

(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2009-520066

(P2009-520066A)

(43) 公表日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 8 G 18/09	(2006.01)	C O 8 G 18/09		4 F 2 0 6
C O 8 G 18/65	(2006.01)	C O 8 G 18/65	D	4 J O 3 4
B 2 9 C 45/00	(2006.01)	B 2 9 C 45/00		
C O 8 G 18/79	(2006.01)	C O 8 G 18/79	A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-545736 (P2008-545736)	(71) 出願人	503349707
(86) (22) 出願日	平成18年12月12日 (2006.12.12)		バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月13日 (2008.8.13)		Bayer Material Science LLC
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/047378		アメリカ合衆国15205-9741ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード100番
(87) 国際公開番号	W02007/075329	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	11/300,837	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成17年12月15日 (2005.12.15)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートおよびそのプレポリマーに基づくRIMエラストマー

(57) 【要約】

本発明は、脂肪族イソシアヌレートから製造されたRIM成形エラストマーおよびそのプレポリマーに関する。該エラストマーを製造するために用いる反応系は、改良された流動性とより長いゲル時間を示し、約30秒でも離型し得る。得られたエラストマーは、塗装することなく優れた耐候性を有する。本発明は、相安定性ポリオールブレンドにも関する。

。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応射出成形技術によって反応混合物を反応させることを含んでなるポリウレタンエラストマーの製造方法であって、該反応混合物は、

(A) NCO 基含有率 23 ~ 34 % および官能価約 2.1 ~ 約 2.5 を有し、
(1) (A) 100 重量 % を基準として約 60 重量 % ~ 100 重量 % の、NCO 基含有率約 23 % ~ 約 34 %、官能価約 2.1 ~ 2.5 を有し、イソホロンジイソシアネートの三量化生成物を含んでなる(シクロ)脂肪族ポリイソシアヌレート、および
(2) (A) 100 重量 % を基準として 0 ~ 約 40 重量 % の、(A) (1) の NCO 基と反応し得るヒドロキシル基約 2 ~ 約 3 個および分子量約 60 ~ 約 8000 を有するイソシアネート反応性成分

を含んでなるイソシアネート成分、および

(B) (1) 約 45 ~ 約 90 重量部の、官能価約 1.5 ~ 約 4.0 および数平均分子量約 2000 ~ 約 8000 を有する少なくとも 1 つのポリエーテルポリオール、

(2) 約 5 ~ 約 30 重量部の、ヒドロキシル官能価 2、数平均分子量約 62 ~ 約 150 を有し、アミン基を含有しない少なくとも 1 つの鎖延長剤、

(3) 約 0.5 ~ 約 3.5 重量部の、第 1 級および / または第 2 級アミン基であるアミン基約 2 個、数平均分子量約 60 ~ 約 400 を有し、ヒドロキシル基を含有しない少なくとも 1 つの鎖延長剤、および

(4) 約 3 ~ 約 20 重量部の、ヒドロキシル官能性基(好ましくは第 2 級 OH 基)約 3 ~ 約 6 個、第 3 級アミン基 1 ~ 4 個を有し、数平均分子量約 200 ~ 約 800 を有し、第 1 級および第 2 級アミン基を含有しない少なくとも 1 つの架橋剤

を含んでなり、(B) (1)、(B) (2)、(B) (3) および (B) (4) の合計が成分 (B) 100 重量部になる、イソシアネート反応性成分を、

(C) 少なくとも 1 つの金属をベースとする触媒を含んでなる触媒系、および必要に応じて、

(D) UV 安定剤および / または抗酸化安定剤を含んでなる 1 以上の添加剤の存在下に含んでなり、(A) および (B) の相対量は、反応混合物のイソシアネート指数が約 90 ~ 約 110 の範囲であるような量である、方法。

【請求項 2】

(A) は、

(1) 約 80 ~ 約 100 重量 % の、イソホロンジイソシアネートの三量化生成物を含んでなる(シクロ)脂肪族ポリイソシアヌレート、および

(2) 約 0 ~ 約 20 重量 % のイソシアネート反応性成分

を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

(A) (1) は、官能価約 2.15 ~ 約 2.40 および NCO 基含有率約 26 ~ 約 31 % を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

(A) (2) は、(A) (1) の NCO 基と反応し得るヒドロキシル基約 2 ~ 約 3 個および分子量約 2000 ~ 約 8000 を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

(B) は、

(1) 約 60 ~ 約 87 重量部の、官能価約 1.8 ~ 約 3.0 および分子量約 3000 ~ 約 6000 を有する少なくとも 1 つのポリエーテルポリオール、

(2) 約 5 ~ 約 30 重量部の、分子量約 62 ~ 約 110 を有する鎖延長剤、

(3) 約 0.5 ~ 約 2.0 重量部の、第 1 級および / または第 2 級アミン基であるアミン基約 2 個、分子量約 60 ~ 約 250 を有する少なくとも 1 つの鎖延長剤、および

(4) 約 5 ~ 約 10 重量部の、ヒドロキシル基約 3 ~ 約 6 個、第 3 級アミン基約 1 ~ 約 3 個および分子量約 200 ~ 約 500 を有する少なくとも 1 つの架橋剤

を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

(B)(2) は、エチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオールおよびこれらの混合物からなる群から選択され、(B)(3) は、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタンを含んでなり、(B)(4) は、ジアミン化合物から開始され、分子量約 200 ~ 500 を有するプロポキシ化ポリエーテルポリオールを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

(A) NCO 基含有率 23 ~ 34 % および官能価約 2.1 ~ 約 2.5 を有し、
(1) (A) 100 重量 % を基準として約 60 重量 % ~ 100 重量 % の、NCO 基含有率約 23 % ~ 約 34 %、官能価約 2.1 ~ 2.5 を有し、イソホロンジイソシアネートの三量化生成物を含んでなる(シクロ)脂肪族ポリイソシアヌレート、および
(2) (A) 100 重量 % を基準として 0 ~ 約 40 重量 % の、(A)(1) の NCO 基と反応し得るヒドロキシル基約 2 ~ 約 3 個および分子量約 60 ~ 約 8000 を有するイソシアネート反応性成分

を含んでなるイソシアネート成分、および

(B)(1) 約 45 ~ 約 90 重量部の、官能価約 1.5 ~ 約 4.0 および数平均分子量約 2000 ~ 約 8000 を有する少なくとも 1 つのポリエーテルポリオール、

(2) 約 5 ~ 約 30 重量部の、ヒドロキシル官能価 2、数平均分子量約 62 ~ 約 150 を有し、アミン基を含有しない少なくとも 1 つの鎖延長剤、

(3) 約 0.5 ~ 約 3.5 重量部の、第 1 級および / または第 2 級アミン基であるアミン基約 2 個、数平均分子量約 60 ~ 約 400 を有し、ヒドロキシル基を含有しない少なくとも 1 つの鎖延長剤、および

(4) 約 3 ~ 約 20 重量部の、ヒドロキシル官能性基(好ましくは第 2 級 OH 基)約 3 ~ 約 6 個、第 3 級アミン基 1 ~ 4 個を有し、数平均分子量約 200 ~ 約 800 を有し、第 1 級および第 2 級アミン基を含有しない少なくとも 1 つの架橋剤

