

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5501253号
(P5501253)

(45) 発行日 平成26年5月21日 (2014. 5. 21)

(24) 登録日 平成26年3月20日 (2014. 3. 20)

(51) Int. Cl. F 1
C O 8 G 18/65 (2006.01) C O 8 G 18/65 D

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-547182 (P2010-547182)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年2月19日 (2009. 2. 19)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-512450 (P2011-512450A)		ア
(43) 公表日	平成23年4月21日 (2011. 4. 21)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/051983		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/103767		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年8月27日 (2009. 8. 27)		
審査請求日	平成24年2月9日 (2012. 2. 9)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	08151786.4		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成20年2月22日 (2008. 2. 22)	(72) 発明者	ヘンツェ, オリッファー シュテフェン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ、49401、ダメ、ノイエ、ゲースト、4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 沈着物形成が低下した熱可塑性ポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分 A、成分 B、成分 C、ならびに、適するならば、成分 D および成分 E：

(e) 成分 A として、少なくとも 1 つの脂肪族有機ジイソシアナート、

(f) 成分 B として、成分 A に対して反応性であり、かつ、500 g/mol ~ 1000 g/mol の重量平均分子量を有する少なくとも 1 つの化合物、

(g) 成分 C として、主たる鎖延長剤 C1 としての 60 mol% ~ 85 mol% の 1, 6-ヘキサンジオールおよび補助的な鎖延長剤 C2 としての 15 mol% ~ 40 mol% の 1, 3-プロパンジオールを含む、鎖延長剤としてのアルカンジオールから構成される混合物、

(h) 成分 D として、少なくとも 1 つの触媒、

(i) 成分 E として、従来の添加物

の反応によって得ることができる熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 2】

成分 C が 65 mol% ~ 80 mol% の成分 C1 および 20 mol% ~ 35 mol% の成分 C2 を含む、請求項 1 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 3】

成分 C が 70 mol% ~ 78 mol% の成分 C1 および 22 mol% ~ 30 mol% の成分 C2 を含む、請求項 2 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 4】

使用される成分 A が、ヘキサメチレンジイソシアナート、または、少なくとも 80 重量 % のヘキサメチレンジイソシアナートおよび 20 重量 % に至るまでの他の脂肪族有機ジイソシアナートから構成される混合物を含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 5】

使用される成分 B がポリエステルジオールを含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 6】

前記成分 A、成分 B、成分 C、ならびに、適するならば、成分 D および成分 E を、混合とともに相互に反応させることを含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載される熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

10

【請求項 7】

射出成形プロセス、押出しプロセスまたは焼結プロセスによって成形物を製造するため、あるいは、成形物を被覆するために、請求項 1～6 のいずれか一項に記載される熱可塑性ポリウレタンを使用する方法。

【請求項 8】

前記成形物が、自動車分野、機械工学分野、家具分野、スポーツ分野およびレジャー分野における用途のために使用される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1～6 のいずれか一項において定義される熱可塑性ポリウレタンを含む成形物。

20

【請求項 10】

熱可塑性ポリウレタンから製造される成形物における沈着物の形成を阻害するために、熱可塑性ポリウレタンの製造で、イソシアナート成分として少なくとも 1 つの脂肪族有機ジイソシアナート、主たる鎖延長剤 C1 として 60 mol %～85 mol % の 1, 6-ヘキサンジオール、および補助的な鎖延長剤 C2 として 15 mol %～40 mol % の 1, 3-プロパンジオールを含むアルカンジオールから構成される混合物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低下した沈着物形成を有する熱可塑性ポリウレタン、その製造プロセス、成形物を製造するためのその使用、および、同様にまた、鎖延長剤としてのアルカンジオールの特定の混合物の使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

芳香族の熱可塑性ポリウレタン（芳香族 TPU）は、それらの構造が芳香族ジイソシアナートから構成されるので、耐光性がない。これらのポリウレタンは、著しく黄変化する傾向を有する。

【0003】

従って、改善された耐黄変性を有し、かつ、耐熱性をも有する脂肪族の熱可塑性ポリウレタン（TPU）が今では開発されている。

40

【0004】

欧州特許出願公開第 1010712 号は、ジイソシアナート成分としてのヘキサメチレンジイソシアナート（HDI）、ならびに、ポリエステルポリオール、鎖延長剤および UV 安定剤から得ることができる脂肪族の熱可塑性ポリウレタンに関する。使用される鎖延長剤は、1, 6-ヘキサンジオール、または、1, 6-ヘキサンジオールの 80 重量 %～100 重量 % と、その平均分子量が 60 g/mol～500 g/mol である鎖延長剤の 0 重量 %～20 重量 % とから構成される混合物を含む。

