

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-183050
(P2006-183050A)

(43) 公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)

(51) Int.CI.

C08G 18/65 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

F 1

C08G 18/65
C08G 18/32

テーマコード(参考)

Z 4 J O 3 4
A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-368009 (P2005-368009)
 (22) 出願日 平成17年12月21日 (2005.12.21)
 (31) 優先権主張番号 102004062476.3
 (32) 優先日 平成16年12月24日 (2004.12.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504037346
 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
 Bay e r M a t e r i a l S c i e
 n c e A G
 ドイツ連邦共和国デーー51368レーフ
 エルクーゼン
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 葵
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】焼結可能な脂肪族熱可塑性ポリウレタンおよびその使用法

(57) 【要約】

【課題】わずかなしわのみしか示さずまたはしわ挙動を全く示さず、同時に、わずかに曇るかまたは全く曇らず、良好な耐熱性、好ましい触質性および良好な技術的作業性を有する、焼結可能な熱可塑性ポリウレタン成形組成物(TPU)を提供する。

【解決手段】(a) 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、および任意の(環状)脂肪族ジイソシアネートまたは(環状)脂肪族ジイソシアネートの混合物(1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを除く)0モル%~25モル%からなるイソシアネート成分を、(b)特定の連鎖延長剤並びに(c)特定のツェレビチノフ活性水素原子含有成分と、可塑剤、光安定剤の存在下で反応させて得た、焼結可能な耐光性脂肪族熱可塑性ポリウレタン。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

焼結可能な耐光性脂肪族熱可塑性ポリウレタンであって、

(a)

(a1) 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート 75モル%～100モル%、および

(a2) (環状)脂肪族ジイソシアネートまたは(環状)脂肪族ジイソシアネートの混合物(ただし、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを除く)0モル%～25モル%

(ここで、(a1)および(a2)の合計は(a)100モル%となる)

からなるイソシアネート成分を、

(b)

(b1) 1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、テレフタル酸ビス(エチレングリコール)、テレフタル酸ビス(1,4-ブタンジオール)、1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノンおよび1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ビスフェノールAからなる群から選択される連鎖延長剤75モル%～100モル%、および

(b2) 60～400の分子量を有する連鎖延長剤またはそれらの混合物0モル%～25モル%(ただし、連鎖延長剤(b2)は連鎖延長剤(b1)とは異なる)

(ここで、(b1)および(b2)の合計は(b)100モル%となる)

からなる連鎖延長成分

(ただし、(a2)および(b2)の割合の算術和は合計で2モル%～28モル%である)、

並びに

(c) 数平均分子量450g/mol～10,000g/molを有し、平均で、少なくとも1.8から多くとも3.0個のシェレビチノフ活性水素原子を有する、少なくとも1つの成分

(ここで、(a)のイソシアネート基対イソシアネートと反応性である(b)、(c)および場合により(h)の基の比は、0.9：1～1.1：1である)と、

(d) 热可塑性ポリウレタン100重量%に基づいて1重量%～30重量%の、数平均分子量200g/mol～10,000g/molを有する1つ以上の可塑剤、

(e) 場合により1つ以上の触媒、

(f) 热可塑性ポリウレタン100重量%に基づいて0.1重量%～10重量%の、1つ以上の光安定剤、

(g) 場合により、1つ以上の添加剤および/または助剤、および

(h) 場合により、1つ以上の連鎖停止剤

の存在下で反応させて得た反応生成物を含んでなる、脂肪族热可塑性ポリウレタン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良されたしわ挙動、低い曇り性、良好な耐熱性、好ましい触質性および良好な技術的作業性を有する、焼結可能な耐光性脂肪族熱可塑性ポリウレタン成形組成物、およびその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリウレタン(TPU)は、良好なエラストマー性および熱可塑的な加工性のために大きな技術的重要性を有する。TPUの製造、性質および用途の概要は、例えば、

10

20

30

40

50

Kunststoff Handbuch [G . Becker , D . Braun] , 第 7 卷 , Polyurethane、Munich , Vienn a , Carl Hanser Verlag、1983年の中で説明されている。

【 0 0 0 3 】

TPUは、一般的に、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオールまたはポリカーボネートジオールのような線形(直鎖)ポリオール(マクロジオール)と、有機ジイソシアネートおよび一般的に二官能価の短鎖アルコール類(連鎖延長剤)から合成される。これらは、連続または非連続に製造されてよい。最も周知の製造方法は、ベルト法(GB-A-1057 018)および押出法(DE-A-19 64 834)である。