を含んでなり、(B)(1)、(B)(2)、(B)(3) および (B)(4) の合計が成分 (B) 100 重量部になる、イソシアネート反応性成分を、

(C) 少なくとも 1 つの金属をベースとする触媒を含んでなる触媒系、および必要に応じて、

(D) UV 安定剤および / または抗酸化安定剤を含んでなる 1 以上の添加剤の存在下に反応させた反応生成物を含んでなり、(A) および (B) の相対量は、反応混合物のイソシアネート指数が約 90 ~ 約 110 の範囲であるような量である、ポリウレタンエラストマー。

【請求項 8】

(A) は、

(1) 約 80 ~ 約 100 重量 % の、イソホロンジイソシアネートの三量化生成物を含んでなる(シクロ)脂肪族ポリイソシアヌレート、および

(2) 約 0 ~ 約 20 重量 % のイソシアネート反応性成分

を含んでなる、請求項 7 に記載のエラストマー。

【請求項 9】

(A)(1) は、官能価約 2.15 ~ 約 2.40 および NCO 基含有率約 26 ~ 約 31 % を有する、請求項 7 に記載のエラストマー。

【請求項 10】

(A)(2) は、(A)(1) の NCO 基と反応し得るヒドロキシル基約 2 ~ 約 3 個および分子量約 2000 ~ 約 8000 を有する、請求項 7 に記載のエラストマー。

【請求項 11】

(B) は、

(1) 約 60 ~ 約 87 重量部の、官能価約 1.8 ~ 約 3.0 および分子量約 3000 ~ 約 6000 を有する少なくとも 1 つのポリエーテルポリオール、

10

20

30

40

50

(2) 約5～約30重量部の、分子量約62～約110を有する鎖延長剤、
(3) 約0.5～約2.0重量部の、第1級および/または第2級アミン基であるアミン基約2個、分子量約60～約250を有する少なくとも1つの鎖延長剤、および
(4) 約5～約10重量部の、ヒドロキシル基約3～約6個、第3級アミン基約1～約3個および分子量約200～約500を有する少なくとも1つの架橋剤
を含んでなる、請求項7に記載のエラストマー。

【請求項12】

(B)(2)は、エチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオールおよびこれらの混合物からなる群から選択され、(B)(3)は、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタンを含んでなり、(B)(4)は、ジアミン化合物から開始され、分子量約200～500を有するプロポキシ化ポリエーテルポリオールを含んでなる、請求項7に記載のエラストマー。

10

【請求項13】

(1) 約45～約90重量部の、官能価約1.5～約4.0および数平均分子量約2000～約8000を有する少なくとも1つのポリエーテルポリオール、

(2) 約5～約30重量部の、2-メチル-1,3-プロパンジオールを含んでなる鎖延長剤、

(3) 約0.5～約3.5重量部の、第1級または第2級アミン基であるアミン基約2個、数平均分子量約60～約400を有し、ヒドロキシル基を含有しない少なくとも1つの鎖延長剤、および

20

(4) 約3～約20重量部の、ヒドロキシル官能性基(好ましくは第2級OH基)約3～約6個、第3級アミン基1～4個を有し、数平均分子量約200～約800を有し、第1級および第2級アミン基を含有しない少なくとも1つの架橋剤

を含んでなり、(1)、(2)、(3)および(4)の合計は、ポリオールブレンド100重量%となる、相安定性ポリオールブレンド。

【請求項14】

(1) 約60～約87重量部の、官能価約1.8～約3.0および分子量約3000～約6000を有する少なくとも1つのポリエーテルポリオール、

(2) 約5～約30重量部の、2-メチル-1,3-プロパンジオールを含んでなる鎖延長剤、

30

(3) 約0.5～約2.0重量部の、第1級および/または第2級アミン基であるアミン基約2個、分子量約60～約250を有する少なくとも1つの鎖延長剤、および

(4) 約5～約10重量部の、ヒドロキシル基約3～約6個、第3級アミン基約1～約3個および分子量約200～約500を有する少なくとも1つの架橋剤

を含んでなる、請求項13に記載のポリオールブレンド。

【請求項15】

(2)は、エチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオールおよびこれらの混合物からなる群から選択され、(3)は、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタンを含んでなり、(4)は、ジアミン化合物から開始され、分子量200～500を有するプロポキシ化ポリエーテルポリオールを含んでなる、請求項13に記載のポリオールブレンド。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

反応射出成形(すなわち、RIM)技術によるポリウレタン成形品の製造は、周知であって、例えば米国特許第4218543号に記載されている。RIM法には、高反応性液体出発成分をいわゆる「ポジティブ制御された混合ヘッド」中で混合した後、高出力、高圧投与装置を用いて、非常に短時間内に鑄型に射出することによって鑄型を充填する技術が含まれる。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

R I M法によるポリウレタン成型品の製造において、反応混合物は、通常、ポリイソシアネートに基づくA面および適当な鎖延長剤、触媒、発泡剤および他の添加剤に加えて、イソシアネート反応性水素原子を含有する有機化合物に基づくB面を含んでなる。商業的R I M法に適したポリイソシアネートは、芳香族イソシアネート、例えばジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(すなわち、MDI)などである。様々な特許には、R I M法において使用するのに適していると記載されている多くのイソシアネートの中に脂環式イソシアネートが広く開示されているが、ほとんどの特許は、脂環式イソシアネートを用いるいかなる実施例も有さない。

【 0 0 0 3 】

米国特許第4772639号には、有機ポリイソシアネートを、イソシアネート反応性水素原子を含有する有機化合物と触媒および助剤の存在下に密閉鑄型内で反応させるポリウレタン成型品の製造方法が開示されている。イソシアネート成分は、(a1)(i)1-イソシアネート-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)および(ii)1,6-ジイソシアナトヘキサンのイソシアネート基の一部の三量化によって調製されたイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートの混合物、または(a2)(i)IPDIおよび(iii)1,6-ジイソシアナトヘキサンおよびIPDIの混合物のイソシアネート基の一部の三量化によって調製されたイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートに基づいている。これらの反応混合物は、R I M法に適していると広く開示されている。

【 0 0 0 4 】

米国特許第4642320号には、密閉鑄型内で(a)少なくとも500の平均当量を有する第1級または第2級アミン末端ポリエーテルを含んでなる活性水素含有材料、(b)少なくとも1つの鎖延長剤、および(c)(シクロ)脂肪族ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートまたはこれらの混合物を含んでなり、NCX指数が約0.6~1.5である反応混合物を反応させることを含んでなる成形ポリマーの調製方法が開示されている。該方法は、成分(a)がアミン水素の形態で存在する活性水素原子を少なくとも25%、好ましくは50%有することを必要とする。全ての実施例には、アミン末端ポリエーテルおよびジエチルトルエンジアミンを有するHDIプレポリマーに基づく系が、高い鑄型温度および長い離型時間にて開示されている。

【 0 0 0 5 】

米国特許第4764543号には、非常に速く反応する脂肪族ポリアミンを用いる脂肪族R I M系が開示されている。該特許は、脂肪族的に結合したポリイソシアネートを用いて、脂環式ジアミンである鎖延長剤およびアミン末端ポリエーテルであるポリエーテルに基づく全ポリウレタ系に限定されている。

【 0 0 0 6 】

米国特許第4269945号においても、R I M系は開示されている。該系は、ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有ポリオールおよび特定の鎖延長剤を含んでなる組成物に基づいている。特定の鎖延長剤は、(1)(a)本質的に脂肪族アミン水素原子を含有しないヒドロキシル含有材料、および(b)少なくとも2つの芳香族アミン水素原子を含有し、本質的に脂肪族アミン水素原子を含有しない芳香族アミン含有材料からなる群から選択される少なくとも1つの成分；および(2)少なくとも1つの第1級アミン基を有し、平均脂肪族アミン水素官能価が約2~16である少なくとも1種の脂肪族アミン含有材料を含んでなる。芳香族ポリイソシアネートと(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートはいずれも、該方法に適していると開示されている。該特許における全ての実施例は、ポリマーの特性を有し得る芳香族イソシアネートを使用している。