【0005】

欧州特許出願公開第 1153951 号は、低下した曇りを有する熱可塑性ポリウレタンから構成される成形物に関する。このポリウレタンは、有機ジイソシアナートと、ポリエ

50

ステルポリオールと、ジオール系鎖延長剤および／またはジアミン系鎖延長剤とから構成される。使用される鎖延長剤は、その分子量が60～500である脂肪族ジオールまたは脂肪族ジアミンを含む。1, 6-ヘキサンジオールの使用が特に好ましく、この場合、1, 6-ヘキサンジオールは、適するならば、20重量%に至るまでの、その平均分子量が60 g/mol～500 g/molである鎖延長剤とのブレンド配合物で使用され得る。

【0006】

欧州特許出願公開第1043349号は、移動し得る副生成物を含まないこと、および、大きい耐光堅牢度を有することが意図される熱可塑的に加工可能なポリウレタン成形用組成物に関する。使用される鎖延長剤は、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールまたは1, 4-シクロヘキサンジオールを含む。

10

【0007】

独国特許出願公開第102006021734号は、改善された流出挙動を有する脂肪族の焼結可能な熱可塑性ポリウレタン成形用組成物に関する。この成形用組成物は鎖延長剤の混合物を含み、この場合、1つの鎖延長剤が、カルボン酸またはジカルボン酸と、アルコールとの反応により得ることができ、かつ、104 g/mol～500 g/molの分子量を有する。

【0008】

ヘキサメチレンジイソシアナートに基づく脂肪族の熱可塑性ポリウレタンは、低分子量の構成成分の風解に対する比較的大きい傾向を有し、このことが多くの領域における使用を阻害している。風解に対する傾向は、好適な鎖延長剤の使用によって低下させることができ、しかし、上記で記載される知られている鎖延長剤はすべての適用領域について十分ではない。HDIに基づく熱可塑性ポリウレタンは良好な機械的特性および熱特性を有するので、HDIに基づく熱可塑性ポリウレタンが、自動車内装品において、また、高レベルの日射にさらされる領域において特に使用される。これらは、良好な機械的特性および比較的大きい軟化点が有益である領域である。しかしながら、これらの用途のためには、風解に対する傾向、または、熱可塑性ポリウレタンから製造される成形物における沈着物の形成を低下させることが重要である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

30

【特許文献1】 欧州特許出願公開第1010712号

【特許文献2】 欧州特許出願公開第1153951号

【特許文献3】 欧州特許出願公開第1043349号

【特許文献4】 独国特許出願公開第102006021734号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

知られている熱可塑性ポリウレタンの欠点を除き、かつ、低下した沈着物形成または低下した風解傾向を示す熱可塑性ポリウレタンを提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

本発明は、下記の成分A、成分B、成分C、ならびに、適するならば、成分Dおよび成分Eの反応によって得ることができる熱可塑性ポリウレタンによって目的を達成する：

(a) 成分Aとして、少なくとも1つの脂肪族有機ジイソシアナート、

(b) 成分Bとして、成分Aに対して反応性であり、かつ、500 g/mol～1000 g/molの重量平均分子量を有する少なくとも1つの化合物、

(c) 成分Cとして、主たる鎖延長剤C1としての60 mol%～85 mol%の1, 6-ヘキサンジオールおよび補助的な鎖延長剤C2としての15 mol%～40 mol%の1, 3-プロパンジオールを含む、鎖延長剤としてのアルカンジオールから構成される混合物、

50

(d) 成分Dとして、少なくとも1つの触媒、および、成分Eとして、従来の添加物。

【0012】

本発明によれば、鎖延長剤としての1, 6-ヘキサンジオールおよび1, 3-プロパンジオールから構成される特定の混合物は、脂肪族有機ジイソシアナート(aliphatic, organic diisocyanate)に基づく熱可塑性ポリウレタンの風解に対する傾向を著しく低下させることができ、従って、沈着物の形成を信頼できるほどに阻害できることが見出されている。

