

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年10月27日(27.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/132490 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/36 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) A43B 13/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056713
- (22) 国際出願日: 2011年3月22日(22.03.2011)
- (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 2010-098746 2010年4月22日(22.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): D I C株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58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): 新地 智昭 (SHINCHI Tomoaki) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 須崎 弘 (SUZAKI Hiroshi) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C株式会社内 Tokyo (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第21条(3))

(54) Title: TWO-COMPONENT CURABLE FOAM POLYURETHANE RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY FORMED FROM THE SAME, AND SHOE SOLE

(54) 発明の名称: 2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物、それを用いてなる成形体、及び鞋底

(57) Abstract: Disclosed is a two-component curable polyurethane resin composition, which increases the degree of biomass and decreases environmental impact by using materials derived from plants and not materials derived from petroleum, and which is capable of producing excellent material characteristics (strength, stretching, flexibility, and dimensional stability); also disclosed are molded body formed from the same, and a shoe sole. The two-component curable foam polyurethane resin composition contains a main agent containing (A) an isocyanate group-terminated urethane prepolymer, and a curing agent containing (B) an isocyanate group-reactive compound, (C) water and (D) a catalyst, wherein the polyol components used in the aforementioned components (A) and (B) utilize (b1) castor oil polyols with an average number of functional groups of 1.5 to 2.3, and (b2) polyols resulting from addition polymerization of lactone to polytetramethylene glycol and/or (b3) polytetramethylene glycol in a mass ratio (b1)/(b2) and/or (b1)/(b3) of 15/85 to 60/40 and the content of the aforementioned component (b1) is 10-45 mass%.

(57) 要約: 石油由来原料を用いず、植物由来原料を用いてバイオマス度を向上させ環境負荷を低減でき、且つ優れた物性(強度、伸び、屈曲性、寸法安定性)の発現が可能な2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物、それを用いた成形体及び鞋底を提供する。イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物(B)、水(C)及び触媒(D)を含有する硬化剤を含む2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物であり、前記(A)及び(B)に用いるポリオール成分が、平均官能基数1.5~2.3のひまし油ポリオール(b1)とポリテトラメチレングリコールにラクトンを付加重合したポリオール(b2)及び/又はポリテトラメチレングリコール(b3)を用いるものであり、前記(b1)/(b2)及び/又は(b1)/(b3)=15/85~60/40質量比で含有し、且つ前記(b1)の含有量が10~45質量%である。

WO 2011/132490 A1

明 細 書

発明の名称：

2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物、それを用いてなる成形体、及び靴底

技術分野

[0001] 本発明は、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物、それを用いてなる成形体、及び靴底に関する。更に詳しくは、植物由来原料の使用比率（バイオマス度）の高いポリウレタン樹脂を用いてなる地球環境と人体に優しい2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物、それを用いてなる成形体、及び靴底に関する。

背景技術

[0002] 靴には、例えば、紳士革靴、婦人革靴、スポーツシューズ、キャンパスシューズ、婦人ケミカルシューズ、紳士ケミカルシューズ、ヘップサンダル、医療用シューズ、安全靴等の様々の種類がある。それに使用される靴底用の素材としては、例えば、皮革、ゴム、ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル等の天然材料や合成材料が広く用いられている。

[0003] それら材料の中でも、発泡ポリウレタン（即ち気泡質ポリウレタンエラストマー）は、軽量、且つ機械的強度、耐摩耗性、耐屈曲性、耐薬品性、耐スリップ性、耐寒性、成形性などの特性が他の材料と較べて良好であることから、多岐にわたって使用されてきた。

[0004] しかしながら、最近では、靴底の国内外の市場の成熟化が急速に進んできており、靴の業界では付加価値を高めるために、靴底用発泡ポリウレタンの低密度化や、履き心地の向上のための様々な機能の付与、あるいは廃棄・焼却時のCO₂削減や製品リサイクル化等などのエコ化対策（環境保護対策）の推進などが積極的に検討され推進されている。

[0005] 現在、靴底用の発泡ポリウレタン樹脂組成物においても、主として石油由

来原料が多量に用いられているため、将来的な環境保全面の問題が懸念されており、その対応が急がれているのが実情である。

[0006] 一方、将来の石油資源の枯渇問題が大きくクローズアップされている。これまでの石油由来原料を用いた製品から、植物由来原料に代表されるバイオマス原料に対する依存度が急速に高まりつつある。発泡ポリウレタンの分野においても、バイオマス原料として、例えば、ひまし油や大豆から抽出又は精製されたポリオール成分の使用に期待が高まっている。

[0007] また最近では、バイオマス原料から生産されるバイオマス材料の使用に関して、日本バイオプラスチック協会（JBPA）が、有機資源（植物等）由来物質をプラスチック構成成分として所定量以上含むバイオマスプラスチック製品を地球温暖化防止の観点と化石資源消費削減の重要性を鑑み、バイオマスプラスチックの識別表示制度を制定し、一般消費者が、バイオマスプラスチック製品を容易に識別できるように、該協会が定める基準に適合する製品を「バイオマスプラ」として認証し、シンボルマークの使用を許可している。

[0008] バイオマスプラ識別の認定取得のためには、製品中の「バイオマスプラスチック度」（製品に含まれるバイオマス由来成分の製品全体量に対する割合）が、25質量%以上である必要がある。製品中のバイオマスプラスチック度をできるだけ高くすること（最低でも25質量%確保）は、地球環境への負荷低減を考慮した場合に極めて重要な課題である。このように、バイオマスプラ認定マークを取得することは、製造業者及び消費者の双方に対して環境負荷低減の意識の向上の観点から今後不可欠な項目となる。

[0009] このように、環境負荷低減のために、ポリオール成分として、従来のような石油由来原料ではなく、植物由来原料であるひまし油ポリオールを用いた2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物、それを用いてなる成形体について、これまでに種々の提案がなされてきた。

[0010] 例えば、ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、触媒を含むポリウレタン原料から形成されたポリウレタン発泡体において、前記ポリオールには

、脂肪酸と多官能グリコールのエステル縮合物からなって官能基数2～4のポリオールと、ポリオキシアルキレン鎖を有するポリエーテルポリオールであって前記ポリオキシアルキレン鎖にエチレンオキサイドを45～85%含有するポリオールとを併用し、前記ポリイソシアネートに少なくともトルエンジイソシアネートを用いた軟質ポリウレタン発泡体が知られている。かかる軟質ポリウレタン発泡体は、官能基数2～4のポリオールとしてひまし油ポリオールを用いることにより、低硬度、低歪み、及び良好な通気性が得られるという（例えば、特許文献1参照）。

[0011] しかしながら、特許文献1記載の軟質ポリウレタン発泡体は、低硬度で強度が未だ不十分であるために、例えば、靴の靴底に用いた場合には快適な履き心地を得ることができないという問題があった。また、パッキン、ホース、シート、緩衝材等の工業部材、家具、寝具等の装飾緩衝部材、包装部材、あるいは自動車バンパー等の乗物部材などの用途に用いた場合には未だ強度に劣るという問題があった。

[0012] また、ポリオール成分とイソシアネート成分とを含むポリウレタン原料から機械攪拌発泡により得られるポリウレタン発泡体において、上記ポリオール成分として、水酸基価80～360mg KOHで平均官能基数2.5～6のひまし油変性ポリオールを含有し、また上記イソシアネート成分として、NCO含有率1～15%の変性トリレンジイソシアネート（変性TDI）、変性ジフェニルメタンジイソシアネート（変性MDI）及び変性ヘキサメチレンジイソシアネート（変性HDI）の少なくとも1種を含有するポリウレタン発泡体が知られている。かかるポリウレタン発泡体は、低硬度で、且つ圧縮永久歪みが小さく、この発泡体を弾性層として用いた導電性ローラは、圧接痕の発生を可及的に防止して、圧接痕による画像不良の発生を効果的に防止して良好な画像が確実に得られるという（例えば、特許文献2参照）。