【 0 0 0 4 】

熱可塑的に作業可能なポリウレタンエラストマーの合成は、段階的様式(すなわちプレポリマー計量法)または1工程で全ての成分を同時に反応させること(すなわちワンショット計量法)のいずれで行われてもよい。

【 0 0 0 5 】

DE-A-19 927 967、DE-A-19 825 228およびEP-A-0928 812において、TPUにおける可塑剤の使用が、パウダースラッシュ方法による、自動車の内装における焼結可能なTPU粉の用途に関して記載されている。

【 0 0 0 6 】

DE-A-10 050 495、DE-A-10 206 839およびEP-A-1 028 132において、特定の連鎖延長剤の混合物およびさまざまな連鎖延長剤に基づくTPUの物理的混合物が、パウダースラッシュ用途のために記載されている。

【 0 0 0 7 】

DE-A-19 940 014において、脂肪族ジイソシアネートの混合物に基づくTPUが、パウダースラッシュ用途のために記載されている。

【 0 0 0 8 】

いわゆるパウダースラッシュ方法において熱可塑性ポリウレタンからなる焼結可能な粉末が用いられる場合、TPUがHDIベースの脂肪族TPUであると、その高い結晶性に起因して、スラッシュされる表面にしわが現れるという問題がある。これらのしわを取り除くことはできず、それらの表面は高率で不良とされてしまう。

【特許文献1】GB-A-1 057 018

30

【特許文献2】DE-A-19 64 834

30

【特許文献3】DE-A-19 927 967

【特許文献4】DE-A-19 825 228

【特許文献5】EP-A-0 928 812

【特許文献6】DE-A-10 050 495

【特許文献7】DE-A-10 206 839

【特許文献8】EP-A-1 028 132

【特許文献9】DE-A-19 940 014

【非特許文献1】Kunststoff Handbuch [G . Becker , D . Braun] , 第 7 卷

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は従って、わずかなしわのみしか示さずまたはしわ挙動を全く示さず、同時に、わずかに曇るかまたは全く曇らず、良好な耐熱性、好ましい触質性および良好な技術的作業性を有する、焼結可能な熱可塑性ポリウレタン成形組成物(TPU)を製造することである。当該技術分野で記載される既知のTPUは、これらの要求を満足しない。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、特定の組成物を有するTPUを用いて達成することができる。

すなわち、本発明は、

焼結可能な耐光性脂肪族熱可塑性ポリウレタンであって、

50

(a)

(a 1) 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート 75 モル% ~ 100 モル%、および

(a 2) (環状) 脂肪族ジイソシアネートまたは (環状) 脂肪族ジイソシアネートの混合物 (ただし、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートを除く) 0 モル% ~ 25 モル%

(ここで、(a 1) および (a 2) の合計は (a) 100 モル% となる)

からなるイソシアネート成分を、

(b)

(b 1) 1 , 2 - エタンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 10 - デカンジオール、1 , 12 - ドデカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、テレフタル酸ビス (エチレングリコール) 、テレフタル酸ビス (1 , 4 - ブタンジオール) 、1 , 4 - ジ (- ヒドロキシエチル) ヒドロキノンおよび 1 , 4 - ジ (- ヒドロキシエチル) ビスフェノール A からなる群から選択される連鎖延長剤 75 モル% ~ 100 モル% 、および

(b 2) 60 ~ 400 の分子量を有する連鎖延長剤またはそれらの混合物 0 モル% ~ 25 モル% (ただし、連鎖延長剤 (b 2) は連鎖延長剤 (b 1) とは異なる)

(ここで、(b 1) および (b 2) の合計は (b) 100 モル% となる)

からなる連鎖延長成分

(ただし、(a 2) および (b 2) の割合の算術和は合計で 2 モル% ~ 28 モル% である) 、

並びに

(c) 数平均分子量 450 g / モル ~ 10,000 g / モルを有し、平均で、少なくとも 1.8 から多くとも 3.0 個のツェレビチノフ活性水素原子を有する、少なくとも 1 つの成分

(ここで、(a) のイソシアネート基対イソシアネートと反応性である (b) 、 (c) および場合により (h) の基の比は、0.9 : 1 ~ 1.1 : 1 である) と、

(d) 熱可塑性ポリウレタン 100 重量% に基づいて 1 重量% ~ 30 重量% の、数平均分子量 200 g / モル ~ 10,000 g / モルを有する 1 つ以上の可塑剤、

