

(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2005-15643

(P2005-15643A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 75/04	C08L 75/04	4J002
C08G 18/66	C08G 18/66	4J034
C08L 59/02	C08L 59/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-182579 (P2003-182579)	(71) 出願人	300052545 ディーアイシーバイエルポリマー株式会社 東京都千代田区外神田六丁目1番8号
(22) 出願日	平成15年6月26日 (2003.6.26)	(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
		(72) 発明者	松村 信彦 大阪府泉大津市二田町2丁目3-21-3 03
		(72) 発明者	林 伸治 大阪府高石市千代田2-3-6-512
		Fターム(参考)	4J002 CB002 CK021 FD050 FD070 GC00 4J034 BA08 CB03 CC03 DA01 DB03 DF01 DF16 DF20 DG06 HA01 HA07 HC03 HC12 HC64 HC67 HC71 QB14 QB15 RA03

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物及び成形物

(57) 【要約】

【課題】高硬度、高反発弾性、及びエラスチックな特性及び表面性に優れる成形物が得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】75A～85Aのショア硬度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂75～58重量%とポリオキシメチレン系樹脂25～42重量%とを含んでなる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物であり、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を成形してなる成形物のショア硬度が50D～65Dであり、反発弾性が55%以上であり、かつ伸度が500%以上である熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物及び成形物に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

75A～85Aのショア硬度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂75～58重量%とポリオキシメチレン系樹脂25～42重量%とを含んでなる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物であって、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を成形してなる成形物のショア硬度が50D～65Dであり、反発弾性が55%以上であり、かつ伸度が500%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記成形物が25～35重量%の結晶相を有し、かつ60～70重量%の非晶相を有する、請求項1記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記75A～85Aのショア硬度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂が

(i)ジフェニルメタンジイソシアネート及び/又はヘキサメチレンジイソシアネートと
(ii)数平均分子量が1000～4000の範囲内のポリテトラメチレンエーテルグリコールと

(iii)炭素原子数が2～6の脂肪族直鎖ジオールよりなるジオール系鎖伸長剤とを反応させて得られる請求項1又は2記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を成形してなる成形物。

20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、特定の熱可塑性ポリウレタン樹脂と特定のポリオキシメチレン系樹脂とを含む熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に関する。本発明の成形物は高硬度かつ高反発弾性を有すると共に、エラスチックな特性及び表面性に優れるので、スキーブーツ等の各種スポーツ用品、パッキン、モール等の用途に有用である。

【0002】**【従来の技術】**

従来より熱可塑性ポリウレタン樹脂は、その耐磨耗性や機械強度に優れる等の多くの特徴を有するために成形用素材として多くの用途に使用されてきた。一般に熱可塑性ポリウレタン樹脂において高い反発弾性を得るためには硬度を低下させていくことが有効であることはよく知られている。

30

このため、側鎖を持たない直鎖脂肪族系ポリオール、直鎖脂肪族ジイソシアネート、直鎖脂肪族系鎖伸長剤を用い、かつその直鎖脂肪族系ポリオールと鎖伸長剤の平均分子量を一定範囲に限定することにより高硬度・高反発弾性を有する熱可塑性ポリウレタンエラストマーが提案されている(例えば特許文献1参照)。

しかし、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーの成形物は、硬度において不十分なものであった。

【0003】

また、熱可塑性ポリウレタン樹脂にポリカーボネート樹脂、もしくはABS樹脂をポリマーアロイする方法もあるが、この場合得られる成形物は硬度と反発弾性に優れるものの、その伸度が不十分であり、エラスチックな特性に不足が生じるものである。

40

【0004】**【特許文献 1】**

特開平10-110025号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、その成形物が高硬度、高反発弾性、及びエラスチックな特性及び表面性に優れる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物及び成形物を得ることにある。