[0013] しかしながら、特許文献2記載のポリウレタン発泡体は、用いられるひまし油ポリオールの平均官能基数が2.5～6と大変に多いため、屈曲性に劣り、繰り返して屈曲される用途に用いられる物品、例えば、靴の靴底などに

用いた場合には割れが生じるという問題があった。

[0014] 更に、有機ポリイソシアネート、ポリオキシテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオールからなる鞋底用二液性気泡質ポリウレタンエラストマー組成物が知られている。かかる鞋底用二液性気泡質ポリウレタンエラストマー組成物は、機械的強度（抗張力、引裂強度）と耐水性を兼備して、且つ耐屈曲性、耐摩耗性、耐バイ性が良好であることから、ジョギング用及びテニスなどのスポーツシューズ、高級紳士革靴、安全靴等の鞋底に適するという（例えば、特許文献3参照）。

[0015] しかしながら、特許文献3記載の鞋底用二液性気泡質ポリウレタンエラストマー組成物は、石油由来原料を使用しているため、地球環境への負荷が高く、環境保全面の問題が懸念されるという問題があった。

[0016] 以上のように、環境負荷低減のために、従来のような石油由来原料を殆ど用いずに、植物由来原料を用いてバイオマス度を向上させ環境負荷を低減でき、且つ、優れた物性（強度、伸び、屈曲性、寸法安定性、耐摩耗性）の発現が可能な2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物、それを用いてなる成形体、及び鞋底の開発が切望されていた。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：特開2009-035617号公報

特許文献2：特開2008-280447号公報

特許文献3：特開平4-164914号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明の目的は、環境負荷低減のために、従来のような石油由来原料を殆ど用いずに、植物由来原料としてひまし油ポリオールを用いることによりバイオマス度を向上させ環境負荷を低減でき、且つ、優れた物性（強度、伸び、屈曲性、寸法安定性）の発現が可能な2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物

、それを用いてなる成形体、及び靴底を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0019] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物、水、触媒を含有する硬化剤を含む2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物において、前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を構成する前記ウレタンプレポリマー及びイソシアネート基反応性化合物に用いるポリオール成分が、平均官能基数が特定の範囲のひまし油ポリオールと、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール及び／又はポリテトラメチレングリコールを特定の質量比で含有し、且つ、前記ひまし油ポリオールの含有量が特定の範囲であることにより、バイオマス度を向上させ環境負荷を低減でき、且つ、優れた物性（強度、伸び、屈曲性、寸法安定性、耐磨耗性）の発現が可能な2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物、それを用いてなる成形体、及び靴底を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0020] 即ち、本発明は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物（B）、水（C）、及び触媒（D）を含有する硬化剤を含む2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物であって、前記（A）及び（B）に用いるポリオール成分が、平均官能基数1.5～2.3のひまし油ポリオール（b1）とポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）及び／又はポリテトラメチレングリコール（b3）を使用するものであり、前記（b1）／（b2）及び／又は（b3）＝15／85～60／40質量比で含有し、且つ、前記ひまし油ポリオール（b1）の含有量が10～45質量%であることを特徴とする2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物に関するものである。
- [0021] また、本発明は、前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物からなることを特徴とする成形体に関するものである。
- [0022] 更に、本発明は、前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を用いて成

形され、密度が $0.3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることを特徴とする靴底に関するものである。

発明の効果

[0023] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物は、従来のような石油由来原料を殆ど用いておらず、主剤であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)と硬化剤であるイソシアネート基反応性化合物(B)との両方に、植物由来原料である特定のひまし油ポリオールを用いているので、バイオマス度を向上させ環境負荷を低減でき、且つ、ポリテトラメチレングリコールと併用することで、優れた物性(強度、伸び、屈曲性、寸法安定性、耐磨耗性等)の発現できることから、例えば、ジョギングシューズ、スポーツシューズ、ケミカルシューズ、サンダル、紳士革靴、婦人革靴、学生用シューズ、医療用シューズ、安全靴等の各種の靴の靴底に適用できる他、パッキン、ホース、シート、緩衝材等の工業部材、家具、寝具等の装飾緩衝部材、ラッピング材料等の包装部材、あるいは自動車バンパー、衝撃吸収材等の乗物部材など様々な成形体に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0024] 先ず、本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物について説明する。

[0025] 前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物とは、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物(B)、水(C)、及び触媒(D)を含有する硬化剤とを用いてなる。

[0026] 前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)及びイソシアネート基反応性化合物(B)に用いるポリオール成分は、植物由来原料であり平均官能基数が $1.5 \sim 2.3$ のひまし油ポリオール(b1)と、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール(b2)及び/又はポリテトラメチレングリコール(b3)である。尚、本発明でいう前記「官能基」とは、水酸基のことを指す。

[0027] 前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A) (以下「ウレタンプレポリマー (A)」という。) は、ポリイソシアネート (a 1) と、ポリオール成分として、植物由来原料であり、平均官能基数が 1.5~2.3 のひまし油ポリオール (b 1) (以下「ひまし油ポリオール (b 1)」という。) 単独、あるいは前記ひまし油ポリオール (b 1) とポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール (b 2) (以下「ポリオール (b 2)」という。) 及び/又はポリテトラメチレングリコール (b 3) (以下「PTMG (b 3)」という。) を従来公知の方法に従い、反応させて得ることができる。また、前記ポリオール (b 2) と PTMG (b 3) は、併用することもできる。

[0028] なお、前記ウレタンプレポリマー (A) を得る際の反応方法及び反応条件は、特に限定しない。

[0029] 前記ポリイソシアネート (a 1) としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート (略称 MDI ; その 4, 4' 一体、2, 4' 一体、又は 2, 2' 一体、若しくはそれらの混合物)、MDI 変性体、MDI 変性体としては、MDI のカルボジイミド変性体、ヌレート変性体、ビュレット変性体、ウレタンイミン変性体、ジエチレングリコールやジプロピレングリコール等分子量 1000 以下のポリオールで変性したポリオール変性体などが挙げられる。カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI-100 ; 2, 4 一体のトルレンジイソシアネート、あるいは TDI-80 ; 2, 4 一体と 2, 6 一体の混合物であり 2, 4 一体/2, 6 一体=80/20 質量比のもの等)、トリレンジイソシアネート (TODI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート (NDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネート、あるいはイソホロンジイソシアネート (IPDI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート (水添 MDI)、水添キシリレンジイソシアネート (水添 XDI) 等の脂環族系ジイソシアネート、あるいはヘキサメチレンジイ

ソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では、好ましくはジフェニルメタンジイソシアネート（略称MDI；その4, 4' - 一体、2, 4' - 一体、又は2, 2' - 一体、若しくはそれらの混合物）であり、より好ましくは4, 4' - MDIである。これらは、単独使用でも2種以上を併用してもよい。

[0030] 本発明では、前記ひまし油ポリオール（b1）を4, 4' - MDI及び／又はその変性体で、予め反応させ、極力、イソシアネート基反応性化合物（B）への含有量を低減させておくことが好ましい。これにより、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物の成型時間短縮や脱型時の寸法安定性の向上などの良好な効果を得ることができる。

[0031] 前記ウレタンプレポリマー（A）中のイソシアネート基当量（以下、「NCO当量」という。）は、好ましくは150～350の範囲であり、より好ましくは200～300の範囲である。前記ウレタンプレポリマー（A）中のNCO当量がかかる範囲であるならば、粘度の大きな上昇が抑えられ、低圧発泡機で使用しやすい粘度の作業性に優れるウレタンプレポリマーを得ることができる。

[0032] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物は、主剤と共に硬化剤を用いて、二液混合してなる。前記硬化剤は、必須成分として、イソシアネート基反応性化合物（B）、水（C）及び触媒（D）を含有する。