(e) 場合により 1 つ以上の触媒、

(f) 熱可塑性ポリウレタン 100 重量% に基づいて 0.1 重量% ~ 10 重量% の、 1 つ以上の光安定剤、

(g) 場合により、 1 つ以上の添加剤および / または助剤、および

(h) 場合により、 1 つ以上の連鎖停止剤

の存在下で反応させて得た反応生成物を含んでなる、脂肪族熱可塑性ポリウレタンを提供する。

【発明の効果】

【 0011 】

本発明の焼結可能な耐光性の TPU は、しわ挙動を全く示さないかわずかにしか示さず、全く曇らないかまたはわずかに曇り、良好な耐熱性、好ましい触質性および良好な技術的作業性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0012 】

本発明の成分 (a 1) は、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートである。

【 0013 】

本発明によれば、有機ジイソシアネート (a 2) として使用するのに好適な化合物としては、以下の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる：エチレンジイソシアネート、1 , 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1 , 12 - ドデカンジイソシアネート、脂環式ジイ

10

20

30

40

50

ソシアネート、例えば、イソホロンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1 - メチル - 2 , 4 - シクロヘキサンジイソシアネートおよび1 - メチル - 2 , 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、さらに対応する異性体混合物、4 , 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2 , 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよび2 , 2' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、さらに対応する異性体の混合物。成分(a2)が、1 , 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよび/またはジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを含むことが好ましい。上に定義されたジイソシアネートは、個々にまたは互いの混合物の形態のいずれかで好適に使用し得る。それらがまた、15モル%まで(イソシアネート成分(a)100モル%に基づく)のポリイソシアネートと共に使用されてもよい。添加されてもよいポリイソシアネートの最大量は、熱可塑的に作業可能な生成物を生じる量である。成分(a2)は1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートを除外する。

【0014】

本発明の連鎖延長剤(b1)として使用するのに適切な化合物としては、例えば、以下からなる群から選択されるジオールが挙げられる：1 , 2 - エタンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 10 - デカンジオール、1 , 12 - ドデカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、テレフタル酸ビス(エチレングリコール)、テレフタル酸ビス(1 , 4 - ブタンジオール)、1 , 4 - ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、および1 , 4 - ジ(-ヒドロキシエチル)ビスフェノールA。成分(b1)として使用するのに好適なジオールとしては、例えば、1 , 2 - エタンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 10 - デカンジオール、1 , 12 - ドデカンジオールが挙げられ、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールが好ましく使用される。しかし、(b1)として使用するのに好適なものは、例えば、2 ~ 4個の炭素原子を有するグリコールとテレフタル酸とのジエステル、例えば、テレフタル酸ビス(エチレングリコール)およびテレフタル酸ビス(1 , 4 - ブチレングリコール)、ヒドロキノンのヒドロキシアルキレンエーテル、例えば、1 , 4 - ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、およびエトキシリ化ビスフェノール、例えば、1 , 4 - ジ(-ヒドロキシエチル)ビスフェノールAである。

【0015】

連鎖延長剤(b2)として使用するのに好適な化合物は、60 ~ 400の分子量を有する。これらの化合物は、平均して、好ましくは1 . 8 ~ 3 . 0個のツェレビチノフ活性水素原子を有する。ツェレビチノフ活性水素原子を有する化合物は、アミノ基、チオール基および/またはカルボキシル基を含有する化合物、および2 ~ 3個の、好ましくは2個のヒドロキシル基を含有する化合物を含む。

【0016】

連鎖延長剤(b2)として使用される好適な化合物の例としては、連鎖延長剤(b1)について好適である先に定義した化合物に対応しても対応しなくてもよい1つ以上の化合物が挙げられるが、(b2)は、(b1)とは異なる。連鎖延長剤(b2)は、好ましくは、2 ~ 14個の炭素原子を含有する脂肪族ジオールからなる群から選択され、例えば、エタンジオール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、2 , 3 - 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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1 , 4 - シクロヘキサンジオール、1 , 4 - ジメタノールシクロヘキサンおよびネオペンチルグリコールである。しかし、連鎖延長剤(b2)として使用するのに好適なものは、テレフタル酸と2 ~ 4個の炭素原子を有するグリコールとのジエステル、例えば、テレフタル酸ビス(エチレングリコール)およびテレフタル酸ビス(1 , 4 - ブタンジオール)、ヒドロキノンのヒドロキシアルキレンエーテル、例えば、1 , 4 - ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、エトキシリ化ビスフェノール、例えば、1 , 4 - ジ(-ヒドロキシエチル)ビスフェノール