50

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

そこで本発明者等は、上記実状に鑑みて、熱可塑性ポリウレタン樹脂が高硬度・高反発弾性かつエラスチックな特性を有するための高次構造について鋭意検討した結果、特定の熱可塑性ポリウレタン樹脂に特定のポリオキシメチレン系樹脂をポリマーアロイすることにより、目的とする高次構造を持たせることが可能であることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、75A～85Aのショア硬度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂75～58重量%とポリオキシメチレン系樹脂25～42重量%とを含んでなる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物であって、該熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を成形してなる成形物のショア硬度が50D～65Dであり、反発弾性が55%以上であり、かつ伸度が500%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、上記の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を成形してなる成形物を提供するものである。

10

【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

まず、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、75A～85Aのショア硬度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂75～58重量%とポリオキシメチレン系樹脂25～42重量%とを含んでなるものである。

20

本発明に使用する熱可塑性ポリウレタン樹脂（以下TPUという）は、ショア硬度が75A～85Aのものである。さらにショア硬度が75A～85Aであることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

ここでショア硬度Aとは、JIS K 7215（プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法）に規定するタイプAデュロメータで測定された数値を表すものである。

上記のTPUのショア硬度が85Aを越えると、ポリオキシメチレン系樹脂とポリマーアロイすることにより反発弾性55%以上とならず、本発明の高反発弾性を有する成形物を得ることが難しくなる。

【 0 0 1 0 】

本発明に使用するTPUは、ポリイソシアネート、ポリオール及び鎖伸長剤を反応させることにより得られるものであり、ポリオールとポリイソシアネートの反応によってできたソフトセグメントと鎖伸長剤とポリイソシアネートの反応によってできたハードセグメントとからなるブロックコポリマーである。

30

【 0 0 1 1 】

ポリイソシアネートとしては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち、ジフェニルメタンジイソシアネート及び/又はヘキサメチレンジイソシアネートが、熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐擦過傷性の点で好ましい。

40

【 0 0 1 2 】

ポリオールとしては、例えばポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール等が挙げられる。ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とジオールの重縮合反応により得られる。ポリエステルポリオールの製造に用いられるジオールは具体的には、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-ヘキサジオール等が挙げられ、これらの単独、あるいは併用したものである。また、本発明に用いられるジカルボン酸はアジピン酸、セバシン酸等が挙げられ、これらの単独、あるいは併用したものである。

【 0 0 1 3 】

50

これらのポリオールのうち、熱可塑性ポリウレタン樹脂が高い反発弾性が得られるという点で、ポリテトラメチレンエーテルグリコールであることが好ましい。またかかるポリオールの数平均分子量は、1000～4000であるのが好ましく、数平均分子量が2000～3000であるものが特に好ましい。

【0014】

また鎖伸長剤としては、例えばエタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の炭素原子数が2～6の脂肪族直鎖ジオール、1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等が挙げられる。ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、トリレンジアミン、モノエタノールアミン等のようなアミン類も一部併用して用いることができる。これらのうち、熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐擦過傷性の点で炭素原子数が2～6の脂肪族直鎖ジオールが好ましい。

10

【0015】

TPUは、上記の原料をワンショット法又はプレポリマー法により合成し、押出機でペレット化したものを用いる。合成及び/又はペレット化を行う際、加水分解防止剤、紫外線吸収剤などの耐光安定剤や酸化防止剤などの添加剤を加えてもよいのは言うまでもない。加水分解防止剤としては、例えば2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド等のカルボジイミド系加水分解防止剤等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、アジピン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)、ジベンジルマロン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)等のヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

20

また酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリトール テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

【0016】

TPUは、上記のとおり、ハードセグメントとソフトセグメントとからなるが、この2つのセグメントは互いに相溶せず、ミクロ相分離した状態で存在し、水素結合を主とする分子間凝集力により結晶相を形成するハードセグメントドメインと、ソフトセグメント主体の弱い分子間力(ファンデルワールス力)によって運動性の高いマトリックスからなる高次構造を形成している。ソフトセグメントはゴム弾性や柔軟性を付与する働きをする。またハードセグメントドメインはソフトセグメントの常温での組成変形を防止し、加熱により可塑化し、冷却すると再硬質化する(熱可塑性)とともに、その分子間凝集力の強さで加硫ゴムにおける架橋点及び補強剤としての作用をする(自己補強性)。