【 0 0 0 7 】

米国特許第5260346号においても、R I M法によるエラストマーを製造するための反応系が開示されている。該系は、アロファネート変性ポリイソシアネート、ヒドロキシル基含有ポリオールおよび少なくとも1つのアミン基に対するオルト位が低級アルキル

10

20

30

40

50

置換基で置換された芳香族ポリアミンを必要とする。

【0008】

米国特許第5502147号には、(シクロ)脂肪族イソシアネートをベースとするRIM系が記載されている。該(シクロ)脂肪族イソシアネートは、25で20000mPa・s未満の粘度、NCO官能価2.3~4.0を有し、イソシアヌレート基、ピウレット基、ウレタン基、アロファネート基、カルボジイミド基、オキサジアジン-トリオン基、ウレットジオン基およびこれらのブレンドによって変性されている。B面は、高分子量ポリオールおよびOH:NH比が1:1~25:1である低分子量鎖延長剤を含んでなる。

【0009】

本発明の譲受人に譲渡された米国特許第5502150号には、官能価2.3未満、NCO含有率5~25%およびモノマー含有率2重量%未満を有するヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマーを用いるRIM法が開示されている。該プレポリマーは、高分子量イソシアネート反応性化合物、ジオールおよびアミノアルコールから選択された鎖延長剤、および1以下の脂肪族アミン水素原子を含有するヒドロキシル系架橋化合物と反応させる。

【0010】

米国特許第5656677号および第6242555号には、光安定性ポリウレタンも開示されている。米国特許第5656677号のポリウレタンは、(シクロ)脂肪族イソシアネートを、イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物と、鎖延長剤および/または架橋剤ならびに特定の触媒系の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。該触媒系は、1)少なくとも1つの有機鉛化合物、2)少なくとも1つの有機ビスマス化合物および/または3)少なくとも1つの有機錫化合物を含んでなる。米国特許第6242555号の光安定性エラストマーは、A)NCO基含有率24.5%~34%を有するイソホロンジイソシアネートトリマー/モノマー混合物をB)イソシアネート反応成分とC)有機鉛(II)、有機ビスマス(III)および有機錫(IV)化合物から選択された少なくとも1つの触媒の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。

【特許文献1】米国特許第4218543号明細書

【特許文献2】米国特許第4772639号明細書

【特許文献3】米国特許第4642320号明細書

【特許文献4】米国特許第4764543号明細書

【特許文献5】米国特許第4269945号明細書

【特許文献6】米国特許第5260346号明細書

【特許文献7】米国特許第5502147号明細書

【特許文献8】米国特許第5502150号明細書

【特許文献9】米国特許第5656677号明細書

【特許文献10】米国特許第6242555号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の優位点には、(シクロ)脂肪族イソシアネートをベースとするRIMエラストマーを30秒離型での良好な生強度および良好な物理特性で製造し得ることが含まれる。さらに、相安定性であるポリオールブレンドは、2-メチル-1,3-プロパンジオールを含んでなる鎖延長剤、ジ-第1級アミンを含んでなる共鎖延長剤およびアミン開始ポリオールを含んでなる架橋剤の組み合わせに由来して形成する。

【0012】

本発明は、ポリウレタンエラストマーの製造方法および得られたエラストマーに関する。該エラストマーは、反応射出成形法によって製造する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

10

20

30

40

50

方法および生成物はいずれも、特定の反応混合物を必要とする。該反応混合物のイソシアネート成分(A)は、NCO基含有率23~34%および官能価約2.1~約2.5を有し、

(1)(A)100重量%を基準として約60~100重量%(好ましくは80~100重量%)の、NCO基含有率約23%~約34%、官能価約2.1~2.5を有し、イソホロンジイソシアネートの三量化生成物を含んでなる(シクロ)脂肪族ポリイソシアヌレート、および

(2)(A)100重量%を基準として0~約40重量%(好ましくは0~20重量%)の、(A)(1)のNCO基と反応し得るヒドロキシル基約1.5~約6個、好ましくは約2~約3個を有し、分子量約60~約8000、好ましくは約2000~約8000、より好ましくは3000~6000を有するイソシアネート反応性成分を含んでなる。

【0014】

本発明に必要なイソシアネート反応性成分(B)は、

(1)(B)100重量部を基準として約45~約93.5重量部の、ヒドロキシル官能価約1.5~約4.0および数平均分子量約2000~約8000を有する少なくとも1つのポリエーテルポリオール、

(2)(B)100重量部を基準として約3~約40重量部の、ヒドロキシル官能価2、数平均分子量約62~約150を有し、アミン基を含有しない少なくとも1つの鎖延長剤(好ましくは2-メチル-1,3-プロパンジオールまたはエチレングリコール)、

(3)(B)100重量部を基準として約0.5~約3.5重量部の、第1級または第2級アミン基であるアミン基約2~約4個、数平均分子量約60~約400個を有し、ヒドロキシル基を含有しない少なくとも1つの鎖延長剤(好ましくは1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン)、および

(4)(B)100重量部を基準として約3~約20重量部の、ヒドロキシル官能性基(好ましくは第2級OH基)約3~約8個、第3級アミン基1~4個、数平均分子量約130~約800を有し、第1級および第2級アミン基を含有しない少なくとも1つの架橋剤(好ましくはジアミン化合物から開始されたプロポキシ化ポリエーテルポリオール)を含んでなる。成分(A)および(B)は、

(C)少なくとも1つの金属をベースとする触媒を含んでなる触媒系、および必要に応じて、

(D)UV安定剤および/または抗酸化安定剤を含んでなる1以上の添加剤の存在下に反応させ、(A)および(B)の相対量は、反応混合物のイソシアネート指数が約90~約110の範囲であるような量である。

【0015】

本発明は、相安定性ポリオールブレンドにも関する。これらの相安定性ポリオールブレンドは、

(1)(1)、(2)、(3)および(4)の100重量部を基準として約45~約93.5重量部の、官能価約1.5~約4.0および数平均分子量約2000~約8000を有する少なくとも1つのポリエーテルポリオール、

(2)(1)、(2)、(3)および(4)の100重量部を基準として約3~約40重量部の、2-メチル-1,3-プロパンジオールを含んでなる鎖延長剤、

(3)(1)、(2)、(3)および(4)の100重量部を基準として約0.5~約3.5重量部の、第1級または第2級アミン基であるアミン基約2~約4個(好ましくは約2個)、数平均分子量約60~約400を有し、ヒドロキシル基を含有しない少なくとも1つの鎖延長剤(好ましくは1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン)、および

(4)(1)、(2)、(3)および(4)の100重量部を基準として約3~約20重量部の、ヒドロキシル官能性基(好ましくは第2級OH基)約3~約8個、第3級アミン基1~4個、数平均分子量約130~約800(好ましくは約200~約500)を有し、第1級および第2級アミン基を含有しない少なくとも1つの架橋剤(好ましくはジアミ

10

20

30

40

50

ン化合物から開始されたプロポキシ化ポリエーテルポリオール)
を含んでなる。

【0016】

本明細書において、用語「相安定性」は、これらのポリオールブレンドが、室温にて3ヶ月までの間保存した後、相を形成する兆候を示さずに、物理的安定性であることを意味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明において成分(A)として使用すべき適当な(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートとして、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート(1)が挙げられる。