10

20

30

40

50

A、(環状)脂肪族ジアミン、例えば、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、N-メチルプロピレン-1,3-ジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、芳香族ジアミン、例えば、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-トルエンジアミンおよび3,5-ジエチル-2,6-トルエンジアミン、および第一級モノ-、ジ-、トリ-、またはテトラアルキル置換4,4'-ジアミノジフェニルメタンである。特に好みの態様において、連鎖延長剤(b2)は、エタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ジメタノールシクロヘキサン、1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ビスフェノールAおよびそれらの混合物からなる群から選択される。それに加えて、相対的に少量のトリオールも添加されてもよい。

10

【0017】

本発明の成分(c)として使用するのに好適な化合物には、平均で、少なくとも1.8から多くとも3.0個のツェレビチノフ活性水素原子を含み、数平均分子量Mn450~10,000を有する化合物が含まれる。このような化合物を製造する方式に起因して、これらはしばしば少量の非直鎖化合物を含有する。従って、これらはしばしば「実質的に直鎖のポリオール」と記載することができる。成分(c)として好みの化合物としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールまたはこれらの混合物が挙げられる。

20

【0018】

加えて、成分(c)として好適な化合物としては、アミノ基、チオール基および/またはカルボキシル基を有する化合物、および、好みの場合は2~3、より好みの場合は2個のヒドロキシル基を有する化合物が挙げられる。ヒドロキシル基を有する化合物が好みで、特に数平均分子量Mn450~6000、さらに数平均分子量Mn600~4500を有するものが好みである。このような化合物としては、例えば、ヒドロキシル基を有するポリエステル、ポリエーテルおよびポリカーボネートが挙げられ、ポリエステルアミドが特に好みである。

【0019】

好適なポリエーテルジオールとしては、アルキレン基に2~4個の炭素原子を含有する1つ以上のアルキレンオキシドと、結合形態で2個の活性な水素を含有する好適な出発物質とを反応させることによって調製され得るもののが挙げられる。好適なアルキレンオキシドとして、例えば、以下の化合物を例示できる：

30

エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,2-ブチレンオキシドおよび2,3-ブチレンオキシド。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、および1,2-プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物が好みである。アルキレンオキシドは、個々に、または連続して、または混合物の形態で使われてもよい。適切な出発分子としては、例えば、以下の化合物が挙げられる：水、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）などのアミノアルコール、エチレングリコールなどのジオール、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-ヘキサンジオール。場合により、好適な出発分子の混合物を使用してもよい。さらに、適切なポリエーテルポリオールは、テトラヒドロフランのヒドロキシル基含有重合生成物である。二官能ポリエーテル100重量%に基づいて、0重量%~30重量%の割合の三官能ポリエーテルを使用してもよい。使用されてもよいこれらの三官能ポリエーテルの最大量は、熱可塑的に作業可能な生成物を生じる量である。実質的に線形のポリエーテルジオールは、好みの場合は、数平均分子量Mn450~6000を有する。これらは、個々に、または連続して、または混合物の形態の両方で好適である。

40

【0020】

好適なポリエステルジオールとしては、例えば、2~12個の炭素原子、好みの場合は4~6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されるものが挙げられる。好適なジカルボン酸として、例えば、以下の化合物を挙げることができる：コハ

50

ク酸、グルタル酸、アジピン酸、コルク酸、アゼライン酸およびセバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、またはフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸。ジカルボン酸は、個々に、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されてもよい。

【0021】

ポリエステルジオールを調製する目的のために、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、アルコール基中に1～4個の炭素原子を有するカルボン酸ジエステル、カルボン酸無水物、またはカルボン酸塩化物を使用することが適切な状況では有利である場合がある。ポリエステルジオールを調製するための好適な多価アルコールの例としては、2～10個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するグリコールが挙げられる。いくつかの例としては、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-プロパンジオールまたはジプロピレングリコールが挙げられる。所望の特性に応じて、多価アルコールは、個々に、または混合物の形態のいずれかで使用されてもよい。さらに好適なものは、上述のジオール、特に4～6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-ヘキサンジオールとカルボン酸とのエステル、-ヒドロキシカプロン酸などの-ヒドロキシカルボン酸の縮合生成物、または例えば場合により置換された-カプロラクトンなどのラクトンの重合生成物である。本発明で使用されるポリエステルジオールが、エタンジオールポリアジペート、1,4-ブタンジオールポリアジペート、エタンジオール-1,4-ブタンジオールポリアジペート、1,6-ヘキサンジオールネオペンチルグリコールポリアジペート、1,6-ヘキサンジオール-1,4-ブタンジオールポリアジペートおよびポリカプロラクトンであることが好ましい。ポリエステルジオールは、数平均分子量Mn 450～10,000を有し、それぞれ個々にまたは混合物の形態のいずれかで本発明において好適である。