30

【0017】

TPUをパルスNMRで解析することにより、すなわち、その結晶相、界面相、非晶相、それぞれの相量を知ることができる。結晶相はハードセグメント、非晶相はソフトセグメント、界面相はハードセグメントとソフトセグメントの中間相に相当する。

【0018】

本発明に使用するTPUを、パルスNMRを用いて高次構造を解析したところ、高反発弾性かつエラスチックな特性を有するための構造は、非晶相が60重量%以上であり、界面相が20重量%以下の結晶相と非晶相が相分離した構造であることから、ソフトセグメントの量を維持し、ハードセグメントの量のみを増やせば、高硬度・高反発弾性かつエラスチックな特性を有するTPUが得られることができるという知見を得た。

40

【0019】

本発明は上記知見に基づくものであり、上記の結果から、ショア硬度が75A～85AのTPU75～58重量%と特定のPOM25～42重量%とをポリマーアロイするものである。

【0020】

50

本発明に使用するポリオキシメチレン系樹脂（以下POMという）は、ホルムアルデヒドの重合体であり、実質的にオキシメチレン単位構造を有する樹脂である。

かかるPOMとしては、例えば無水ホルムアルデヒドを重合したもの、ホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンを重合したもの、ホルムアルデヒド、又はトリオキサンとエチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキセパン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなど炭素数が2~8の環状エーテルから製造されるオキシアルキレン単位構造を0.1~20重量%含有するもの等が挙げられる。またオキシメチレン単位構造以外のブロック構造あるいは末端構造、グラフト構造等を有するものであってもよい。さらに架橋構造を有するものであってもよい。

10

【0021】

POMは、高粘度のものであることが好ましい。具体的にはメルトインデックス(MI)が200、5Kgの荷重下で2.5~20g/10min、好ましくは2.5~10g/10minの値を示すものである。

【0022】

高粘度のPOMを用いることにより、TPUとPOMとの粘度差が小さくなり、POMがTPUの中に分散するため、成形物が外観不良を起こすような問題が起こらない。

【0023】

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、TPUとPOMとを重量比で75~58/25~42の割合で混合してなるものであり、より優れた表面性が得られるという点からは、72~62/28~38であることが好ましい。TPUとPOMとの割合が上記の範囲であればTPUとPOMとの相溶性がよく、表面性に優れた成形物が得られる。

20

【0024】

TPUとPOMを重量比で58未満~40/42超~60の割合で混合すると、TPUとPOMの相溶性が悪くなり、表面性及び耐擦過傷性が著しく悪化する。また、伸度も大幅に低下し、エラスチックな特性を損なう。POMの配合量を更に増やすとエラスチックな特性を損ない、また、耐衝撃性が悪化するという欠点がある。

TPUとPOMを重量比で100~75超/0~25未満の割合で混合すると、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物はショア硬度Dが50を満たさない。

混合方法としては、例えばTPUのペレットとPOMのペレットを押出機で熔融混合する方法が挙げられる。

30

【0025】

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、その成形物のショア硬度が50D~65Dであり、反発弾性が55%以上であり、かつ伸度が500%以上であるものである。これらのうち、反発弾性が60%以上であり、伸度が600%以上のTPUであることが好ましい。

ショア硬度、反発弾性及び伸度がこれらの範囲にあれば、高硬度、高反発弾性、及びエラスチックな特性に優れた成形物になる。

本発明の成形物は、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を通常用いられる射出成形機等を用いて成形することにより容易に得ることが出来る。

40

【0026】

ここでいうショア硬度Dは、JIS K 7215（プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法）に規定するタイプDデュロメータで測定される数値を表すものである。

また反発弾性は、JIS K 7311に規定する試験装置で測定される数値を表すものである。

伸度は、JIS K 7311に規定する試験装置で測定される数値を表すものである。

【0027】

本発明の成形物は、さらに高硬度、高反発弾性であり、かつエラスチックな特性を持たせるという点で、結晶相が25~35重量%で非晶相の量が60~70重量%であることが好ましい。