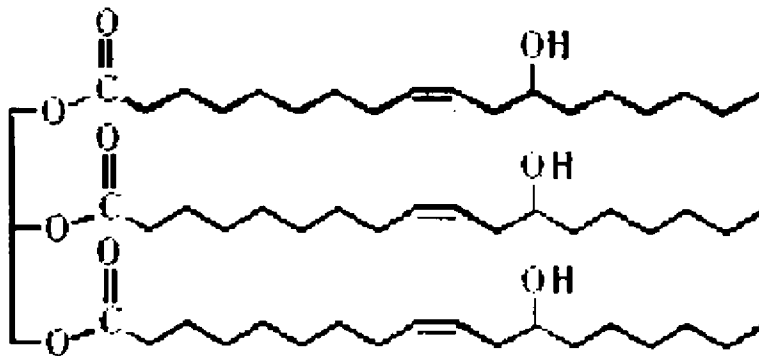
[0033] 前記イソシアネート基反応性化合物（B）は、植物由来原料であり、平均官能基数が1.5～2.3の範囲であるひまし油ポリオール（b1）を必須に用いる。前記ひまし油ポリオール（b1）の平均官能基数がかかる範囲であれば、優れた屈曲性を発現できる2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物が得られ、例えば、ジョギングシューズ、スポーツシューズ、ケミカルシューズ、サンダル、紳士革靴、婦人革靴、学生用シューズ、医療用シューズ、安全靴等の各種の靴の靴底の他、パッキン、ホース、シート、緩衝材等の工業部材、あるいは家具、寝具等の装飾緩衝部材、ラッピング材料等の包装部

材、あるいは自動車バンパー、衝撃吸収材等の乗物部材など様々な成形体に用いることができる。

[0034] なお、本発明でいう「植物由来原料」とは、植物から得られる成分であり、ひまし油ではリシノレイン酸等をいう。ひまし油は、トウダイグサ科のヒマという植物の種子から得られる淡黄色の粘ちょうな不乾性油であり、脂肪酸であるリシノレイン酸とグリセリンとのエステル（即ち、リシノレイン酸のトリグリセライド）である。ひまし油は、脂肪酸中の約90%がリシノレイン酸であり、一分子中に水酸基、二重結合、及びエステル結合を有しているため、他の植物油脂とは異なるユニークな性状を示す。

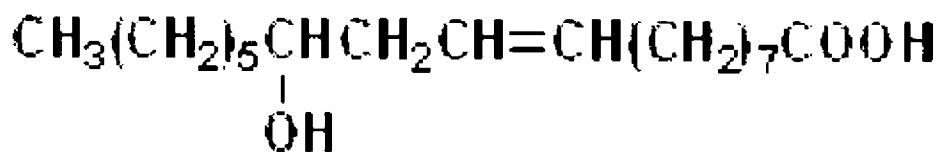
[0035] ひまし油は、主に次式で表されるリシノレイン酸 (ricinoleic acid) のトリグリセライドであり、

[0036] [化1]



[0037] リシノレイン酸は次式で表される構造を有する化合物である。

[0038] [化2]



[0039] 本発明で用いるひまし油ポリオール (b1) とは、ひまし油に由来するポリオールであり、平均官能基数が1.5~2.3の範囲であり、好ましくは平均官能基数が1.8~2.1の範囲のものである。前記ひまし油ポリオール

ル（b 1）の平均官能基数がかかる範囲であれば、優れた屈曲性を発現可能な2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。

[0040] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物に含まれるひまし油ポリオール（b 1）の含有量は、好ましくは10～45質量%の範囲であり、より好ましくは25～45質量%の範囲である。前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物に含まれるひまし油ポリオール（b 1）の含有量がかかる範囲であるならば、地球環境への負荷低減の効果に優れる。

[0041] 前記ひまし油ポリオール（b 1）の水酸基価は、好ましくは40～180 mg KOH/gの範囲であり、より好ましくは45～180の範囲である。前記ひまし油ポリオール（b 1）の水酸基価がかかる範囲であれば、優れた物性（強度、伸び、屈曲性、寸法安定性、耐摩耗性等）を得ることができる。

[0042] なお、以下、水酸基価の単位「mg KOH/g」は略記する。

[0043] 前記ウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤において、ポリイソシアネート（a 1）と反応させるポリオール成分として、必須成分である前記ひまし油ポリオール（b 1）と共に、ポリオール（b 2）及び／又はPTMG（b 3）を用いることができる。

[0044] また、硬化剤において、後述するイソシアネート基反応性化合物（B）の必須成分である前記ひまし油ポリオール（b 1）と共に、ポリオール（b 2）及び／又はPTMG（b 3）を必須に用いる。

[0045] このように、本発明では、主剤も硬化剤も共に、必須の反応成分として、植物由来原料であり、平均官能基数が1.5～2.3のひまし油ポリオール（b 1）を用いる。

[0046] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物は、前記ひまし油ポリオール（b 1）とポリオール（b 2）及び／又はPTMG（b 3）を、（b 1）／〔（b 2）＋（b 3）〕＝15／85～60／40質量比で含有し、且つ前記ひまし油ポリオール（b 1）の含有量が10～40質量%であり、好ましくは（b 1）／〔（b 2）＋（b 3）〕＝30／70～50／50質量

比で含有し、且つ前記ひまし油ポリオール（b 1）の含有量が25～40質量%である。前記ひまし油ポリオール（b 1）とポリオール（b 2）及び／又はPTMG（b 3）との含有量がかかる範囲であれば、ひまし油ポリオールの使用による強度低下という弊害を低減させることができ、優れた物性（特に屈曲性、強度）を得ることができる。

[0047] 前記ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b 2）とは、テトラヒドロフラン（THF）の開環重合等によって合成されるポリオキシテトラメチレングリコールに、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、バレロラクトン等のラク톤を、ラクトン付加率で好ましくは5～50質量%付加重合させ、より好ましくは10～40質量%付加重合させてなるものである。前記ポリオール（b 2）中のラクトン付加率がかかる範囲であれば、付加重合後のポリオールの高結晶性が適度に低下し、優れた耐屈曲性を得ることができる。

[0048] なお、本発明でいう「ラクトン付加率」は、下記の如く算出することができる。

ラクトン付加率（質量%）＝〔付加するラク톤の分子量／付加重合させたポリオールの総分子量〕×100

[0049] 前記ポリオール（b 2）の水酸基価は、好ましくは37～115の範囲であり、より好ましくは37～90の範囲であり、特に好ましくは45～75の範囲である。前記ポリオール（b 2）の水酸基価がかかる範囲であるならば、優れた物性（強度、伸び、屈曲性、寸法安定性、耐摩耗性等）を得ることができる。前記ポリオール（b 2）の水酸基価が、前記範囲を外れて極端に小さくなると、伸びや反撥弾性などの物性低下を招くおそれがあるので、好ましくない。また、前記ポリオール（b 2）の水酸基価が、前記範囲を外れて極端に大きくなると、前記ポリオールの高粘度化、及び高融点化が起こり、成形作業性、成形加工性などの面で悪影響を及ぼすおそれがあるので、好ましくない。

[0050] また、前記PTMG（b 3）の水酸基価は、好ましくは37～115の範

围であり、より好ましくは37~90の範囲であり、特に好ましくは45~75の範囲である。前記PTMG(b3)の水酸基価がかかる範囲であるならば、優れた物性(強度、伸び、屈曲性、寸法安定性、耐摩耗性等)を得ることができる。

[0051] 更に、前記ポリイソシアネート(a1)と反応させることができるポリオール成分として、必要に応じて、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、低分子量グリコールなどのその他のポリオール(b4)を併用することができる。

[0052] 前記ポリエステルポリオールの製造時に使用できるジカルボン酸としては、特に限定しないが、芳香族骨格を有するジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸などのジカルボン酸、あるいは芳香族骨格を有しないジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上を併用してもよい。