【0013】

アルカンジオールから構成される本発明の混合物は、主たる鎖延長剤C1として60mol%~85mol%、好ましくは65mol%~80mol%、特に70mol%~78mol%の1, 6-ヘキサンジオールと、補助的な鎖延長剤として15mol%~40mol%、好ましくは20mol%~35mol%、特に22mol%~30mol%とを含む。

10

【0014】

前記アルカンジオールの特定の組合せは低分子量の構成成分の風解を非常に実質的に阻害することができる。

【0015】

これらのアルカンジオールの調製は当業者には知られており、また、これらのアルカンジオールは市販されている。

20

【0016】

耐光堅牢度についての要求があまり厳しくない用途では、鎖延長剤の脂肪族ジオールの一部分、例えば、50重量%に至るまでの部分を芳香族ジオールによって置き換えることができる。鎖延長剤は好ましくは、ジオールとして1, 6-ヘキサンジオールおよび1, 3-プロパンジオールから構成される。そのうえ、少量の従来のモノ官能性化合物を、例えば、鎖停止剤または離型剤として使用することができる。例として、アルコール、例えば、オクタノールおよびステアリルアルコールなどを挙げるができる。

【0017】

鎖延長剤は、成分Aとしての少なくとも1つの脂肪族有機ジイソシアナート、および、成分Bとしての、成分Aに対して反応性であり、かつ、500g/mol~10000g/molの重量平均分子量を有する少なくとも1つの化合物、ならびに、適するならば、成分Dおよび成分Eとしての触媒および従来の添加物と一緒に使用される。

30

【0018】

成分Cの鎖延長剤の、ポリオールに基づく使用量は、好ましくは5重量%~130重量%である。

【0019】

触媒が成分Dとして同時に使用されるならば、その好ましい使用量は、熱可塑性ポリウレタンに基づいて1ppm~1000ppmである。

【0020】

成分Eの従来の添加物の使用量は、熱可塑性ポリウレタン全体に基づいて、好ましくは0~50重量%であり、特に好ましくは0~40重量%である。

40

【0021】

使用される成分Aは少なくとも1つの脂肪族有機ジイソシアナートを含む。例が、エチレンジイソシアナート、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアナート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアナート、ドデカン-1, 12-ジイソシアナートおよびそれらの混合物である。これらの中で、特に好ましいものが、成分Aとして、ヘキサメチレンジイソシアナート、または、少なくとも80重量%のヘキサメチレンジイソシアナートと、20重量%に至るまでのさらなる脂肪族有機ジイソシアナートとから構成される混合物である。

【0022】

脂肪族ジイソシアナートの用語にはまた、脂環族ジイソシアナートが含まれ、例えば、

50

イソホロンジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアナート、同様にまた、それらの異性体混合物、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシル-2, 4'-ジイソシアナートおよびジシクロヘキシル-2, 2'-ジイソシアナート、ならびに、対応する異性体混合物などが含まれる。

【0023】

T P Uから製造され得る成形物に置かれる要求の関数として、25重量%に至るまでのヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)を1つまたは複数の他の脂肪族ジイソシアナートによって置き換えることができ、例えば、イソホロンジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアナートおよびそれらの異性体混合物、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシル-2, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシル-2, 2'-ジイソシアナートおよびそれらの異性体混合物などによって置き換えることができる。

10

【0024】

耐光堅牢度に置かれる要求があまり厳しくない用途では、20重量%に至るまでの脂肪族ジイソシアナートはまた、芳香族ジイソシアナートによって置き換えることができ、例えば、トリレン-2, 4-ジイソシアナート、トリレン-2, 6-ジイソシアナート、あるいは、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイソシアナートまたはジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアナートなどによって置き換えることができる。

20

【0025】

使用される成分Bは好ましくは、ポリオールを含み、特にポリエステルジオールを含む。

【0026】

使用される成分Bは、例として、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカルボナートジオール、または、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールから構成される混合物、または、ポリエーテルポリオールおよびポリカルボナートジオールから構成される混合物、または、ポリエステルポリオールおよびポリカルボナートジオールから構成される混合物を含むことができる。この場合における成分Bの重量平均分子量は好ましくは600 g/mol~5000 g/molであり、特に好ましくは700 g/mol~4200 g/molである。これらの物質は好ましくは、線状のヒドロキシル末端ポリオールであり、ただし、線状のヒドロキシル末端ポリオールは、製造プロセス(製造方法)の結果としての少量の非線状化合物を含むことができる。