10

【0018】

イソシアヌレート基を含有するポリイソシアヌレートまたはポリイソシアネート、すなわちいわゆるポリイソシアネートのトリマーは、本発明において成分(A)として適当である。適当なポリイソシアネートのトリマーとして、例えば米国特許第4288586号、第4324879号、第5656677号および第6242555号(これらの開示を引用して本明細書に組み入れる);欧州特許公開第3765号、第10589号および第47452号(これらの開示を引用して本明細書に組み入れる);および(引用して本明細書に組み入れる)独国特許公開第2616416号に記載されているように調製し得る化合物が挙げられる。

20

【0019】

三量化イソホロンジイソシアネート(A)(1)は、約25~約40重量%のトリマーを含んでなり、残りがモノマーイソホロンジイソシアネートであることは好ましい。イソシアナト-イソシアヌレートは、一般に、平均NCO官能価約2.1~約2.5、好ましくは約2.15~約2.40およびNCO含有率23~34重量%、好ましくは26~31重量%を有する。

【0020】

本発明に従えば、ポリイソシアネート成分(A)は、上述のようなイソホロンジイソシアネートのポリイソシアヌレートのプレポリマーを含み得る。プレポリマーは、(1)イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート(または三量化イソシアネート)を(2)(1)のNCO基と反応し得るヒドロキシル基約1.5~約6個、好ましくは約2~約3個を含有するイソシアネート反応性成分と反応させることによって調製する。これらのイソシアネート反応性成分は、典型的には、約60~約8000の範囲における分子量を有する。

30

【0021】

本発明において(A)(2)として使用すべき適当なイソシアネート反応性化合物の例として、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン、グリコール、低分子量ポリオール、ポリチオエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタールなどおよびこれらの混合物が挙げられる。これら全ての化合物は、ポリウレタン化学の分野で既知である。

【0022】

適当なポリエーテルポリオールは、反応性水素原子を含有する適当な出発化合物と、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロルヒドリンおよびこれらの混合物などとの反応によって調製し得る。反応性水素原子を含有する適当な出発化合物として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、オクタングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、水、メタノー

40

50

ル、エタノール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、スクロース、フェノール、レソルシノール、ヒドロキノン、1, 1, 1 - または 1, 1, 2 - トリス - (ヒドロキシフェニル) エタンなどのような化合物が挙げられる。

【0023】

適当なポリエステルポリオールとして、例えば、多価、好ましくは二価アルコールを（必要に応じて三価アルコールの存在下に）、多価、好ましくは二価カルボン酸と反応させた反応生成物が挙げられる。遊離カルボン酸を用いる代わりに、相当するポリカルボン酸無水物または相当する低級アルコールのポリカルボン酸エステルまたはこれらの混合物を、ポリエステルを製造するために使用することもできる。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂

10

【0024】

本発明によるイソシアネートプレポリマーの調製に適したポリエステルポリオールの特定の群には、ラクトン、例えば ϵ -カプロラクトンまたはヒドロキシカルボン酸、例えば ϵ -ヒドロキシカプロン酸から製造されたポリエステルポリオールが含まれる。ポリウレタン化学の当業者に既知であるように、ポリエステルポリオールは、本発明に従ってプレポリマーを製造するのに適したポリエステルポリオールを形成するためにラクトンとグリ

20

【0025】

適当なポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートおよび他のポリヒドロキシル化合物も上記米国特許に開示されている。最後に、本発明に従って使用し得る多種の化合物の代表的なものは、例えば High Polymers、第 XVI 巻、Saunders - Frisch による Polyurethanes, Chemistry and Technology、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、第 I 巻、1962 年、第 32 - 42 頁および第 44 - 54 頁、および第 II 巻、1964 年、第 5 - 6 頁および第 198 - 199 頁；および Kunststoff - Handbuch、第 VII 巻、Vieweg - Hochtlen、Carl Hanser Verlag、ミュンヘン、1966 年、第 45 - 71 頁において見出し得る。

30

【0026】

プレポリマーを調製するための適当な低分子量ポリオールとして、例えばジオール、トリオール、テトラオールおよびこれらのアルコキシル化生成物が挙げられる。これらには、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、エチレングリコール、1, 2 - および 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - および 1, 4 - および 2, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 10 - デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4 - トリメチルペンタン - 1, 3 - ジオール、ペンタエリトリ

40

【0027】

本発明に従えば、残渣の処理後に上記イソシアネートを本質的に生成し得るイソシアネートの残渣は、本発明におけるイソシアネート成分に適していない。このような残渣は、イソシアネート成分の製造方法の望ましくない副生成物である。

【0028】

本発明に従えば、イソシアネート反応性成分である成分 (B) は、

50

(1)(B) 100重量部を基準として約45～約93.5、好ましくは約60～約87重量部の、ヒドロキシル官能価約1.5～約4.0および数平均分子量約2000～約8000を有する少なくとも1つのポリエーテルポリオール、

(2)(B) 100重量部を基準として約3～約40、好ましくは約5～約30重量部の、ヒドロキシル官能価2、数平均分子量約62～約150を有し、アミン基を含有しない少なくとも1つの鎖延長剤(好ましくは2-メチル-1,3-プロパンジオールまたはエチレングリコール)、

(3)(B) 100重量部を基準として約0.5～約3.5、好ましくは約0.5～約2.0重量部の、第1級または第2級アミン基であるアミン基約2～約4個(好ましくは約2個)、数平均分子量約60～約400を有し、ヒドロキシル基を含有しない少なくとも1つの鎖延長剤(好ましくは1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン)、

(4)(B) 100重量部を基準として約3～約20、好ましくは約5～約10重量部の、ヒドロキシル官能性基(好ましくは第2級OH基)約3～約8個、第3級アミン基1～4個、数平均分子量約130～約800(好ましくは200～500)を有し、第1級および第2級アミン基を含有しない少なくとも1つの架橋剤(好ましくはジアミン化合物から開始されたプロポキシ化ポリエーテルポリオール)

を含んでなる。

【0029】

成分(B)(1)、(B)(2)、(B)(3)および(B)(4)の重量部の合計は、成分(B)の100重量部となる。

【0030】

本発明において成分(B)(1)として使用すべき適当なポリエーテルポリオールは、典型的には、少なくとも約2000、好ましくは少なくとも約3000、より好ましくは約4000の分子量を有する。これらのポリエーテルポリオールは、典型的には、分子量約8000以下、好ましくは約6000以下の分子量を有する。該ポリエーテルポリオールは、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の分子量、例えば約2000～約8000、好ましくは約3000～約6000、より好ましくは約4000～約6000を有し得る。

【0031】

これらのポリエーテルポリオールは、典型的には、少なくとも約1.5、好ましくは少なくとも約1.8のヒドロキシル官能価を有する。該ポリエーテルポリオールは、典型的には、約4.0以下、好ましくは約3.0以下のヒドロキシル官能価も有する。さらに、これらのポリエーテルポリオールは、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲のヒドロキシル官能価、例えば約1.5～約4.0、好ましくは約1.8～約3.0を有し得る。