[0053] 前記ポリエステルポリオールの製造時に使用できるジオールとしては、特に限定しないが、芳香族骨格を有するジオールとしては、例えば、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールAF、ビスフェノールSi₂、及びこれらのアルキレンオキサイド付加物等のジオール、あるいは芳香族骨格を有しないジオールとしては、例えば、エチレングリコール(EG)、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、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、ネオペンチルグリコール、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、ジブ

ロピレングリコール、トリプロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール類；1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール類などのジオールが挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上を併用してもよい。

[0054] その他に必要なに応じて使用できる上記ポリエステルポリオールの原料としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖等のアルコール類；あるいはアミン類などが挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上を併用してもよい。

[0055] 前記ポリエステルポリオールの水酸基価は、主剤であるウレタンプレポリマー（A）の目標粘度を考慮して設定することが望ましい。前記ポリエステルポリオールの水酸基価は、好ましくは45～225の範囲であり、より好ましくは75～150の範囲である。前記ポリエステルポリオールの水酸基価がかかる範囲であるならば、主剤であるウレタンプレポリマー（A）の極端な粘度上昇が抑えられ、目標とする粘度のウレタンプレポリマーを得ることができる。

[0056] 前記ポリエステルポリオールには、上記以外のカルボン酸、ジオール、ジアミン等を併用して得られるポリエステルジオール又はポリアミドポリエステルジオールも含まれる。

[0057] また、前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリエチレンプロピレングリコール（PEPG）、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、2-メチル-1, 3-プロパンアジペート、3-メチル-1, 5-ペン

タンアジペート、ポリカーボネートポリオール等が挙げられ、これらの中でも、ポリテトラメチレングリコール（PTMG、水酸基価は45～75）が好ましい。前記ポリエーテルポリオールは、直鎖、分岐、環状の何れの構造を有していてもよい。

[0058] 前記ポリエーテルポリオールの水酸基価は、好ましくは37～225の範囲であり、より好ましくは55～115の範囲である。前記ポリエーテルポリオールの水酸基価がかかる範囲であるならば、高強度で、脆性の制御が可能となり、優れた耐摩耗性を得ることができる。

[0059] また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸と脂肪族ポリオールとをエステル化反応して得られるもの等を使用することができる。具体的には、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコール（PTMG）等のようなジオールと、ジメチルカーボネートやジフェニルカーボネートやホスゲン等との反応生成物などが挙げられる。これらは単独使用でも2種以上を併用してもよい。

[0060] 前記低分子量グリコールとしては、例えば、エチレングリコール（EG）、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、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、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2-ブチルー2-エチルー1, 3-プロパンジオール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール類；1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3官能以上の水酸基含有化合物などが挙げられ、これらの中でも、ジエチレングリコール（DEG）が好ましい。前記低分子量グリコールは、

直鎖、分岐、環状の何れの構造を有していてもよい。

[0061] 前記低分子量グリコールの分子量は、好ましくは50～300の範囲であり、より好ましくは50～200の範囲である。前記低分子量グリコールの分子量がかかる範囲であるならば、ポリオール成分として併用した場合に、反応性の制御がより効果的にでき、成形性（歩留まり、成形ムラ）がより良好になる。

[0062] 本発明は、主剤であるウレタンプレポリマー（A）が、ポリイソシアネート（a1）と反応させるポリオール成分として、植物由来原料であり平均官能基数が1.5～2.3のひまし油ポリオール（b1）を必須に用いて反応させる。その際に、前記ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）、前記ポリテトラメチレングリコール（b3）、あるいは前記その他のポリオール（b4）を併用して反応させてもよい。これにより、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を発泡、硬化させ成形する際に、反応性の制御がより容易にでき、作業性の向上に一層の効果があり、均一で微細な形状の発泡セルの形成がより容易に可能となり、セル・コントロール性、成形性（歩留まり、成形ムラ）に優れ、且つ、特に高強度を両立させることができる。

[0063] 前記ウレタンプレポリマー（A）の合成において、ポリイソシアネート（a1）のイソシアネート基当量と、前記（b1）～（b4）の水酸基当量の合計との比（即ち、NCO/OH当量比）は、目標とする物性を考慮して設定すればよく、特に限定しない。

[0064] 次いで、前記主剤に組み合わせて、配合し混合する硬化剤について、以下に説明する。

[0065] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物で用いる硬化剤は、必須成分として、イソシアネート基反応性化合物（B）（以下「反応性化合物（B）」という。）、発泡剤として水（C）、及び触媒（D）を含有する。

[0066] 前記反応性化合物（B）は、必須成分として、前記ひまし油ポリオール（b1）と、前記ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポ

リオール（b 2）及び／又は前記ポリテトラメチレングリコール（b 3）を用いる。前記ポリオール（b 2）及び／又はPTMG（b 3）を、前記のような特定の平均官能基数の範囲のひまし油ポリオール（b 1）と併用することにより、ひまし油ポリオール（b 1）の使用による強度低下を抑制させることができ、優れた物性（特に屈曲性、強度）を得ることができる。

[0067] 前記反応性化合物（B）と共に、その他の反応性化合物も任意成分として、反応及び性能などに悪影響を与えない範囲で用いることができる。前記その他の反応性化合物としては、イソシアネート基を有する化合物に対して良好な反応性を有するものであれば特に限定はしないが、例えば、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物とポリテトラメチレングリコールの混合物、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物の二核体である4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタン（以下、MBOCAという。）などが挙げられる。これらは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

[0068] 前記反応性化合物（B）の配合量は、前記ウレタンプレポリマー（A）100質量部に対して、好ましくは60～170質量部の範囲であり、より好ましくは75～135質量部の範囲である。前記反応性化合物（B）の配合量がかかる範囲であるならば、低圧発泡機で効率的に攪拌混合でき、均一で微細な形状の発泡セルの形成が可能であり、高硬度で耐摩耗性などの優れた性能が発現可能な鞋底等の物品に適した2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。

[0069] また、水（C）は、水発泡法における発泡剤の役割を果たすために配合する。水の配合量は、通常、前記反応性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは0.01～1質量部の範囲であり、より好ましくは0.3～0.7質量部の範囲である。前記水（C）の配合量がかかる範囲であるならば、安定した発泡状態を発現可能な2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。

[0070] 主剤と硬化剤を2液混合する際の水（C）の添加方法としては、特に限定

しないが、例えば、予め硬化剤として、反応性化合物（B）と水（C）と触媒（D）と必要に応じて添加剤などを加えて混合しておき、次いで、主剤と硬化剤を混合し、発泡、硬化させる方法などが挙げられる。

- [0071] 更に、本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物には、触媒（D）を配合する。
- [0072] 前記触媒（D）の種類及び添加量は、触媒の混合後から型内に流し込むまでの時間、温度、最終的な発泡体の発泡状態などを考慮して選択すればよく、特に限定はしない。
- [0073] 前記触媒（D）としては、特に限定しないが、例えば、トリエチレンジアミン、N，N-ジメチルアミノエチルエーテル、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチルイミダゾール等の第三級アミン系触媒、あるいはジオクチルチンジラウレート等の金属系触媒などが挙げられ、これらの中では、泡化特性が比較的強い点から、トリエチレンジアミン、N，N-ジメチルアミノエチルエーテルが好ましい。これらは単独使用でも2種以上を併用してもいい。
- [0074] 前記触媒（D）の配合量は、反応性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは、0.15～1.5質量部の範囲であり、より好ましくは、0.3～1.0質量部の範囲である。前記触媒（D）の配合量がかかる範囲であるならば、安定した発泡状態を発現可能な2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。
- [0075] 前記反応性化合物（B）と共に、水（C）や触媒（D）などを必須成分として、好ましくは前記配合量の範囲で配合して混合することにより、硬化剤を調整することができる。
- [0076] 前記のように調整した主剤と硬化剤を処方に従い配合し、直ちに十分に混合することにより、本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。
- [0077] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を得るための前記主剤と