【0022】

イソシアネートと反応する一官能化合物はさらに、本発明のTPUにおいてTPU100重量%に基づいて2重量%までの割合で使用されてもよい。これらの一官能化合物は、典型的には連鎖停止剤と称される（すなわち、本発明の成分(h)）。好適な一官能化合物としては、例えば、ブチルアミンおよびジブチルアミンモノなどのアミン、オクチルアミン、ステアリルアミン、N-メチルステアリルアミン、ピロリジン、ピベリジンまたはシクロヘキシルアミンが挙げられる。例えば、ブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、種々のアミルアルコール、シクロヘキサノールおよびエチレングリコールモノメチルエーテルなどのモノアルコールもまた、適切である。

【0023】

成分(d)（すなわち可塑剤）として使用される好適な化合物としては、例えば、M.Szycher in M.Szycher's Handbook of Polyurethanes, 1999年, CRC Press, p8-28～8-30に記載されるような化合物が挙げられる。このような化合物としては、ホスフェート、カルボン酸エステル（例えば、フタレート、アジペート、セバケート）、シリコーンおよびアルキルスルホン酸エステルが挙げられる。低分子量を有する可塑剤が曇りに関与するという事実に起因して、可塑剤の数平均分子量Mnは、200g/molを超える。

【0024】

ツェレビチノフ活性水素を含有する化合物の相対量は、好ましくは、イソシアネート基の合計対ツェレビチノフ活性水素原子の合計が0.9:1～1.1:1の範囲であるように選択される。

【0025】

本発明による熱可塑性ポリウレタンは、場合により、助剤および添加剤、すなわち成分(g)を、TPU100重量%に基づいて好ましくは10重量%まで含有してもよく、ここで、これらは常套の助剤および添加剤である。典型的な助剤および添加剤は、潤滑剤お

10

20

30

40

50

および離型剤、例えば脂肪酸エステル、それらの金属セッケン、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルアミドおよびシリコーン化合物、粘着防止剤、禁止剤、加水分解安定化剤、熱安定剤および変色安定化剤、顔料、色素、無機フィラーおよび／または有機フィラー、静真菌性・静菌性物質、およびそれらの混合物である。

【0026】

助剤および添加剤についてのさらに詳細な説明は、専門書、例えば、J. H. Saunders and K.C. Frisch著のモノグラフ、High Polymers, 第XVI巻, Polyurethanes, Parts 1 and 2, Verlag Interscience Publishers 1962および1964; R. Gachter and H. Muller 著 the Taschenbuch fuer Kunststoff-Additive (Hanser Verlag Munich); DE-A 29 01 774(これらは本明細書中に参照して組み込まれる)に記載されている。10

【0027】

本発明において光安定剤(すなわち成分(f))として使用される好適な物質としては、既知のUV安定剤、酸化防止剤および／またはHALS成分が挙げられ、これらは全て好ましくは本発明で使用される。より詳細な説明は、例えば、Plastics Additives Handbook, 2001、第5版, Carl Hanser Verlag, Munichに記載されている。

【0028】

TPUに混合されてもよいさらなる物質としては、熱可塑性物質、例えば、ポリカーボネートおよびアクリロニトリル／ブタジエン／スチレンターポリマー、特に、ABSが挙げられる。他のエラストマー、例えばゴム、エチレン／酢酸ビニルコポリマー、スチレン／ブタジエンコポリマー、さらに他のTPUを含有することが有用である場合がある。20

【0029】

本発明において成分(e)として使用される適切な触媒としては、技術水準から知られている常套の第三級アミン、例えばトリエチルアミン、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)エチルアルコール、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンなどが挙げられ、特に、チタン酸エステルなどの有機金属化合物、鉄化合物、若しくはスズアセテート、スズジジオクテート、スズジジラウレート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テートまたはジブチルスズジラウレート等)などのスズ化合物、などが挙げられる。好ましい触媒は、有機金属化合物、特にチタン酸エステル、鉄化合物、スズ化合物、ジルコニウム化合物およびビスマス化合物である。本発明のTPU中の触媒の合計量は、TPU 100重量%に基づいて、好ましくは一般に、0重量%～5重量%、好ましくは0重量%～2重量%である。30