【0032】

本発明による使用に適した高分子量ポリエーテルは、既知であって、例えば、テトラヒドロフランまたは例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドまたはエピクロロヒドリンのようなエポキシドを例えばBF₃またはKOHのような適当な触媒の存在下に重合することによって、またはこれらエポキシド、好ましくはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを添加物中でまたは連続的に反応性水素原子を含有する成分、例えば水、アルコールまたはアミンなどに化学的に付加することによって得ることができる。適当なアルコールおよびアミンの例として、以下の低分子量鎖延長剤：プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエタノールアミン、水、トリメチロールプロパン、ビスフェノールA、スクロース、アニリン、アンモニア、エタノールアミンおよびエチレンジアミンが挙げられる。(ポリエーテル中に存在する全末端ヒドロキシル基を基準として80重量%を超える)十分な量の末端位における第1級ヒドロキシル基を含有するポリエーテルを使用することは好ましい。

【0033】

ポリエーテルポリオールは、本発明における成分(B)(1)として好ましく使用する

10

20

30

40

50

。好適なポリエーテルとして、例えば、二または三官能性出発物質、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンまたはトリエタノールアミンなどに基づくその化合物が挙げられる。好適な化合物として、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコポリマーが挙げられ、12重量%を超えるオキシドはエチレンオキシドである。

【0034】

本発明に従って成分(B)(2)として使用すべき適当な鎖延長剤は、典型的には、少なくとも約62の分子量を有する。これらの鎖延長剤は、典型的には、約150以下、好ましくは約110以下の分子量も有する。鎖延長剤は、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の分子量、例えば約62~約150、好ましくは約62~約110を有し得る。

10

【0035】

本発明において成分(B)(2)としての使用に適した化合物は、イソシアネート基と反応する2個のヒドロキシル基を含有する。さらに、これらの化合物は、イソシアネート反応性アミン基を含有しない。

【0036】

本発明に従って成分(B)(2)として使用すべき適当な有機ジオールとして、例えば2-メチル-1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,3-および1,4-および2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールおよび2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールのようなジオールが挙げられる。好適なジオールとして、例えばエチレングリコールおよび2-メチル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。

20

【0037】

本発明に従って成分(B)(3)として使用すべき適当な鎖延長剤として、典型的には、少なくとも約60の分子量を有する。これらの鎖延長剤は、典型的には、約400以下、好ましくは約250以下の分子量も有する。該鎖延長剤は、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の分子量、例えば約60~約400、好ましくは約60~約250を有し得る。

30

【0038】

本発明の鎖延長剤(B)(3)は、第1級または第2級アミン基のいずれか(または第1級および第2級アミン基の組み合わせ)であり得るアミン基約2~約4個、好ましくはアミン基約2個を含有する。また、これらの化合物は、ヒドロキシル基を含有すべきでない。

【0039】

本発明に従って鎖延長剤(B)(3)として使用すべき適当な化合物のいくつかの例として、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ポリオキシアルキレンポリアミン(好ましくはポリオキシアルキレンジアミンおよびポリオキシアルキレントリアミン)、ビス-(p-アミノシクロヘキシル)メタン、トリエチレントトラミン、これらの混合物などが挙げられる。

40

【0040】

その他の適当なアミンとして、例えば1,8-p-ジアミノメンタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-2,3,5-トリメチルシクロヘキシル)メタン、1,1-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(4-アミノシクロヘキシル)エタン、1,1-ビス

50

(4 - アミノシクロヘキシル)ブタン、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)ブタン、1, 1 - ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)エタン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルシクロヘキシル)エタン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルシクロヘキシル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルシクロヘキシル)ブタン、2, 4 - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4 - アミノシクロヘキシル - 4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシルメタン、4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルシクロヘキシル - 4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシルメタンおよび2 - (4 - アミノシクロヘキシル) - 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)メタンが挙げられる。

【0041】

成分(B)(3)のための適当なアミンとして、第1級アミン基2個を含有する芳香族ジアミン化合物が挙げられる。これらの化合物は、一般に既知であって、上記範囲内の分子量を有する芳香族ジアミン鎖延長剤として記載されている。好適な芳香族ジアミン化合物は、芳香族的に結合した第1級アミノ基のみを含有し、好ましくはアルキル置換基およびヘテロアルキル置換基を含有してもよい。このようなジアミンの例として、1, 4 - ジアミノベンゼン; 2, 4 - および/または2, 6 - ジアミノトルエン; 2, 4' - および/または4, 4' - ジアミノジフェニルメタン; 3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン; 3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン(MOCA); 1 - メチル - 3, 5 - ビス(メチルチオ) - 2, 4 - および/または - 2, 6 - ジアミノベンゼン; 1, 3, 5 - トリエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン; 1, 3, 5 - トリイソプロピル - 2, 4 - ジアミノベンゼン; (3, 5 - ジエチル - 2, 4 - および/または - 2, 6 - トルエンジアミンまたはDETDAとしても既知である)1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - および/または - 2, 6 - ジアミノベンゼン; 3, 5 - ジチオメチル - 2, 4 - ジアミノトルエン(すなわち、ETHACURE300); 4, 6 - ジメチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジアミノベンゼン; 3, 5, 3', 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン; 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; 3, 5 - ジエチル - 3', 5' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン; 2, 4, 6 - トリエチル - m - フェニレンジアミン(TEMPDA); 3, 5 - ジイソプロピル - 2, 4 - ジアミノトルエン; 3, 5 - ジ - sec - ブチル - 2, 6 - ジアミノトルエン; 3 - エチル - 5 - イソプロピル - 2, 4 - ジアミノトルエン; 4, 6 - ジイソプロピル - m - フェニレンジアミン; 4, 6 - ジ - tert - ブチル - m - フェニレンジアミン; 4, 6 - ジエチル - m - フェニレンジアミン; 3 - イソプロピル - 2, 6 - ジアミノトルエン; 5 - イソプロピル - 2, 4 - ジアミノトルエン; 4 - イソプロピル - 6 - メチル - m - フェニレンジアミン; 4 - イソプロピル - 6 - tert - ブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - エチル - 6 - イソプロピル - m - フェニレンジアミン; 4 - メチル - 6 - tert - ブチル - m - フェニレンジアミン; 4, 6 - ジ - sec - ブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - エチル - 6 - tert - ブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - エチル - 6 - sec - ブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - エチル - 6 - イソブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - イソプロピル - 6 - イソブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - イソプロピル - 6 - sec - ブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - tert - ブチル - 6 - イソブチル - m - フェニレンジアミン; 4 - シクロペンチル - 6 - エチル - m - フェニレンジアミン; 4 - シクロヘキシル - 6 - イソプロピル - m - フェニレンジアミン; 4, 6 - ジシクロペンチル - m - フェニレンジアミン; 2, 2', 6, 6' - テトラエチル - 4, 4' - メチレンビスアニリン; 2, 2', 6, 6' - テトライソプロピル - 4, 4' - メチレンビスアニリン(メチレンビスジイソプロピルアニリン); 2, 2', 6, 6' - テトラ - sec - ブチル - 4, 4' - メチレンビスアニリン; 2, 2' - ジメチル - 6, 6' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - メチレンビスアニリン; 2, 2' - ジ - t - ブチル - 4, 4' - メチレンビスアニリン; および2 - イソプロピル - 2', 6' - ジエチル - 4, 4' - メチレンビスアニリンが挙げられる。このようなジアミンは、当然、混合物として使用してもよい