硬化剤の配合比、即ち〔主剤であるウレタンプレポリマー（A）中のイソシアネート基の全モル数（ α ）〕／〔反応性化合物（B）と水（C）を含めた硬化剤中のイソシアネート基と反応し得る基の合計モル数（ β ）〕は、好ましくは $\alpha/\beta = 1/0.8 \sim 1/1.1$ の範囲、より好ましくは $1/0.9 \sim 1/1.1$ の範囲である。前記主剤と硬化剤の配合比がかかる範囲であるならば、高強度で優れた耐摩耗性を発現できる2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。

[0078] 前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物には、例えば、整泡剤、酸化防止剤、脱泡剤、紫外線吸収剤、砥粒、充填剤、顔料、増粘剤、界面活性剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、耐熱安定剤、ブレンド用樹脂など、公知慣用の添加剤を本発明の目的を阻害しない範囲で、製造工程の何れの段階においても用いることができる。尚、本発明で記載する添加剤は一例であって、特にその種類を限定するものではない。

[0079] 前記整泡剤としては、微細な気泡を安定的に形成可能なものであれば特に限定せず、例えば、シリコン系界面活性剤として、シリコン Y-7006（商標：日本ユニカー株式会社製）、東レシリコーン SH-193（東レ・ダウコーニングシリコン株式会社製）、SH-192（同社製）、SH-190（同社製）等が挙げられる。

[0080] 前記充填材としては、例えば、炭酸塩、珪酸、珪酸塩、水酸化物、硫酸塩、硼酸塩、チタン酸塩、金属酸化物、炭素物、有機物等が挙げられる。

[0081] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物は、従来のような石油由来原料を殆ど用いておらず、主剤であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）と、硬化剤であるイソシアネート基反応性化合物（B）との両方に、植物由来原料としてひまし油ポリオール（b1）を用いているので、バイオマス度を向上させ環境負荷が低減でき、且つ、ポリテトラメチレングリコールと併用することで、優れた物性（強度、伸び、屈曲性、寸法安定性、耐研磨性等）を有することから、例えば、ジョギングシューズ、スポーツシューズ、ケミカルシューズ、サンダル、紳士革靴、婦人革靴、学生用シ

ューズ、医療用シューズ、安全靴等の各種の靴の靴底に適用できる他、パッキン、ホース、シート、緩衝材等の工業部材、家具、寝具等の装飾緩衝部材、ラッピング材料等の包装部材、あるいは自動車バンパー、衝撃吸収材等の乗物部材などの様々な成形体に用いることができる。

[0082] 次に、本発明の靴底について以下に説明する。

[0083] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物は、常法により成形でき、本発明の靴底とすることができる。本発明の靴底は、密度が $0.3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲、好ましくは $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。前記靴底の密度がかかる範囲であるならば、優れた強度と耐摩耗性を得ることができる。

[0084] 本発明の靴底は、前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を用いてなるものであり、例えば、前記靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物に、必要に応じて、前記のような添加剤を加え混合し、予熱しておいた所定の形状の型内に注入して発泡させて、硬化させ、該発泡成形物を型から取り出し、適当な形状に加工して得ることができる。

[0085] 前記靴底の製造方法としては、上述のような水発泡法以外にも、例えば、中空ビーズを添加させる方法、機械的発泡法、化学的発泡法など種々の方法があり、何れの方法を用いてもよいが、生産効率面、製造コストなどの点から水発泡法がより好ましい。

[0086] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を用いてなる靴底の製造方法として、例えば、水発泡法について〔工程1〕～〔工程4〕を含む一連の製造方法を以下に例示する。各工程の条件は、特に限定するものではない。

[0087] 尚、前記添加剤が支障なく添加でき、且つ、均一な配合と混合が可能であるならば、何れの工程で如何なる方法を選択しても差し支えない。

[0088] 〔工程1〕主剤の調整工程。

窒素導入管、冷却コンデンサー、温度計、冷却機を備えた反応装置に、例えば、ポリイソシアネート(a1)としてジフェニルメタンジイソシアネー

ト（略称MDI；その4，4′-体、2，4′-体、又は2，2′-体、若しくはそれらの混合物）、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、及び、ポリオール成分として、ポリオール成分としてひまし油ポリオール（b1）を夫々仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、好ましくは、60～90℃の範囲、より好ましくは60～70℃の範囲で反応させ、ウレタンプレポリマー（A）を合成し、前記ウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤を得る。

前記ウレタンプレポリマー（A）のイソシアネート基当量は、好ましくは200～300の範囲である。前記ウレタンプレポリマー（A）の合成に用いるひまし油ポリオール（b1）の平均官能基数は1.5～2.3の範囲であり、水酸基価は45～180の範囲が好ましい。

[0089] [工程2] 主剤と硬化剤との混合工程。

次いで、前記ウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤と、必須成分として、反応性化合物（B）、水（C）、及び触媒（D）を含有する硬化剤を混合攪拌して発泡反応液とする。例えば、混合の際にはウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤と、必須成分として水（C）及び触媒（D）を含有する反応性化合物（B）を含有する硬化剤を二液混合用低圧発泡機のそれぞれのタンクへ入れて、前記ウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤を好ましくは40～50℃に加温し、前記硬化剤を好ましくは40～50℃に加温し、前記主剤と硬化剤を二液混合低圧発泡機で混合攪拌して、発泡反応液とすればよい。

[0090] [工程3] 注型工程。

前記発泡反応液を、好ましくは40～50℃に予め加温した型内に注入する。

[0091] [工程4] 硬化工程。

型内に注入された状態で発泡反応液を適切な温度範囲（例えば、40～50℃の範囲）にて加熱保持し、発泡、硬化させ、好ましくは40～50℃の金型内で3分～15分間放置させた後、成形品を取り出す。必要に応じて、

切削加工などの適当な加工を施し、靴底の形状に整えればよい。加工方法は、特に限定しない。

実施例

[0092] 以下、本発明を実施例により、一層具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例のみに限定されるものではない。

また、本発明では、特に断りのない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」である。

尚、本発明で用いた測定方法及び評価方法は、以下の通りである。

[0093] [ポリウレタン発泡体の密度の測定方法]

ポリウレタン発泡体の質量を発泡体の体積で割ることにより、密度 (g/cm^3) を算出した。

[0094] [ポリウレタン発泡体の硬度の測定方法]

日本工業規格 J I S K 7 3 1 2 - 1 9 9 6 (硬さ試験) に準拠して、スプリング硬さ試験 (タイプ C) にて評価した。

[0095] [ポリウレタン発泡体の引張強度の測定方法]

日本工業規格 J I S K 7 3 1 2 - 1 9 9 6 (引張試験) に準拠して、2号形ダンベル試験片で、試験速度 5 0 0 mm/分、標線間 2 0 mm、測定温度 2 3 °C で測定した。

ポリウレタン発泡体の引張強度の評価は下記の基準に従った。

○ : 引張強度が 2 . 0 M P a 以上の場合

× : 引張強度が 2 . 0 M P a 未満の場合

[0096] [ポリウレタン発泡体の伸びの測定方法]

日本工業規格 J I S K 7 3 1 2 - 1 9 9 6 (引張試験) に準拠して、3号形ダンベル試験片で、試験速度 5 0 0 mm/分、標線間 2 0 mm、測定温度 2 3 °C で測定した。

ポリウレタン発泡体の伸びの評価は下記の基準に従った。

○ : 伸びが 3 5 0 % を超える場合

× : 伸びが 3 5 0 % 未満の場合

[0097] [ポリウレタン発泡体の引裂強度の測定方法]

日本工業規格 J I S K 7 3 1 2 - 1 9 9 6 (引裂試験) に準拠して、切り込み型アングル試験片で、試験速度 5 0 0 mm / 分、測定温度 2 3 °C で測定した。

ポリウレタン発泡体の引裂強度の評価は下記の基準に従った。

○ : 引裂強度が 1 0 N / mm を超える場合

× : 引裂強度が 1 0 N / mm 未満の場合

[0098] [ポリウレタン発泡体の屈曲性の測定方法]