【0030】

助剤および添加剤の添加は、製造方法中および／またはさらなる配合中にTPUに混合されてよい。その後に焼結可能な成形組成物を得るために、TPUは、好ましくは、液体窒素の影響下で微粉碎される。焼結可能な生成物は、この場合には、好ましくは50μm～800μmの平均粒度分布を有する。

【0031】

本発明のTPUは、好ましくは、パウダースラッシュ法に使用される。

【0032】

本発明のTPUは、好ましくは、わずかに曇り、良好なしわ拳動を示す、耐熱性、耐光性の成形および表面を得るために使用される。40

【0033】

本発明およびその好ましい実施態様は以下のとおりである。

1. 焼結可能な耐光性脂肪族熱可塑性ポリウレタンであって、

(a)

(a1) 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート75モル%～100モル%、および

(a2)(環状)脂肪族ジイソシアネートまたは(環状)脂肪族ジイソシアネートの混合物(ただし、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを除く)0モル%～25モル50

%

(ここで、(a1)および(a2)の合計は(a)100モル%となる)

からなるイソシアネート成分を、

(b)

(b1) 1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、テレフタル酸ビス(エチレングリコール)、テレフタル酸ビス(1,4-ブタンジオール)、1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノンおよび1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ビスフェノールAからなる群から選択される連鎖延長剤75モル%~100モル%、および

(b2) 60~400の分子量を有する連鎖延長剤またはそれらの混合物0モル%~25モル%(ただし、連鎖延長剤(b2)は連鎖延長剤(b1)とは異なる)

(ここで、(b1)および(b2)の合計は(b)100モル%となる)

からなる連鎖延長成分

(ただし、(a2)および(b2)の割合の算術和は合計で2モル%~28モル%である)、

並びに

(c) 数平均分子量450g/mol~10,000g/molを有し、平均で、少なくとも1.8から多くとも3.0個のツェレビチノフ活性水素原子を有する、少なくとも1つの成分

(ここで、(a)のイソシアネート基対イソシアネートと反応性である(b)、(c)および場合により(h)の基の比は、0.9:1~1.1:1である)と、

(d) 熱可塑性ポリウレタン100重量%に基づいて1重量%~30重量%の、数平均分子量200g/mol~10,000g/molを有する1つ以上の可塑剤、

(e) 場合により1つ以上の触媒、

(f) 熱可塑性ポリウレタン100重量%に基づいて0.1重量%~10重量%の、1つ以上の光安定剤、

(g) 場合により、1つ以上の添加剤および/または助剤、および

(h) 場合により、1つ以上の連鎖停止剤

の存在下で反応させて得た反応生成物を含んでなる、脂肪族熱可塑性ポリウレタン。

2.(a1)が1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含み、(a2)がイソホロジイソシアネートを含む、前記第1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

3.(a1)が90~100モル%の量で存在し、(a2)が0~10モル%の量で存在する、前記第2項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

4.(b1)が1,6-ヘキサンジオールを含み、(b2)が1,4-ブタンジオールを含む、前記第1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

5.(b1)が90~100モル%の量で存在し、(b2)が0~10モル%の量で存在する、前記第4項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

6.(c)がポリエステルジオール、ポリエーテルジオールまたはそれらの混合物を含む、前記第1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【0034】

以下の実施例により、本発明の方法の詳細を説明する。先の説明に記載された本発明は、これらの実施例によってその精神または範囲のいずれをも限定されない。当業者は、以下の手順の条件の既知の改変を行うことができるることを容易に理解する。他の記載がない限り、全ての温度は摂氏(°)であり、全てのパーセントは重量%である。

【実施例】

【0035】

実施例において、以下の成分を使用した：

10

20

30

40

50

PE 225B：分子量Mn = 2250 g / モルを有するポリエステルジオール（Bayer MaterialScience AGから市販）；

Acclaim 2220N：分子量Mn = 2250 g / モルを有し、C₃ およびC₂ アルキレン単位の混合物を含有するポリエーテルジオール（Bayer MaterialScience AGから市販）；