30

【0027】

好適なポリエステルジオールは、例として、2個~12個の炭素原子、好ましくは4個~6個の炭素原子を有するジカルボン酸と、多価アルコールとから調製することができる。使用することができるジカルボン酸の例には、脂肪族ジカルボン酸、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸など、ならびに、芳香族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸などがある。ジカルボン酸は個々に使用することができ、または、混合物の形態で、例えば、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸の混合物の形態で使用することができる。ポリエステルジオールの調製のために、適するならば、ジカルボン酸の代わりに、対応するジカルボン酸誘導体、例えば、1個~4個の炭素原子をアルコール基に有するカルボン酸ジエステル、カルボン酸無水物、または、カルボニルクロリドなどを使用することが有利であり得る。多価アルコールの例には、2個~10個の炭素原子、好ましくは2個~6個の炭素原子を有するグリコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール

40

50

およびジプロピレングリコールなどがある。所望される特性の関数として、多価アルコールは単独で使うことができ、または、適するならば、相互の混合物で使うことができる。他の好適な化合物が、炭酸と、述べられたジオール、特に、4個～6個の炭素原子を有するジオール、例えば、1, 4-ブタンジオールまたは1, 6-ヘキサジオールとのエステル、ヒドロキシカルボン酸、例えば、ヒドロキシカプロン酸などの縮合物、および、ラクトンの重合生成物、例えば、適するならば、置換されたカプロラクトンの重合生成物である。その使用が好ましいポリエステルジオールには、エタンジオールポリアジパート、1, 4-ブタンジオールポリアジパート、エタンジオール1, 4-ブタンジオールポリアジパート、1, 6-ヘキサジオールネオペンチルグリコールポリアジパート、1, 6-ヘキサジオール1, 4-ブタンジオールポリアジパートおよびポリカプロラク
10
トンがある。ポリエステルジオールは、600～5000の平均分子量、好ましくは、700～4200の平均分子量を有し、個々に使うことができ、または、相互の混合物の形態で使うことができる。

【0028】

好適なポリエーテルジオールは、2個～4個の炭素原子をアルキレン基に有する1つまたは複数のアルキレンオキシドを、2つの活性水素原子を含有する出発剤分子と反応させることによって調製することができる。アルキレンオキシドの挙げる例には、エチレンオキシド、プロピレン-1, 2-オキシド、エピクロルヒドリン、ならびに、ブチレン-1, 2-オキシドおよびブチレン-2, 3-オキシドがある。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ならびに、プロピレン-1, 2-オキシドおよびエチレンオキシ
20
ドから構成される混合物を使うことが好ましい。アルキレンオキシドは、個々に、または、交互に連続して、または、混合物の形態で使うことができる。使うことができる開示剤分子の例には、水、アミノアルコール、例えば、N-アルキルジエタノールアミン、例えば、N-メチルジエタノールアミンなど、および、ジオール、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 6-ヘキサジオールなどがある。

【0029】

適するならば、開始剤分子の混合物を使うこともまた可能である。他の好適なポリエーテルジオールが、テトラヒドロフランの重合生成物で、ヒドロキシ基を含むものである。二官能性ポリエーテルに基づいて0～30重量%の割合の三官能性ポリエーテルを
30
使うこともまた可能であり、しかしながら、この場合、その量は、最大でも、熱可塑的に加工可能な製造物をもたらす量である。これらの実質的に線状のポリエーテルジオールは分子量が600～5000であり、好ましくは700～4200である。それらは個々に使うことができ、または、そうでなければ、相互の混合物の形態で使うことができる。

【0030】

特に好ましいものが、テトラヒドロフランの重合生成物で、ヒドロキシ基を含むものであり、また、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドに基づくポリエーテルジオールである。これらの好ましいポリエーテルジオールがたとえ、ポリオール混合物、特に、鎖延長剤としての1, 6-ヘキサジオールとのポリオール混合物で何らかの程度
40
に使用されるだけであっても、その結果は、表面における沈着物の形成を促進老化試験の後（例えば、60℃～95℃での貯蔵の後）においてほんの少しも示さないTPUである。