低圧発泡機で作成した 1 5 0 mm (縦) × 2 5 mm (横) × 1 0 mm (厚み) の試験片の中心部分に 2 mm の亀裂巾を入れて、9 0 °C の繰り返し屈曲試験を 1 0 万回行い測定した。

ポリウレタン発泡体の屈曲性の評価は下記の基準に従った。

○ : 亀裂巾の成長が 1 0 mm 未満の場合

× : 亀裂巾の成長が 1 0 mm 以上の場合

[0099] [ポリウレタン発泡体の寸法安定性の測定方法]

低圧発泡機で作成した 2 9 0 mm (縦) × 1 2 0 mm (横) × 1 0 mm (厚み) の試験片の 2 9 0 mm の長手方向の成形後の寸法を初期値 L_0 とし、成形 1 週間後の寸法を L_7 とした場合、成形 1 週間後の寸法収縮率 (%) を下記の式より算出し下記の基準に従い、寸法安定性を評価した。

$$\text{寸法収縮率 (\%)} = (L_0 - L_7) / L_0 \times 100$$

ポリウレタン発泡体の寸法安定性の評価は下記の基準に従った。

○ : 寸法収縮率が 3 % 未満の場合

× : 寸法収縮率が 3 % 以上の場合

[0100] [実施例 1]

≪ 2 液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P - 1) の製造 ≫

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた 1 リットル 4 ッ口丸底フラスコに、ポリイソシアネート (a 1) として 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (以下「4, 4' - MDI」と略す。商標 : ミ

リオネートMT、日本ポリウレタン工業株式会社製) 950部とカルボジイミド変性MDI (商標: コスモネート LL、三井化学ポリウレタン株式会社製) 50部を仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリオール成分としてひまし油ポリオール (b1) (商標: URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47) 974部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で8時間反応を行い、NCO当量278のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-1) [以下、ウレタンプレポリマー (A-1) と略す。] を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物 (B-1) としてひまし油ポリオール (b1) (商標: URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47) 150部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール (b2) (ラク톤付加率20%、水酸基価=45) 850部、1,3-プロパンジオール (ダウケミカル日本株式会社製) 60部、発泡剤である水 (C) としてイオン交換水6部、整泡剤としてシリコン Y-7006 (商標: 日本ユニカー株式会社製) 5部、触媒 (D) としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー (A-1) と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤 [ウレタンプレポリマー (A-1)] / 硬化剤 [ポリオールコンパウンド] = 100 / 120.5 質量比で攪拌、混合して、靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-1) を調整して、40℃に予め加熱した金型 (290mm×120mm×10mm) 中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後に、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-1) を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性 (引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性) を有していた。

[0101] [実施例2]

《2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-2）の製造》

上記の実施例1と同様の操作にてNCO当量278のウレタンプレポリマー（A-1）を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-2）としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47）150部、ポリテトラメチレングリコール（b3）（商標：PTMG-2000、三菱化学株式会社製、水酸基価=56）850部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水（C）としてイオン交換水6部、整泡剤としてシリコン Y-7006（商標：日本ユニカー株式会社製）5部、触媒（D）としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー（A-1）と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー（A-1）〕／硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100／115質量比で攪拌、混合して、靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-2）を調整して、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後に、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-2）を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性（引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性）を有していた。

[0102] [実施例3]

《2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-3）の製造》

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、ポリイソシアネート（a1）として4,4'-MDIを950部とカルボジイミド変性MDIを50部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリオール成分としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC PH-5001、伊藤製油株式会社製、水酸基価=45）968部を分

割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で8時間反応を行い、NCO当量278のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-2)〔以下「ウレタンプレポリマー(A-2)」と略す〕を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物(B-3)としてひまし油ポリオール(b1)(商標:URIC PH-5001、伊藤製油株式会社製、水酸基価=45)150部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール(b2)(ラク톤付加率20%、水酸基価=45)850部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水(C)としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006(商標:日本ユニカー株式会社製)5部、触媒(D)としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー(A-2)と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー(A-2)〕/硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100/115質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-3)を調整して、40℃に予め加熱した金型(290mm×120mm×10mm)中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-3)を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性(引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性)を有していた。

[0103] [実施例4]

≪2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-4)の製造≫

上記の実施例1と同様の操作にてNCO当量278のウレタンプレポリマー(A-1)を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物(B-4)としてひまし油ポリオール(b1)(商標:URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水

酸基価＝47) 400部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール (b2) (ラク톤付加率20%、水酸基価＝45) 600部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水 (C) としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006 (商標: 日本ユニカー株式会社製) 5部、触媒 (D) としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー (A-1) と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤 [プレポリマー (A-1)] / 硬化剤 [ポリオールコンパウンド] = 100 / 120.5 質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-4) を調整して、40℃に予め加熱した金型 (290mm×120mm×10mm) 中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-4) を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性 (引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性) を有していた。

[0104] [実施例5]

《2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-5) の製造》

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、ポリイソシアネート (a1) として4,4'-MDIを950部とカルボジイミド変性MDIを50部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリオール成分としてひまし油ポリオール (b1) (商標: URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝47) 241.3部とポリテトラメチレングリコール (b3) (商標: PTMG-2000、三菱化学株式会社製、水酸基価＝56) 723.8部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で8時間反応を行い、NCO当量278のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-3) [以下「ウレタンプレポリマー (A

−3) 」と略す] を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物 (B-5) としてひまし油ポリオール (b1) (商標: URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47) 150部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール (b2) (ラク톤付加率20%、水酸基価=45) 850部、1,3プロパンジオール60部、発泡剤である水 (C) としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006 (商標: 日本ユニカ株式会社製) 5部、触媒 (D) としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤であるウレタンプレポリマー (A-3) と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤 [ウレタンプレポリマー (A-3)] / 硬化剤 [ポリオールコンパウンド] = 100 / 120.5 質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-5) を調整して、40°Cに予め加熱した金型 (290mm×120mm×10mm) 中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40°Cで5分間放置し、その後、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用に2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-5) を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた (引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性) 物性を有していた。

[0105] [実施例6]

≪2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物 (P-6) の製造≫

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、ポリイソシアネート (a1) として4,4'-MDIを950部とカルボジイミド変性MDIを50部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリオール成分としてひまし油ポリオール (b1) (商標: URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47) 818.4部とひまし油ポリオール (b1) (商標: URIC H-31、伊藤製油株式会社製、水酸基価=164) 111.6部を分割で仕込み混合し、窒素気流

下60°Cで8時間反応を行い、NCO当量278のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-4)〔以下「ウレタンプレポリマー(A-4)」と略す。〕を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物(B-6)としてひまし油ポリオール(b1)(商標:URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47)88部、ひまし油ポリオール(b1)(商標:URIC H-31、伊藤製油株式会社製、水酸基価=164)12部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール(b2)(ラク톤付加率20%、水酸基価=45)900部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水(C)としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコンY-7006(商標:日本ユニカー株式会社製)5部、触媒(D)としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤であるウレタンプレポリマー(A-4)と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー(A-4)〕/硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100/119質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-6)を調整して、40°Cに予め加熱した金型(290mm×120mm×10mm)中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40°Cで5分間放置し、その後、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-6)を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性(引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性)を有していた。

[0106] [実施例7]

≪2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-7)の製造≫

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、ポリイソシアネート(a1)として4,4'-MDIを950部とカルボジイミド変性MDIを50部仕込み、攪拌を開始した。

次いで、ポリオール成分としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝47）725.4部とひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC H-57、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝100）204.6部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で8時間反応を行い、NCO当量278のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A-5）〔以下「ウレタンプレポリマー（A-5）」と略す。〕を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-7）としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝47）78部、ひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC H-57、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝100）22部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）（ラク톤付加率20%、水酸基価＝45）900部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水（C）としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006（商標：日本ユニカー株式会社製）5部、触媒（D）としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤であるウレタンプレポリマー（A-5）と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー（A-5）〕／硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕＝100／119質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-7）を調整して、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-7）を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性（引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性）を有していた。