HDI : 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート；

IPDI : イソホロンジイソシアネート；

HDO : 1, 6-ヘキサンジオール；

BDO : 1, 4-ブタンジオール；

可塑剤A：ビスフェノールAジフェニルホスフェート（Great Lakes Corp. からReofos BAPPとして市販；分子量：>693）；

可塑剤B：フタル酸ジメチル（分子量194）；

Irganox 1010：抗酸化剤（Ciba Speciality Chemicals GmbHから市販）；

Tinuvin 622：HALS安定化剤（Ciba Speciality Chemicals GmbHから市販）；

Tinuvin 234：ベンゾトリアゾール系光安定剤（Ciba Speciality Chemicals GmbHから市販）；

EBS：エチレン-ビス-ステアリルアミド

Elftex 435：カーボンブラック（Cabot Corp. から市販）

DBTL：ジブチルスズジラウレート、触媒

【0036】

TPU製造の一般的な記載：

PE225B 368 g、Acclaim 2220N 160 g、HDO x g およびBDO y g および0.5重量%のIrganox 1010（TPU100重量%に基づく）を含む可塑剤 z g、および約60 ppmのDBTL（ポリオール（c）100重量%に基づく）の混合物を130℃に加熱し、ブレード攪拌機を用いて毎分500回転（rpm）の速度で攪拌し、その後、HDI o g およびIPDI p g を添加した。その後、粘度が最大に上昇するまで攪拌し、得られたTPUを取り出した。最後に、この物質を80℃で30分間、熱的後処理に付して、その後粉碎した。正確な組成（すなわち、変数x、y、z、o およびp に関するデータ）を表1に記載する。

【0037】

10

20

【表1】

表1 組成

| 実施例 | 実施例の種類 | x HDI [g] | y BDO [g] | z 可塑剤 [g] | o HDI [g] | p IPDI [g] |
|-----|--------|---------------|---------------|----------------------|----------------|---------------|
| 1 | 比較 | 68 | 0 | 0 | 134 | 0 |
| 2 | 比較 | 68 | 0 | 313 可塑剤 A (30重量%) | 134 | 0 |
| 3 | 比較 | 68 | 0 | 313 可塑剤 B (30重量%) | 134 | 0 |
| 4 | 比較 | 58 (90モル%) | 8 (10モル%) | 0 | 135 | 0 |
| 5 | 比較 | 48 (80モル%) | 16 (20モル%) | 0 | 133 | 0 |
| 6 | 比較 | 68 | 0 | 0 | 121 (90モル%) | 18 (10モル%) |
| 7 | 比較 | 68 | 0 | 0 | 107 (80モル%) | 35 (20モル%) |
| 8 | 比較 | 68 | 0 | 0 | 94 (70モル%) | 53 (30モル%) |
| 9 | 本発明 | 58 (90モル%) | 8 (10モル%) | 83 可塑剤 A (10重量%) | 135 | 0 |
| 10 | 本発明 | 68 | 0 | 82 可塑剤 A (10重量%) | 121 (90モル%) | 18 (10モル%) |
| 11 | 本発明 | 58 (90モル%) | 8 (10モル%) | 23 可塑剤 A (3重量%) | 135 | 0 |
| 12 | 本発明 | 58 (90モル%) | 8 (10モル%) | 81 可塑剤 A (10重量%) | 128 (95モル%) | 9 (5モル%) |

【0038】

上の一般的な記載に従って製造したTPU顆粒に、Tinuvin 234、Tinuvin 622およびEBS(TPU100重量%に基づいて各々0.5重量%)およびElftex 435(すなわちカーボンブラック)(TPU100重量%に基づいて2重量%)を添加し、タイプDSE25, 4Z, 360Nm 押出機で押し出した。押出機は、

1. コンベヤーエレメントを備えた冷供給ゾーン；
2. 第1の混練ゾーンを備えた第1の加熱ゾーン(165)；
3. コンベヤーエレメントおよび第2の混練ゾーンを備えた第2の加熱ゾーン(175)；
4. 混練ゾーン、コンベヤーエレメントおよび真空脱気器を備えた第3の加熱ゾーン(180)；

5. クロスヘッドダイ(185)およびノズル(180)

の構造を有しており、220 rpmで10 kg/hのコンベヤーキャパシティを有していた。押し出された混合物は、次いで、ストランドペレタイザーを用いて顆粒化した。

【0039】

製造した配合顆粒の粉碎は、Netzsch-Condux 製ミル(タイプCUM100)を用いて、21000 rpmの粉碎頻度で行った。顆粒は液体窒素雰囲気下で冷却し、ミルに均一に供給した。続いて、仕上げた粉末を乾燥キャビネットで乾燥した(90で2時間)。平均粒度分布は50 μm ~ 500 μmの範囲であった。