【0031】

ジイソシアナートA対反応性化合物Bの当量比率が好ましくは1.5:1.0～10.0:1.0である。NCOインデックスが好ましくは95～105である（これは、イソシアナート基の当量比と、成分Bおよび鎖延長剤のポリオールに由来するヒドロキシ基の総数の当量比との商を取り、この数字を100倍することによって計算される）。

【0032】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、成分Dとしての少なくとも1つの触媒の存在下にお
50

いて調製することができる。

【0033】

好適な触媒が、従来のであり、かつ、先行技術から知られている第三級アミンであり、この場合、例には、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、2-(ジメチルアミノエトキシ)エタノール、ジアザビシクロ-[2.2.2]オクタンおよび同様な化合物があり、同様にまた、好適な触媒が特に有機金属化合物であり、例えば、チタン酸エステル、鉄化合物、スズ化合物、例えば、酢酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、ラウリン酸第一スズ、または、脂肪族カルボン酸のジアルキルスズ塩、例えば、ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズジラウラートまたは同様な化合物などである。好ましい触媒が有機金属化合物であり、特に、チタン酸エステル、鉄化合物またはスズ化合物である。ジブチルスズジラウラートが非常に特に好ましい。

10

【0034】

そのうえ、従来の添加物を成分Eとして使用することができる。好適なUV安定剤が、例として、R. Gaechter、H. Mueller (編者)、Taschenbuch der Kunststoff-Additive [Plastics Additives Handbook] (第3版、Hanser Verlag、Munich、1989年、Chapter、「Polyurethane」[Polyurethanes])に記載される。使用される好ましいUV安定剤は、例えば、2:1~1:2の重量比でのヒンダートアミン安定剤(HALS)およびヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系化合物の混合物を含む。

20

【0035】

TPU成分、UV安定剤、および、適するならば、触媒と一緒に、補助物および添加物を加えることもまた可能である。例として、滑剤、例えば、脂肪酸エステル、これらの金属石けん、脂肪酸アミドおよびシリコン化合物など、粘着防止剤、阻害剤、加水分解、熱および変色を阻止するための安定剤、難燃剤、色素、顔料、ならびに、無機および有機充填剤および強化剤を挙げることができ、この場合、これらは先行技術によって調製することができ、これらはまた、下塗剤(size)により処理されている可能性がある。言及される補助物および添加物に関するさらなる詳細が、技術文献において、例えば、J. H. Saunders、K. C. Frisch、「High Polymers」(第XVI巻、Polyurethane、第1部および第2部、Interscience Publishers、1962年または1964年)、R. Gaechter、H. Mueller (編)、Taschenbuch der Kunststoff-Additive [Plastics Additives Handbook] (第3版、Hanser Verlag、Munich、1989年)、または、独国特許出願公開第2901774号において見出すことができる。

30

【0036】

滑剤の好ましい添加量が、A)+B)+C)に基づいて0.1重量%~1.0重量%である。酸化防止剤の好ましい使用量が、A)およびB)およびC)に基づいて0.1重量%~0.7重量%である。

40

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明の1つの実施形態によれば、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、0.40を超える硬質相分率を有する。この場合、硬質相分率は下記の式によって定義される：

【0038】

【数1】

$$\text{硬質相} = \left\{ \sum_{x=1}^k \left[(m_{CEx} / M_{CEx}) * M_{iso} + m_{KVx} \right] \right\} / m_{tot}$$

50

【0039】

式中、

M_{CEx} : 鎖延長剤 x の分子量 (g/mol)

m_{CEx} : 鎖延長剤 x の質量 (g)

M_{iso} : 使用されるイソシアナートの分子量 (g/mol)

m_{tot} : 全出発物質の総質量 (g)

k : 鎖延長剤の数。

【0040】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、規定された成分 A、成分 B、成分 C、ならびに、適するならば、成分 D および成分 E を、混合とともに、相互に反応させることによって製造される。

10

【0041】

この場合の製造プロセスは連続的または回分的に行うことができる。

【0042】

連続式製造プロセスの場合、成分 B および成分 C を連続的に混合し、その後、成分 A のジイソシアナートと強く混合することが好ましい（ワンショットプロセス）。その後、反応を放出 (discharge) 容器、例えば、押出し機などにおいて完了させることができる。得られる製造物は、適するならば、ペレット化することができる。好適な製造プロセス（製造方法）については、欧州特許出願公開第 1 0 1 0 7 1 2 号（段落 [0031] ～段落 [0040]）を参照することができる。