[0107] 〔実施例8〕

《2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-8）の製造》

上記の実施例1と同様の操作にてNCO当量278のウレタンプレポリマー（A-1）を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-8）としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47）150部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）（ラクトン付加率20%、水酸基価=45）850部、エチレングリコール50部、発泡剤である水（C）としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006（商標：日本ユニカー株式会社製）5部、触媒（D）としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤であるウレタンプレポリマー（A-1）と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー（A-1）〕／硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100／117.6質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-8）を調整し、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に210gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の靴底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-8）を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性（引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性）を有していた。

[0108] [実施例9]

《2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-9）の製造》

上記の実施例1と同様の操作にてNCO当量278のウレタンプレポリマー（A-1）を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-9）としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47）150部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加

重合したポリオール（b2）（ラクトン付加率20%、水酸基価=45）850部、1,4-ブタンジオール50部、発泡剤である水（C）としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006（商標：日本ユニカ株式会社製）5部、触媒（D）としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤であるウレタンプレポリマー（A-1）と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー（A-1）〕／硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100／137質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-9）を調整し、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に210gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後、できあがった発泡成形品を取り出した。

本発明の鞋底用の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-9）を用いてなる発泡成形品は、第1表に示した如く、優れた物性（引張強度、伸び、引裂強度、屈曲性、寸法安定性）を有していた。

[0109] 〔比較例1〕

《2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-10）の製造》

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、ポリイソシアネート（a1）として4,4'-MDIを950部とカルボジイミド変性MDIを50部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリオール成分としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URICHF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価=47）755.3部とひまし油ポリオール（b1）（商標：URICH-31、伊藤製油株式会社製、水酸基価=164）154.7部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で8時間反応を行い、NCO当量278のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A-6）〔以下「ウレタンプレポリマー（A-6）」と略す〕を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-10）としてひまし油ポリ

オール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝47）83部、ひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC H-31、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝164）17部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）（ラク톤付加率20%、水酸基価＝45）900部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水（C）としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006（商標：日本ユニカー株式会社製）5部、触媒（D）としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー（A-6）と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー（A-6）〕／硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕＝100／117.6質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-10）を調整して、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後に、できあがった発泡成形品を取り出した。

前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-10）を用いてなる発泡成形品は、第2表に示した如く、引張強度に劣っていた。

[0110] 〔比較例2〕

≪2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-11）の製造≫

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた1リットル4ツ口丸底フラスコに、ポリイソシアネート（a1）として4,4'-MDIを950部とカルボジイミド変性MDIを50部仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリオール成分としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝47）664部とひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC H-57、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝100）276部を分割で仕込み混合し、窒素気流下60℃で8時間反応を行い、NCO基当量278のイソシアネート基末端ウレタン

プレポリマー（A-7）〔以下「ウレタンプレポリマー（A-7）」と略す〕を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-11）としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝47）70部、ひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC H-31、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝164）30部、ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）（ラク톤付加率20%、水酸基価＝45）900部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水（C）としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006（商標：日本ユニカー株式会社製）5部、触媒（D）としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー（A-7）と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー（A-7）〕／硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕＝100／117.6質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-11）を調整して、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後に、できあがった発泡成形品を取り出した。

前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-11）を用いてなる発泡成形品は、第2表に示した如く、引張強度、伸び、屈曲性に劣っていた。

[0111] 〔比較例3〕

≪2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-12）の製造≫

上記の実施例1と同様の操作にてNCO当量278のウレタンプレポリマー（A-1）を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-12）としてひまし油ポリオール（b1）（商標：URIC HF-2009、伊藤製油株式会社製、水酸基価＝47）500部、ポリテトラメチレングリコール（b3）（商標

: PTMG-2000、三菱化学株式会社製、水酸基価=56) 500部、1, 3-プロパンジオール60部、発泡剤である水(C)としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006 (商標: 日本ユニカー株式会社製) 5部、触媒(D)としてトリエチレンジアミン8. 3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー(A-1)と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー(A-1)〕/硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100/116. 3質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-12)を調整して、40°Cに予め加熱した金型(290mm×120mm×10mm)中に210gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40°Cで5分間放置し、その後に、できあがった発泡成形品を取り出した。

前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-12)を用いてなる発泡成形品は、第2表に示した如く、伸び、屈曲性に劣っていた。

[0112] [比較例4]

《2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物(P-13)の製造》

上記の実施例1と同様の操作にてNCO当量278のウレタンプレポリマー(A-1)を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物(B-13)としてポリアルキレングリコール(商標: アクトコールEP-550N、三井化学株式会社製、水酸基価=56) 1000部、1, 3-プロパンジオール60部、発泡剤である水(C)としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006 (商標: 日本ユニカー株式会社製) 5部、触媒(D)としてトリエチレンジアミン8. 3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤である前記ウレタンプレポリマー(A-1)と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー(A-1)〕/硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100/123. 5質量比

で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-13）を調整して、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に200gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後に、できあがった発泡成形品を取り出した。

前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-13）を用いてなる発泡成形品は、第2表に示した如く、伸び、屈曲性、寸法安定性に劣っていた。

[0113] [比較例5]

≪2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-14）の製造≫

上記の実施例1と同様の操作にてNCO当量278のウレタンプレポリマー（A-1）を得た。

次いで、イソシアネート基反応性化合物（B-14）としてポリアルキレングリコール（商標：アデカポリエーテルCM-294、旭電化株式会社製、水酸基価=37）1000部、1,3-プロパンジオール60部、発泡剤である水（C）としてイオン交換水6部、整泡剤として、シリコン Y-7006（商標：日本ユニカー株式会社製）5部、触媒（D）としてトリエチレンジアミン8.3部を配合し、十分に攪拌、混合し、硬化剤であるポリオールコンパウンドを得た。

次いで、容器に主剤であるウレタンプレポリマー（A-1）と、硬化剤である前記ポリオールコンパウンドを、主剤〔ウレタンプレポリマー（A-1）〕／硬化剤〔ポリオールコンパウンド〕=100／114.9質量比で攪拌、混合して、2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-14）を調整して、40℃に予め加熱した金型（290mm×120mm×10mm）中に210gを注入し、直ちに金型の蓋をした後、40℃で5分間放置し、その後に、できあがった発泡成形品を取り出した。

前記2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物（P-14）を用いてなる発泡成形品は、第2表に示した如く、伸び、屈曲性、寸法安定性に劣っていた。

[0114] [表1]

第1表-1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物	P-1	P-2	P-3	P-4
イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)	A-1	A-1	A-2	A-1
イソシアネート基反応性化合物(B)	B-1	B-2	B-3	B-4
ひまし油ポリオール(b1)／ ポリオール(b2)+PTMG(b3)の質量比	41/59	42/58	42/58	59/41
ひまし油ポリオール(b1)の平均官能基数	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリウレタン樹脂組成物中の ひまし油ポリオール(B1)の含有量 (質量%)	29.8	30.2	29.9	42.3
密度 (g/cm ³)	0.53	0.54	0.54	0.55
硬度 (アスカ-C)	65	65	67	64
引張強度 (MPa)	2.9	3.0	2.9	2.5
引張強度判定結果	○	○	○	○
伸び (%)	400	410	400	360
伸び判定結果	○	○	○	○
引裂強度 (N/mm)	12.5	12.0	11.5	10.6
引裂強度判定結果	○	○	○	○
屈曲性 (亀裂巾の成長・mm)	2	2	2	8
屈曲性判定結果	○	○	○	○
寸法安定性	○	○	○	○

[0115] [表2]