10

20

30

40

50

【0042】

2個の第1級アミン基が存在する(B)(3)のための好適な芳香族ジアミン化合物は、ジエチルトルエンジアミン(すなわち、DETD A)の異性体、ジエチルトルエンジアミンの異性体の混合物、ジ-(メチルチオ)トルエンジアミン(すなわち、ETHACURE 300)の異性体およびジ-(メチルチオ)トルエンジアミンの異性体の混合物を含んでなる。好適な異性混合物は、ジエチルトルエンジアミンの2,4-異性体を75~81重量%およびジエチルトルエンジアミンの2,6-異性体を21~25重量%含んでなる。これは、Albermarle Corporationから商品名Ethacure 100として市販されている。商品名Ethacure 100 LCとして市販されているEthacure 100の色安定化版は好ましい。

10

【0043】

本発明において(B)(3)として使用すべき特に好適な化合物は、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタンである。

【0044】

本発明における成分として使用するために本発明に従って成分(B)(4)として使用すべき適当な架橋剤は、典型的には少なくとも約130、好ましくは少なくとも約200の分子量を有する。これらの架橋剤は、典型的には約800以下、好ましくは約500以下の分子量も有する。架橋剤は、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の分子量、例えば約130~約800、好ましくは約200~約500を有し得る。

20

【0045】

本発明の架橋剤(B)(4)は、イソシアネート基と反応し得るヒドロキシル基約3~約8個を含有する。(B)(4)として使用する化合物がヒドロキシル基約3~約6個を含有することは好ましい。さらに、(B)(4)として使用する化合物は、第3級アミン基1~4個、好ましくは第3級アミン基1~3個を含有する。これらの化合物は、第1級アミン基および第2級アミン基を含有すべきでない。

【0046】

このような化合物の例として、例えばアミンを含有する出発物質または開始剤の種々のアルコキシル化生成物が挙げられる。このようなアミン出発物質またはアミン開始剤として、例えばエチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、イソホロンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、トルエンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ポリオキシアルキレンポリアミン(好ましくはポリオキシアルキレンジアミンおよびポリオキシアルキレントリアミン)、ビス-(p-アミノシクロヘキシル)メタン、トリエチレンテトラミン、その混合物などが挙げられる。

30

【0047】

これらの開始剤は、適当なアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどと上記の所望の官能価および分子量まで反応させることによってアルコキシル化する。プロピレンオキシドは、好適なアルキレンオキシドである。ジアミン化合物から開始されたプロポキシル化ポリエーテルポリオールは好ましい。もっとも好適な架橋剤は、ヒドロキシル官能価4および分子量約350を有するプロポキシル化エチレンジアミンである。

40

【0048】

本発明に従えば、少なくとも1つの触媒が存在する。適当な触媒として、例えば金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属-硫黄触媒を含む金属をベースとする触媒、他のカルボン酸塩、例えばカルボン酸アンモニウムなど、ならびに第3級アミンなどおよびその混合物が挙げられる。金属ハロゲン化物のうち、金属塩化物は好ましい。これらの触媒は、単独でまたは少なくとも1つの第3級アミン触媒と組み合わせて使用してよい。

50

【 0 0 4 9 】

本発明による使用に適した金属カルボン酸塩触媒のいくつかの例として、例えばジラウリン酸ジメチル錫、ジラウリン酸ジブチル錫およびジネオデカン酸ジメチル錫のようなカルボン酸錫；例えばトリネオデカン酸ビスマスおよび2-エチルヘキサン酸ビスマスのようなカルボン酸ビスマスならびに2-エチルヘキサン酸鉛のような他の金属カルボン酸塩が挙げられる。金属ハロゲン化物のいくつかの適当な例として、例えば、ハロゲン化錫および金属塩化物、特に、例えば二塩化ジメチル錫のような塩化錫が挙げられる。カルボン酸アンモニウムの適当な例として、例えば2-エチルヘキサン酸トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム（すなわち、D a b c o T M R）が挙げられる。例えばジラウリン酸ジメチル錫およびジネオデカン酸ジメチル錫のようなカルボン酸錫および例えばトリネオデカン酸ビスマスおよび2-エチルヘキサン酸ビスマスのようなカルボン酸ビスマスは、好適な触媒である。例えば二塩化ジメチル錫のような金属塩化物も好適な触媒である。

10

【 0 0 5 0 】

錫-硫黄触媒として使用すべき適当な化合物として、ジアルキル錫ジラウリルメルカプチド、例えばジブチル錫ジラウリルメルカプチドおよびジメチル錫ジラウリルメルカプチドなどが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

適当な第三級アミン触媒のいくつかの例として、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、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、トリエタノールアミン、トリス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およびN,N-ジメチルエタノールアミンが挙げられる。

20

【 0 0 5 2 】

また、適当な触媒として、酸ブロック触媒、例えば酸ブロックト1,8-ジアザ-7-ビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エン（すなわちDBU）、1,5-ジアザビシクロ[4.4.0]デス-5-エン（すなわちDBD）、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン（すなわちDBN）、1,8-ジアザビシクロ[7.5.0]テトラデス-8-エン、1,8-ジアザビシクロ[7.4.0]トリデス-8-エン、1,8-ジアザビシクロ[7.3.0]ドデス-8-エンなどが挙げられる。適当なブロッキング剤として、フェノール、2-エチルヘキサン酸、ギ酸、オレイン酸などが挙げられる。

30

【 0 0 5 3 】

本発明における触媒系が1以上の金属触媒を含んでなることは好ましい。好適な金属触媒として、ジ-2-エチルヘキサン酸ジメチル錫およびトリ-2-エチルヘキサン酸ビスマスの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

本発明において使用する触媒の全量は、典型的には、全系の100重量%を基準として約0.3~約1.5重量%、好ましくは約0.5~約1.0重量%の範囲である。本明細書における「全系」の使用は、添加剤を含む、A面およびB面の組み合わせた重量を意味する。

【 0 0 5 5 】

成分(D)として本発明に含まれる任意の添加剤として、例えば、界面活性添加剤、例えば乳化剤および気泡安定剤などが挙げられる。その例として、N-ステアリル-N',N'-ビス-ヒドロキシエチルウレア、オレイルポリオキシエチレンアミド、ステアリルジエタノールアミド、イソステアリルジエタノールアミド、ポリオキシエチレングリコールモノオレエート、ペンタエリトリール/アジピン酸/オレイン酸エステル、オレイン酸のヒドロキシエチルイミダゾール誘導体、N-ステアリルプロピレンジアミンおよびヒマシ油スルホネートまたは脂肪酸のナトリウム塩が挙げられる。スルホン酸、例えばドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフチルメタンスルホン酸などならびに脂肪酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩も、界面活性添加剤として使用してもよい。

40

【 0 0 5 6 】

50

適当な気泡安定剤として、ポリエーテルシロキサンが挙げられる。この化合物の構造は、一般に、エチレンオキシドおよび／または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に結合しているような構造である。このような気泡安定剤は、例えば米国特許第2764565号に記載されている。触媒および界面活性剤に加えて、本発明の成形組成物に使用し得る他の添加剤として、窒素を含む既知の発泡剤、気泡調節剤、難燃剤、可塑剤、抗酸化剤、UV安定剤、接着促進剤、染料、充填剤および補強剤、例えば繊維もしくはフレーク形態のガラスまたは炭素繊維などが挙げられる。適当な抗酸化剤として、例えばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト(すなわち、Weston TNPP)のような芳香族ホスフェート、トリエチレングリコールビス-3-(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-プロピオネート(すなわちIrga 10
nox 245)のような化合物などが挙げられる。適当なUV安定剤として、例えばビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート(すなわち、Tinuvin 765)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1,1-ジメチル-プロピル)フェノール(すなわちTinuvin 328)などが挙げられる。しかしながら、任意の既知の抗酸化剤および／またはUV安定剤は使用してよい。上述のように、特定の優位点が、添加された抗酸化剤および／またはUV安定剤を含有する反応混合物に見出された。