【0040】

次いで、乾燥粉末を、傾斜パウダーボックスに充填した。240に予熱した粗面化し

10

20

40

50

た (grained) ニッケル製金属プレートをパウダー ボックスにクランプで取りつけ、粉末がホットプレート上に均一に焼結固定されるように、数回傾けた。その後、焼結されたTPUを有する粗面化プレートを、240°で1分間、オープンでアニーリングした。その後、プレートを冷却し、粗面化されたTPU表面は離型できた。

【0041】

熱安定性の決定：

熱安定性は、スラッシュ加工された表面を120°（許容誤差±2°）の循環空気乾燥キャビネットにつるし、500時間貯蔵することによって評価した。貯蔵後、この材料は、粗面化された側で溶融／光沢を示すか否かを決定することによってチェックした。

【0042】

技術的な作業性の決定：

押出および粉碎の間、技術的作業性に注意を払った。この意味で、例えば、再押出中の押出機におけるTPUの供給拳動、または粉碎拳動を、特によく観察した。粉碎において生じるなんらかの問題は、主に、例えば、ミルの詰まり、粉末の過剰に粗い部分、またはミルにおける材料の初期の融解などであった。

【0043】

しわ拳動の決定：

完成したTPU表面のしわ拳動は、スラッシュ加工された表面を用いて定性的評価によって決定した。

【0044】

しわ拳動は、表面を折りたたんだ後、表面中に得られたよれの定性評価によって評価した。

曇り拳動の決定：

曇りの決定のために、DIN 75201(120°16時間)に従って凝縮量を決定した。

【0045】

これらの評価結果を、表2に記載する。

【表2】

表2 結果

| 実施例 | 実施例の種類 | 高温貯蔵 | 技術的作業性 | 曇り(凝縮量：単位mg) | 折りしわ拳動 |
|-----|--------|------|--------|--------------|--------|
| 1 | 比較 | 溶融せず | 良 | 3.0 | 不可 |
| 2 | 比較 | 溶融せず | 不可 | 4.4 | 良 |
| 3 | 比較 | 溶融せず | 不可 | 32 | 良 |
| 4 | 比較 | 溶融せず | 良 | 3.7 | 不可 |
| 5 | 比較 | 溶融せず | 良 | 3.4 | 不可 |
| 6 | 比較 | 溶融せず | 良 | 2.9 | 不可 |
| 7 | 比較 | 溶融せず | 良 | 2.6 | 不可 |
| 8 | 比較 | 溶融 | 不可 | 3.6 | 良 |
| 9 | 本発明 | 溶融せず | 良 | 4.0 | 良 |
| 10 | 本発明 | 溶融せず | 良 | 2.3 | 良 |
| 11 | 本発明 | 溶融せず | 良 | 2.0 | 良 |
| 12 | 本発明 | 溶融せず | 良 | 2.7 | 良 |

【0046】

比較例1において、従来技術に従ったTPU処方を検討した。しわ拳動は不十分である。

【0047】

10

20

30

40

50

比較例 2 および 3 において、従来技術による可塑剤を使用した。しわ挙動は十分であるが、比較例 3 で曇り値は非常に高かった。低温粉碎の間、ミルの詰まりおよび粉末の凝集、およびミル内での溶融に起因して、比較例 2 および 3 の両方についてかなりの技術的問題が存在した。

【 0 0 4 8 】

比較例 4 および 5 では、折りしわ挙動が劣っていた。

【 0 0 4 9 】

比較例 6 ~ 8 において、良好な折りしわ挙動は比較例 8 においてのみ得られた。しかし、比較例 8 で得た T P U は、高温貯蔵中に溶融し始め、その技術的作業性は不十分であった。比較例 6 および 7 は不十分な折りしわ挙動を示した。

10

【 0 0 5 0 】

実施例 9 ~ 12 (本発明の代表例) は、本発明によって必要とされる可塑剤、連鎖延長剤および / またはジイソシアネートの組み合わせによって、溶融挙動、技術的作業性、曇り、および最も重要なことに、しわ挙動に関して、全ての要求を満足する T P U を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘンリクス・ペーアリングス

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 6 9 9 ゾーリンゲン、レードルファー・シュトラーセ 6 6 番

(72)発明者 ヴォルフガング・カウフルト

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、ハーファーカンプ 8 番

F ターム(参考) 4J034 BA06 BA07 BA08 CA04 CA05 CA15 CA24 CB03 CB04 CB07
CC03 CC12 CC61 CC65 CC67 DA01 DB04 DB07 DC02 DC50
DF01 DF03 DG03 DG04 DG05 HA01 HA07 HC03 HC17 HC22
HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 JA01 JA12 KA01 KA02 KC17
MA02 MA12 MA14 MA16 QC04 QD06