第1表-2	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物	P-5	P-6	P-7	P-8
イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)	A-3	A-4	A-5	A-1
イソシアネート基反応性化合物(B)	B-5	B-6	B-7	B-8
ひまし油ポリオール(b1)／ ポリオール(b2)+PTMG(b3)の質量比	17/83	38/62	39/61	42/58
ひまし油ポリオール(b1)の平均官能基数	2.0	1.5	2.3	2.0
ポリウレタン樹脂組成物中の ひまし油ポリオール(B1)の含有量 (質量%)	12.2	27.0	28.6	30.1
密度 (g/cm ³)	0.54	0.54	0.54	0.55
硬度 (アスカ-C)	68	65	66	70
引張強度 (MPa)	3.1	2.1	2.2	3.5
引張強度判定結果	○	○	○	○
伸び (%)	420	460	350	380
伸び判定結果	○	○	○	○
引裂強度 (N/mm)	14.0	11.1	12.0	15.6
引裂強度判定結果	○	○	○	○
屈曲性 (亀裂巾の成長・mm)	2	2	9	5
屈曲性判定結果	○	○	○	○
寸法安定性	○	○	○	○

[0116]

[表3]

第1表-3	実施例9
2液硬化型発泡ホリウレタン樹脂組成物	P-9
イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)	A-1
イソシアネート基反応性化合物(B)	B-9
ひまし油ホリオール(b1) / ホリオール(b2)+PTMG(b3)の質量比	38/62
ひまし油ホリオール(b1)の平均官能基数	2.0
ホリウレタン樹脂組成物中の ひまし油ホリオール(B1)の含有量 (質量%)	28.8
密度 (g/cm ³)	0.54
硬度 (アスカ-C)	68
引張強度 (MPa)	3.2
引張強度判定結果	○
伸び (%)	390
伸び判定結果	○
引裂強度 (N/mm)	13.1
引裂強度判定結果	○
屈曲性 (亀裂巾の成長・mm)	4
屈曲性判定結果	○
寸法安定性	○

[0117] [表4]

第2表-1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
2液硬化型発泡ホリウレタン樹脂組成物	P-10	P-11	P-12	P-13
イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)	A-6	A-7	A-1	A-1
イソシアネート基反応性化合物(B)	B-10	B-11	B-12	B-13
ひまし油ホリオール(b1) / ホリオール(b2)+PTMG(b3)の質量比	40/60	39/61	66/34	100/0
ひまし油ホリオール(b1)の平均官能基数	1.4	2.4	2.0	2.0
ホリウレタン樹脂組成物中の ひまし油ホリオール(B1)の含有量 (質量%)	28.9	28.4	47.3	22.0
密度 (g/cm ³)	0.54	0.55	0.55	0.55
硬度 (アスカ-C)	65	64	64	65
引張強度 (MPa)	1.9	1.8	2.3	2.2
引張強度判定結果	×	×	○	○
伸び (%)	480	310	320	330
伸び判定結果	○	×	×	×
引裂強度 (N/mm)	10.4	11.0	9.7	10.4
引裂強度判定結果	○	○	×	○
屈曲性 (亀裂巾の成長・mm)	2	20	20	12
屈曲性判定結果	○	×	×	×
寸法安定性	○	○	○	×

[0118] [表5]

第2表-2	比較例5
2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物	P-14
イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)	A-1
イソシアネート基反応性化合物(B)	B-14
ひまし油ポリオール(b1) / ポリオール(b2)+PTMG(b3)の質量比	100/0
ひまし油ポリオール(b1)の平均官能基数	2.0
ポリウレタン樹脂組成物中の ひまし油ポリオール(B1)の含有量 (質量%)	22.9
密度 (g/cm ³)	0.55
硬度 (アスカ-C)	64
引張強度 (MPa)	2.5
引張強度判定結果	○
伸び (%)	325
伸び判定結果	×
引裂強度 (N/mm)	10.9
引裂強度判定結果	○
屈曲性 (亀裂巾の成長・mm)	16
屈曲性判定結果	×
寸法安定性	×

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物は、従来のような石油由来原料を殆ど用いておらず、主剤であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)と硬化剤であるイソシアネート基反応性化合物(B)との両方に、植物由来原料である特定のひまし油ポリオールを用いているので、バイオマス度を向上させ環境負荷を低減でき、且つ、ポリテトラメチレングリコールと併用することで、優れた物性(強度、伸び、屈曲性、寸法安定性等)の発現できることから、例えば、ジョギングシューズ、スポーツシューズ、ケミカルシューズ、サンダル、紳士革靴、婦人革靴、学生用シューズ、医療用シューズ、安全靴等の各種の靴の靴底に適用できる他、パッキン、ホース、シート、緩衝材等の工業部材、家具、寝具等の装飾緩衝部材、ラッピング材料等の包装部材、あるいは自動車バンパー、衝撃吸収材等の乗物部材などの様々な成形体に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物（B）、水（C）、及び触媒（D）を含有する硬化剤を含む2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物であって、前記（A）及び（B）に用いるポリオール成分が、平均官能基数1.5～2.3のひまし油ポリオール（b1）とポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）及び／又はポリテトラメチレングリコール（b3）を使用するものであり、前記（b1）／（b2）及び／又は（b3）＝15／85～60／40質量比で含有し、且つ、前記ひまし油ポリオール（b1）の含有量が10～45質量%であることを特徴とする2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）が、平均官能基数が1.5～2.3のひまし油ポリオール（b1）単独、あるいは、前記ひまし油ポリオール（b1）とポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）及び／又はポリテトラメチレングリコール（b3）を、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び／又はその変性体でプレポリマー化したものである請求項1記載の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）中のイソシアネート基当量が、150～350である請求項1記載の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ひまし油ポリオール（b1）の水酸基価が、40～180mg KOHの範囲である請求項1記載の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）又はポリテトラメチレングリコール（b3）の水酸基価が、37～90mg KOHの範囲である請求項1記載の2液硬化型発

泡ポリウレタン樹脂組成物。

- [請求項6] 前記ポリテトラメチレングリコールにラク톤を付加重合したポリオール（b2）中のラクトン付加率が、5～50質量%である請求項1記載の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項7] 前記イソシアネート基反応性化合物（B）100質量部に対して、水（C）の配合量が0.01～1質量部であり、触媒（D）の配合量が0.15～1.5質量部である請求項1記載の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。
- [請求項9] 請求項1～7の何れか一項に記載の2液硬化型発泡ポリウレタン樹脂組成物を用いて成形され、密度が0.3～1.0 g/cm³の範囲であることを特徴とする靴底。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/36(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, A43B13/04(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)

C08G18/00-18/87, A43B13/04

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-96293 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims (Family: none)	1-9
A	JP 4-164914 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 June 1992 (10.06.1992), claims (Family: none)	1-9
P, A	JP 2010-275425 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
21 June, 2011 (21.06.11)

Date of mailing of the international search report
12 July, 2011 (12.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-13764 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; example 12[Ex12] & EP 1873178 A2	1-9
A	WO 2009/106240 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims & US 2009/0264547 A1 & EP 2247667 A & JP 2011-514922 A	1-9
P,A	JP 2010-174111 A (Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2009-35617 A (Inoac Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G18/36(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, A43B13/04(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. C08G18/00-18/87, A43B13/04

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 CA/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
A	JP 2003-96293 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.04.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 4-164914 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992.06.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2010-275425 A (第一工業製薬株式会社) 2010.12.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 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</p>	<p>の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</p>
---	---

国際調査を完了した日 21.06.2011	国際調査報告の発送日 12.07.2011
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) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求項の番号
A	JP 2008-13764 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト) 2008.01.24, 特許請求の範囲, 実施例12[Ex12] & EP 1873178 A2	1-9
A	WO 2009/106240 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 2009.09.03, claims & US 2009/0264547 A1 & EP 2247667 A & JP 2011-514922 A	1-9
PA	JP 2010-174111 A (三井化学ポリウレタン株式会社) 2010.08.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-35617 A (株式会社イノアックコーポレーション) 2009.02.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9