【0057】

本発明のRIM法において、既知の内部離型剤、例えば、ステアリン酸亜鉛などを使用することも可能である。RIM法においては、当業者に既知のように、イソシアネートおよび活性水素含有化合物を混合し、鋳型に射出し、反応体を完全に反応させ得る。 20

【0058】

本発明の成形物は、RIM法によって密閉鋳型内で成分を反応させることによって製造する。本発明による組成物は、約90～110(好ましくは95～105)の範囲のイソシアネート指数で従来の加工技術を用いて成形してよい。(一般にNCO指数とも称される)用語「イソシアネート指数」とは、本明細書においては、イソシアネートの当量をイソシアネート反応性水素含有材料の全当量で割って得られた商を100倍したものと定義する。

【0059】

一般に、RIM法においては、2つの別個の流れを高圧下によく混合し、次いで適当な密閉鋳型に射出するが、2以上の流れを用いることができる。第1の流れは、ポリイソシアネート成分と必要に応じて、触媒、抗酸化剤などのような添加剤とを含有し、一方、第2の流れはイソシアネート反応性成分および含むべき任意の他の添加剤を含有する。 30

【0060】

以下の実施例は、本発明の製法についてさらに詳細に説明する。上記の開示中に記載された本発明は、これらの実施例によって精神または範囲のいずれも限定されるべきではない。当業者は、以下の製造手順の条件の既知の変形を使用し得ることを容易に理解するであろう。特記しない限り、全ての温度は、摂氏温度であり、全ての部および百分率は、それぞれ重量部および重量%である。

【実施例】

【0061】

以下の成分は、本出願の実施例において使用した：

【0062】

I s o A : NCO基含有率約29.3%および官能価約2.2を有し、トリマーとモノマー比約65重量%と35重量%まで水酸化トリメチルベンジルアンモニウム触媒の存在下にイソホロンジイソシアネートを部分三量化することによって調製されたイソホロンジイソシアネートのトリマー。 40

【 0 0 6 3 】

ポリオールA : 公称官能価3および数平均分子量約4740を有する、グリセリン開始ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリエーテルポリオール。

【 0 0 6 4 】

EG : エチレングリコール。

【 0 0 6 5 】

MP-Diol : 2-メチル-1, 3-プロパンジオール。

10

【 0 0 6 6 】

DEQA : ジエタノールアミン。

【 0 0 6 7 】

Dytek A : 1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン。

【 0 0 6 8 】

Polyol B : 官能価約4および数平均分子量約350を有するエチレンジアミンプロボキシル化ポリエーテルポリオール。

20

【 0 0 6 9 】

触媒A : CambrexからCoscatとして市販されている、トリ-2-エチルヘキサン酸ビスマス。

【 0 0 7 0 】

触媒B : Shepherd Chemical Coからオクタン酸鉛として市販されている、ジ-2-エチルヘキサン酸鉛。

30

【 0 0 7 1 】

触媒C : Air ProductsからPolycat SA-1として市販されている1, 8-ジアザジシクロ(5, 4, 0)ウンデセンのフェノール塩。

【 0 0 7 2 】

触媒D : CambrexからCotin 280として市販されているジネオデカン酸ジメチル錫。

40

【 0 0 7 3 】

Irganox 245 : トリエチレングリコールビス-3-(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオネート。これは、Ciba-Geigy Incから市販されている抗酸化剤である。

【 0 0 7 4 】

Tinuvin 2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4, 6-ビス (328: 1, 1-ジメチルプロピル) フェノール。これは、Ciba-Geigy Incから市販されているUV安定剤である。

【0075】

Tinuvin ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) 765: セバケート。これは、Ciba-Geigy Incから市販されているUV安定剤である。

10

【0076】

DR-0217: DR-0217としてPlasticolorsから市販されている黒ペースト。

【0077】

Baylith Bayer BMS LLCから市販されているゼオライト (乾燥剤)。
L Powder:

20

【0078】

Weston GE Specialtiesからのトリス (ノニルフェニル)
TNPP:

【0079】

一般手順

上記成分は、反応射出成形物品を製造するために使用した。具体的な材料およびその材料の量は、以下の表1および表3に示す。実施例1は、比較例である。

【0080】

実施例1～9のポリウレタン形成性系は、Hennecke MQ-8 Mixheadを有するHennecke RIM-DO-MATであるLK-06RIM機を用いて射出した。イソシアネート反応性材料および種々の添加剤は、該機械のB面に入れ、適量のイソシアネート成分は、A面に充填した。B面は45°Cに予備加熱し、A面は45°Cに加熱した。該材料は、射出圧力175barおよび射出速度177g/秒にて射出した。該材料は、約80°Cに加熱した3×200×300mmの平坦ブラックアルミニウム製鋳型に射出した。約210gの反応混合物を鋳型に射出し、トリミングされたブラックは約180gの重さであった。30秒の保圧時間後、該部品を離型した。物理特性は、ASTM標準に従って決定した。

30

【0081】

以下のASTM試験法は、本出願の実施例において使用した。実施例1～9に対する物理特性は、表2および4に示す。

40

【0082】

【表 1】

A S T M試験	
特性	A S T M試験 番号
曲げ弾性率	D 3 4 8 9 (D 7 9 0 方法 I)
ショア A 硬度	D 2 2 4 0
ショア D 硬度	D 2 2 4 0
ダイ C 引裂強度	D 6 2 4
スプリット引裂強度	D 6 2 4
引っ張り強度	D 4 1 2
極限伸び%	D 4 1 2

10

【 0 0 8 3 】

【表 2】

表 1 :

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリオール A	8 2 . 9	7 9 . 7	7 9 . 5	7 7 . 4	7 7 . 6
E G	7 . 5	7 . 5	7 . 5		
M P D i o l				9 . 6	9 . 6
D E O A	3 . 5				
D y t e k A		1 . 0	1 . 0	1 . 0	1 . 0
P o l y o l B		5 . 9	5 . 9	5 . 9	5 . 9
I r g a n o x 2 4 5	0 . 5	0 . 8	0 . 5	0 . 5	0 . 8
T i n u v i n 3 2 8	0 . 5		0 . 5	0 . 5	
D R - 0 2 1 7	4 . 2	4 . 2	4 . 2	4 . 2	4 . 2
B a y l i t h L	3 . 0	3 . 0	3 . 0	3 . 0	3 . 0
触媒 A					
触媒 B	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4
触媒 C	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
I s o A	5 6 . 8 7	5 4 . 2	5 4 . 2 4	4 9 . 9 6	4 9 . 9 2
触媒 D	0 . 2 4 8	0 . 2 2 6	0 . 2 3 6	0 . 2 1 7	0 . 2 0 8
T i n u v i n 7 6 5	0 . 4 6 4	2 . 1 2	0 . 4 4 3	0 . 4 0 8	1 . 9 5 3
W e s t o n T N P P	4 . 3 0 1		4 . 1 0 2	3 . 7 7 9	
N C O 指数	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
ゲル時間 (秒)	4	4	4	4	5

20

30

40

【 0 0 8 4 】

【表 3】

表 2 :