20

【0043】

本発明の TPU は好ましくは、連続的に製造され、具体的には、この場合、ポリオールおよび鎖延長剤が、例えば、静的ミキサーによって連続的に混合され、この混合物が、例えば、静的ミキサーにおいて、ジイソシアナート、好ましくは HDI と混合され、反応させられる。

【0044】

添加物を配合による重合反応の後で加えることができ、または、そうでなければ、重合反応の期間中に加えることができる。例として、酸化防止剤および UV 安定剤を重合反応の期間中にポリオールに溶解することができる。しかしながら、押出し機が使用されるならば、例として、滑剤および安定剤をスクリュウの第 2 の部分において加えることもまた可能である。

30

【0045】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、射出成形プロセス、押出しプロセスまたは焼結プロセスによる成形物の製造のために、あるいは、成形物の被覆のために特に使用される。従って、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、例として、フィルムまたは射出成形物の製造のために使用することができる。そのような成形物は、自動車（内装品）分野において、あるいは、そうでなければ、機構工学分野、家具分野、スポーツ分野またはレジャー分野において特に好ましく使用される。この場合の成形物は好ましくは、自動車内装品分野におけるはめ込み物であり、例には、ダッシュボード、ドアクラッディングまたはハンドルカバーがある。

40

【0046】

本発明はまた、熱可塑性ポリウレタンから製造される成形物における沈着物の形成を阻害するための、熱可塑性ポリウレタンの製造における、主たる鎖延長剤 C1 としての 60 mol% ～ 85 mol% の 1, 6-ヘキサンジオールおよび補助的な鎖延長剤 C2 としての 15 mol% ～ 40 mol% の 1, 3-プロパンジオールを含むアルカンジオールから構成される混合物の使用を提供する。この場合のアルカンジオールは好ましくは、上記で定義される通りである。この場合の熱可塑性ポリウレタンは同様に、好ましくは、上記で記載されるように得ることができる。

【0047】

下記の実施例は本発明のさらなる例示を提供する。

50

【実施例】

【0048】

貯蔵試験の説明：

貯蔵試験1：100℃で20時間加熱された試験片が温度および湿度の標準的な条件（23℃、50%の相対湿度）のもとで貯蔵される。

【0049】

貯蔵試験2：加熱されていない試験片が温度および湿度の標準的な条件（23℃、50%の相対湿度）のもとで貯蔵される。

【0050】

貯蔵試験3：加熱された試験片がオープンにおいて80℃で貯蔵される。

10

【0051】

貯蔵試験4：加熱されていない試験片がオープンにおいて80℃で貯蔵される。

【0052】

貯蔵試験5：加熱された試験片が48℃および100%の相対湿度でオープンにおいて貯蔵される。

【0053】

貯蔵試験6：加熱されていない試験片が48℃および100%の相対湿度でオープンにおいて貯蔵される。

【0054】

（実施例1）

20

MFR

硬質相分率がHDIに基づいて0.60であり、かつ、その分子量が2000であるポリエステルジオールを含み、かつ、主たる鎖延長剤としての1,6-ヘキサンジオールおよび補助的な鎖延長剤としての1,3-プロパンジオールを含むTPU試験片を、手作業による鋳型プロセスにおいて使用される鎖延長剤の総モル量nに基づく主たる鎖延長剤（c1）の様々なモル割合を使用して調製し、加工して、射出成形シート（120×95×2mm）を得た。シートを様々な条件のもとで貯蔵した（貯蔵試験1～貯蔵試験6、様々な時間）。

【0055】

【表 1】

試験片		1 比較例	2 比較例	3	4	5 比較例	6 比較例
硬質セグメント		0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
ポリエステルオール (Mw 2000)		X	X	X	X	X	X
1,6-ヘキサンジオール	mol%	100	90	75	65	50	0
1,3-プロパンジオール	mol%	0	10	25	35	50	100
HDI		X	X	X	X	X	X
貯蔵試験 1	42 d	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし
貯蔵試験 2	42 d	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし
貯蔵試験 3	42 d	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物
貯蔵試験 4	42 d	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物
貯蔵試験 5	120h	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物	沈着物
貯蔵試験 6	120h	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物	沈着物
貯蔵試験 5	250h	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物	沈着物	沈着物
貯蔵試験 6	250h	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物	沈着物	沈着物
貯蔵試験 5	420h	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物	沈着物	沈着物
貯蔵試験 6	420h	沈着物	沈着物	沈着物 なし	沈着物	沈着物	沈着物

