) DIN53328	50/120	nt	45/120	nt	80/90	nt
収縮 (1/q) (%)	0.4/ 0.81	nt	0.32/ 0.87	nt	0.6/ 0.7	nt

【 0 0 2 1 】

【 表 4 】

10

20

30

40

第2表 (続き)

製剤番号	7	8	9	10	11	12
成形評価						
表皮剥離	なし	sv	なし	なし	なし	なし
表面	非常に滑らか	dst	滑らか	滑らか	非常に滑らか	滑らか
離型性	非常に良好	並	良好	良好	非常に良好	非常に良好
型プレートアウト	なし	sv	なし	なし	なし	なし
試料厚さ (mm)	3	3	3	3	3	3
ショアD硬度 DIN 53505	65	65	65	65	65	65
引張強さ DIN 53504(MPa)	30	nt	28	30	28	29
破断点伸び (%) DIN 53504	65	nt	120	120	120	120
縦方向曲げ弾性率 (MPa)	1800	nt	2200	2150	1900	2100
横方向曲げ弾性率 (MPa) (ASTM-D 790)	1300	nt	1100	1100	1100	1100
熱膨張[10 <sup>-6</sup> /k] (CLTE-20/100°C) (1/q) DIN52328	60/75	nt	40/120	40/120	50/110	40/120
収縮 (1/q) (%)	0.6/ 0.7	nt	0.35/ 0.9	0.35/ 0.9	0.4/ 0.8	0.35/ 0.9

【0022】

第2表の略語：

l = 縦

q = 横

v = 非常に

sv = 顕著

dst = 破壊

nt = 試験せず

【0023】

エラストマー構造は、

a) NCO当量当たり尿素含量 (モル%)

8.9%

10

20

30

40

50

- b) NCO当量当たりウレタン含量(モル%) 11%
- c) プレポリマー中ウレタン含量(bの百分率) 44%

により構成した。

【0024】

グラスファイバーを充填剤として使用した実施例9に比較して、実施例2、4、6及び8に示すようにA側反応成分として官能価3のポリオール2とケイ灰石及び雲母充填剤を併用すると、表皮剥離のない滑らかな表面と有用な離型性をもつ成形品に加工することができない。しかし、驚くべきことに、実施例1、3、5、7及び11では本発明に従って官能価6をもつポリオール成分1を使用することによりこれを達成できる。充填剤含量が高くても、得られる成形品は非常に滑らかな表面テクスチャーを示すので、ラッカーを塗布し易い。実施例11ではセミプレポリマー2を形成するために6官能性ポリオール1を使用することにより、離型性が一層改善される。この効果はグラスファイバー充填剤とA)及びB)側の両方に6官能性ポリオールを併用した実施例12でも認められる。A)側に本発明の高官能性ポリオールを使用することにより、加工性に問題があるとされている - もしくは - ケイ灰石、雲母又はカオリン等のソロケイ酸塩、シクロケイ酸塩、イノケイ酸塩又は二重鎖イノケイ酸塩を加工して疵のない表面と良好な離型性をもつ対応する充填剤を含むポリウレタン尿素エラストマーが得られる。セミプレポリマー側(即ちB)側)にも高官能性ポリオールを使用することにより、加工パラメーターは一層改善され、より離型し易い成形品を製造できるようになると共に、長時間でも洗浄せずに多数の型を製造できるようになる。この点では高官能価に起因する問題が予想されるが、反応混合物の流路の多数の撓みを付けた寸法300×200×3mmの型で型欠陥は全く生じない。

【0025】

他方、加工は流動学的に全く容易である。本発明の方法を使用すると、ドア、テールゲート及びウィング等のフレキシブル車体部品や、バンパー及び衝撃保護ストリップを製造することができる。これらのフレキシブル車体部品は慣用ラッカー塗布法で高温にさらした後に機械的性質の劣化を示すことなく、高い寸法安定性を示す。

【0026】

以上、例示の目的で本発明を詳細に説明したが、以上の説明は単に例示の目的に過ぎず、発明の精神及び範囲内で種々の変形が当業者により可能であり、本発明は請求の範囲によってのみ制限されると理解されたい。

【0027】

以下、本発明の実施態様を要約すれば次の通りである：

1. 強化材を含み、NCO当量100モル%当たり70～95モル%の尿素含量と5～30モル%のウレタン含量をもつポリウレタン尿素エラストマーの製造方法であって、A) A1) アミノ基に対する少なくとも1個のオルト位にアルキル置換基をもつ少なくとも1種の芳香族ジアミンと、

A2) 500～18,000の分子量をもち、4～8個のヒドロキシル及び/又は第1級アミノ基を含む少なくとも1種のポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールを含む少なくとも1種の脂肪族反応成分と、

A3) 強化材と、場合により、

A4) 公知触媒又は添加剤

を含むイソシアネート反応性成分と、

B) B1) ジフェニルメタン系の液化ポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物から構成される少なくとも1種のポリイソシアネート成分と、

B2) 3～8の官能価と、500～18,000の平均分子量をもち、少なくとも1種のポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールから構成され、場合により有機充填剤を含む少なくとも1種のポリオール成分

の反応生成物を含むポリイソシアネートセミプレポリマー

を含む反応混合物を反応させ、

得られるエラストマーのイソシアネート指数が80～120となり且つポリイソシアネー

10

20

30

40

50

ト成分B)の成分B2)がウレタン含量の10~90モル%を構成するような理論量比で成分A)と成分B)を反応させる前記方法。

【0028】

2. 前記強化材A3)がラメラ及び/又は針状構造をもつ無機強化材を含む上記第1項に記載の方法。

3. 前記強化材A3)が周期表の主族II及びIIIのケイ酸塩を含む上記第1項に記載の方法。

4. 前記強化材A3)がケイ灰石、雲母、カオリン及びその混合物から構成される群から選択される上記第1項に記載の方法。

5. 前記強化材A3)が成分A)及びB)の合計量を基にして10~35重量%の量で存在する上記第1項から第4項のいずれか一項に記載の方法。

10

6. 上記第1項に記載の方法により製造した強化ポリウレタン尿素エラストマー。

7. 大型ポリウレタン成形品の製造方法において、上記第1項に記載の方法により前記ポリウレタン尿素エラストマーを製造する改善方法。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ペーター・ハース  
ドイツ連邦共和国デー4 2 7 8 1 ハーン、ツヴェンゲンベルガー・シュトラッセ 4 3
- (72)発明者 ハンス・ヨアヒム・マイナー  
ドイツ連邦共和国デー5 1 3 7 1 レーフェルクーゼン、リングシュトラッセ 2 5
- (72)発明者 カール・ハインツ・デルナー  
ドイツ連邦共和国デー5 0 2 5 9 プルハイム、ヴァイラーズグルントシュトラッセ 2 6
- (72)発明者 ハイドルン・ヴィツサー  
ドイツ連邦共和国デー4 1 5 3 9 ドルマーゲン、ハーバーラントシュトラッセ 3 3

審査官 堀 洋樹

- (56)参考文献 特開平6 - 1 8 4 2 6 0 ( J P , A )  
特開平2 - 2 6 9 7 2 6 ( J P , A )  
特開昭6 1 - 6 4 7 1 2 ( J P , A )  
特開昭6 3 - 1 9 9 7 2 2 ( J P , A )  
特開平4 - 1 3 2 7 2 3 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C08G 18/00-18/87