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
密度 (k g / m ³)	1 1 1 3	1 0 5 7	1 1 0 5	1 0 8 1	1 1 0 0
硬度ショア A	8 0	8 8	9 0	9 0	9 2
硬度ショア D	2 5	3 3	3 4	3 5	3 3
伸び率 (%)	2 5 2	2 3 0	2 5 0	2 1 9	2 3 6
引っ張り強度 (MP a)	1 3 . 1	1 5 . 2	1 5 . 5	1 2 . 9	1 3 . 8
ダイ C 引裂 (N / c m)	4 1 8	4 0 5	4 5 5	4 1 8	4 3 8
スプリット引裂 (N / c m)	8 8	8 9	9 1	1 1 1	1 2 1
曲げ弾性率 (MP a)	2 2	5 3	5 4	5 5	6 5

10

【 0 0 8 5 】

【表 4】

表 3 :

実施例	実施例 1	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポリオール A	8 2 . 9	7 9 . 9	7 7 . 8	8 0 . 1	7 8 . 0
E G	7 . 5	7 . 5		7 . 5	
M P D i o l			9 . 6		9 . 6
D E O A	3 . 5				
D y t e k A		1 . 0	1 . 0	1 . 0	1 . 0
P o l y o l B		5 . 9	5 . 9	5 . 9	5 . 9
I r g a n o x 2 4 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
T i n u v i n 3 2 8	0 . 5	0 . 5	0 . 5		
D R - 0 2 1 7	4 . 2	4 . 2	4 . 2	4 . 2	4 . 2
B a y l i t h L	3 . 0	3 . 0	3 . 0	3 . 0	3 . 0
触媒 A		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
触媒 B	0 . 4				
触媒 C	0 . 5				
I s o A	5 6 . 8 7	5 3 . 9 8	4 9 . 7 1	5 3 . 9 4	4 9 . 6 7
触媒 D	0 . 2 4 8	0 . 4 7 4	0 . 2 1 6	0 . 4 5 2	0 . 4 1 6
T i n u v i n 7 6 5	0 . 4 6 4	0 . 4 7 4	0 . 4 3 3	2 . 1 1 9	1 . 9 5 2
W e s t o n T N P P	4 . 3 0 1	4 . 2 6 2	3 . 7 6 2		
I s o 指数	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
ゲル時間 (秒)	4	1 1	1 1	1 2	1 3

20

30

40

【 0 0 8 6 】

【表 5】

表 4 :

実施例	実施例 1	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
密度 (kg/m^3)	1 1 1 3	1 0 8 7	1 0 9 1	1 0 8 5	1 1 0 0
硬度ショア A	8 0	9 0	8 6	9 4	9 2
硬度ショア D	2 5	3 4	2 8	3 6	3 5
伸び率 (%)	2 5 2	2 5 0	2 6 6	2 5 1	2 3 0
引っ張り強度 (MPa)	1 3 . 1	1 4 . 4	1 1 . 7	1 4 . 4	1 2 . 0
ダイ C 引裂 (N/cm)	4 1 8	4 4 7	3 8 8	4 0 6	4 4 9
スプリット引裂 (N/cm)	8 8	9 4	1 1 8	1 3 2	1 2 8
曲げ弾性率 (MPa)	2 2	5 2	3 5	8 3	6 7

10

【 0 0 8 7 】

【表 6】

表 5 : ポリオールブレンド相溶性調査

実施例	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3
ポリオール A	7 9 . 5	7 7 . 4	7 9 . 9	7 7 . 8
E G	7 . 5		7 . 5	
M P D i o l		9 . 6		9 . 6
D y t e k A	1 . 0	1 . 0	1 . 0	1 . 0
P o l y o l B	5 . 9	5 . 9	5 . 9	5 . 9
触媒 A			0 . 5	0 . 5
触媒 B	0 . 4	0 . 4		
触媒 C	0 . 5	0 . 5		
I r g a n o x 2 4 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
T i n u v i n 3 2 8	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
外観	相分離して曇 っている	透明	曇っているが 半透明	軽いヘイズを有 する透明

20

30

【 0 0 8 8 】

例示の目的で本発明を上記に詳しく説明したが、そのような詳細は、単なる例示目的にすぎず、請求の範囲によって限定され得ることを除き、本発明の意図および範囲から逸脱せずに当業者によって変更され得ると理解される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/047378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08G18/22	C08G18/32	C08G18/50 C08G18/66 C08G18/79
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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 659 792 A2 (BAYER AG [US] MILES INC [US]) 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application page 2, line 3 - line 4 example 3B	1-15
Y	US 4 631 298 A (PRESSWOOD J KENNETH [US]) 23 December 1986 (1986-12-23) column 1, line 11 - line 13 column 4, line 30 - line 43 column 8, line 9 - column 13, line 65	1-15
Y	US 4 389 454 A (HORACEK HEINRICH [DE] ET AL) 21 June 1983 (1983-06-21) column 3, line 37 - line 53 column 5, line 60 - column 6, line 32 claims 1,6,8	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 document 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 4 April 2007		Date of mailing of the international search report 23/04/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Müller, Marcus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/047378

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 065 410 A (SCHAFER HERMANN ET AL) 27 December 1977 (1977-12-27) column 5, line 16 column 7, line 10 - line 15 example 4 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/047378

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0659792	A2	28-06-1995	BR	9405182 A	01-08-1995
			CA	2136371 A1	22-06-1995
			DE	69425232 D1	17-08-2000
			DE	69425232 T2	04-01-2001
			ES	2148270 T3	16-10-2000
			JP	3605160 B2	22-12-2004
			JP	7206977 A	08-08-1995
			US	5502147 A	26-03-1996
US 4631298	A	23-12-1986	CA	1269477 A1	22-05-1990
			DE	3677738 D1	04-04-1991
			EP	0228190 A2	08-07-1987
			JP	1813378 C	27-12-1993
			JP	5013962 B	23-02-1993
			JP	62164712 A	21-07-1987
US 4389454	A	21-06-1983	DE	3014161 A1	22-10-1981
			EP	0038463 A2	28-10-1981
US 4065410	A	27-12-1977	BE	840065 A1	27-09-1976
			BR	7601861 A	28-09-1976
			CA	1070450 A1	22-01-1980
			DE	2513817 A1	30-09-1976
			ES	446394 A1	16-06-1977
			FR	2305454 A1	22-10-1976
			GB	1505208 A	30-03-1978
			IT	1057385 B	10-03-1982
			JP	1542085 C	31-01-1990
			JP	51119796 A	20-10-1976
			JP	63047726 B	26-09-1988
			PL	101856 B1	28-02-1979
			SE	7602708 A	28-09-1976

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 ニール・エイチ・ノーデルマン

アメリカ合衆国 1 5 2 4 1 ペンシルベニア州アッパー・セント・クレア、ハロゲイト・ドライブ 5 5 6 番

(72)発明者 デイビッド・ディ・ステッパン

アメリカ合衆国 1 5 0 4 4 ペンシルベニア州ギブソニア、ドルリー・コート 1 0 4 番

(72)発明者 マイケル・エス・スーパー

アメリカ合衆国 1 5 2 1 3 ペンシルベニア州ピッツバーグ、ヘミングウェイ・ストリート 2 7 番

F ターム(参考) 4F206 AA42A JA01 JL02

4J034	BA08	CA04	CA15	CB03	CC03	CC05	CC08	CC10	CC12	CC26
	CC61	CC62	CC67	CD08	DA01	DB04	DC50	DF01	DF02	DF12
	DF14	DG02	DG14	DN01	DR01	HA01	HA07	HA08	HC22	HC35
	HC61	HC71	HC73	JA42	KB02	KB03	KC17	KC18	KC21	KD02
	KD12	KE02	MA12	MA14	QA01	QA02	QA05	QB15		