【0056】

本発明のTPU試験片3およびTPU試験片4は、鎖延長剤の量的割合が本発明の割合でない比較用組成物と比較されたとき、特に有利である。

【0057】

(実施例2)

硬質相分率がHDIに基づいて0.70であり、かつ、その分子量が2000であるポリエステルジオールを含み、かつ、主たる鎖延長剤としての1,6-ヘキサンジオールおよび補助的な鎖延長剤としての1,3-プロパンジオールを含むTPU試験片を、手作業による鋳型プロセスにおいて使用される鎖延長剤の総モル量nに基づく主たる鎖延長剤(c1)の様々なモル割合を使用して調製し、加工して、射出成形シート(120×95×2mm)を得た。シートを様々な条件のもとで貯蔵した(貯蔵試験1～貯蔵試験6、様々な時間)。

【0058】

10

20

30

40

【表 2】

試験片		7 比較例	8	9	10 比較例
硬質セグメント		0.70	0.70	0.70	0.70
ポリエステルオール (Mw 2000)		X	X	X	X
1,6-ヘキサジオール	mol%	100	75	65	100
1,3-プロパンジオール	mol%	0	25	35	0
HDI		X	X	X	X
貯蔵試験 1	42 d	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物 なし
貯蔵試験 2	43 d	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物
貯蔵試験 3	42 d	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物
貯蔵試験 4	42 d	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物
貯蔵試験 5	120h	沈着物	沈着物 なし	沈着物 なし	沈着物
貯蔵試験 6	120h	沈着物	沈着物 なし	沈着物	沈着物
貯蔵試験 5	250h	沈着物	沈着物 なし	沈着物	沈着物
貯蔵試験 6	250h	沈着物	沈着物	沈着物	沈着物
貯蔵試験 5	420h	沈着物	沈着物	沈着物	沈着物
貯蔵試験 6	420h	沈着物	沈着物	沈着物	沈着物

【0059】

本発明の試験片 8 および試験片 9 は、鎖延長剤の量的割合が本発明の割合でない比較用組成物と比較されたとき、特に有利である。

【0060】

(実施例 3)

硬質相分率が HDI に基づいて 0.80 であり、かつ、その分子量が 2000 であるポリエステルジオールを含み、かつ、主たる鎖延長剤としての 1,6-ヘキサジオールおよび補助的な鎖延長剤としての 1,3-プロパンジオールを含む TPU 試験片を、手作業による鋳型プロセスにおいて使用される鎖延長剤の総モル量 n に基づく主たる鎖延長剤 (c1) の様々なモル割合を使用して調製し、加工して、射出成形シート (120×95×2 mm) を得た。シートを様々な条件のもとで貯蔵した (貯蔵試験 1、貯蔵試験 3～貯蔵試験 6、様々な時間)。

【0061】

【表 3】

試験片		11 比較例	12
硬質セグメント		0.80	0.80
ポリエステルオール (Mw 2000)		X	X
1,6-ヘキサンジオール	mol%	100	75
1,3-プロパンジオール	mol%	0	25
HDI		X	X
貯蔵試験 1	42 d	沈着物 なし	沈着物 なし
貯蔵試験 3	42 d	沈着物	沈着物 なし
貯蔵試験 4	42 d	沈着物	沈着物 なし
貯蔵試験 5	120h	沈着物	沈着物 なし
貯蔵試験 6	120h	沈着物	沈着物

10

20

【0062】

本発明の試験片 1 2 は、鎖延長剤としてヘキサンジオールのみを含む比較用組成物との比較において特に有利である。

フロントページの続き

- (72)発明者 フリーデリヒス, シュテファン
ドイツ、49088、オスナブリュック、ツム、シェーファーホーフ、60
- (72)発明者 クレヒ, リュディガー
ドイツ、49356、ディープホルツ、ギンスターシュトラッセ、1
- (72)発明者 ハックマン, カチャ
ドイツ、49393、ローネ、ヴィッケンヴェーク、3
- (72)発明者 ハンゼン, マルク
ドイツ、27249、メリングハウゼン、オーレンドルファー、シュトラッセ、51

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特表2009-525384 (JP, A)
特開2006-183050 (JP, A)
特開2006-063129 (JP, A)
特開2000-178437 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)