50

かかる結晶相と非晶相の量は、パルスNMRによる相量測定による数値を表す。

【0028】

本発明の成形物は、高硬度・高反発弾性であり、かつエラスチックな特性を有するので、スキーブーツ等の各種スポーツ用品、パッキン、モール等の用途に有用である。

【0029】

【実施例】

次に本発明を実施例によって説明するが、これらに限定されるものではない。

実施例及び比較例中の熱可塑性ポリウレタンの測定方法及び評価基準は、以下のとおりである。以下「部」「%」は特に断りがない限り、重量部及び重量%を表すものとする。

ショア硬度・抗張力・伸度：後記実施例で得られた成形物をテストピースとして用い、JIS K 7311に準じて硬度、抗張力及び伸度を測定した。 10

反発弾性：後記実施例で得られた成形物をテストピースとして用い、JIS K 6301に準じて反発弾性を測定した。

非晶相、界面相、結晶相の相量；後記実施例で得られた成形物をテストピースとして用い、パルスNMRによりこれらの高次構造を解析して、非晶相、界面相、結晶相の各相量を測定した。

【0030】

比較例1

数平均分子量が2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール（三菱化学（株）製、以下PTMGという）350.2部、数平均分子量が1000のPTMG（三菱化学（株）製）347.6部、1,4-ブタンジオール（三菱化学（株）製、以下BGという）47.81部を混合した後、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、以下MDIという）268.8部を加えて高速攪拌混合してバットに流延し、160℃で1時間反応させた。この反応物を粉碎した後、押出機によりペレット化し、TPUを得た。以下このペレットTPUをTPU-1という。TPU-1のショア硬度は83Aであった。 20

【0031】

実施例1

TPU-1 100部に対し、テナック4010（POMホモポリマー、MI=10g/10min、旭化成（株）製）のペレット40部を押出機によりポリマーアロイし、ペレット化し、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。 30

【0032】

実施例2

TPU-1 100部に対し、テナック4010のペレット60部を押出機によりポリマーアロイし、ペレット化し、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。

【0033】

比較例2

TPU-1 100部に対し、テナック4010のペレット80部を押出機によりポリマーアロイし、ペレット化し、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。

【0034】

比較例3

TPU-1 100部に対し、レキサンSP1010（ポリカーボネート樹脂、日本ジーイープラスチック（株）製）のペレット80部を押出機によりポリマーアロイし、ペレット化し、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。

【0035】

比較例4

TPU-1 100部に対し、クララスチックSXD-220P（ABS樹脂、日本エイアンドエル（株）製）のペレット80部を押出機によりポリマーアロイし、ペレット化し、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。

【0036】

10

20

30

40

50

比較例 5

数平均分子量が 2000 の PTMG (三菱化学(株)製) 532.41 部、BG (三菱化学(株)製) 106.96 部を混合した後、MDI (日本ポリウレタン工業(株)製) 374.63 部を加えて高速攪拌混合してバットに流延し、160 で 1 時間反応させた。この反応物を粉砕した後、押出機によりペレット化し、TPU を得た。

実施例 1、2 及び比較例 1～5 において得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物ペレット及び熱可塑性ポリウレタン樹脂ペレットについて、硬度、抗張力、伸度及び反発弾性の評価結果を表 - 1 に示す。

【0037】

【表 1】

表 - 1

	硬度	抗張力 (Mpa)	伸度 (%)	反発弾性 (%)
実施例 1	52D	29	530	62
実施例 2	56D	30	510	61
比較例 1	83A	36	600	66
比較例 2	63D	24	290	56
比較例 3	55D	24	120	55
比較例 4	57D	22	190	56
比較例 5	44D	38	450	46

表 - 1 に示すように、実施例 1、2 の POM をアロイしたものは高硬度・高反発弾性を有するものであり、伸度も大きくエラスチックな特性に優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得ることができる。

【0038】

次に実施例 1 及び比較例 1、5 において得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物ペレット及び熱可塑性ポリウレタン樹脂ペレットについて、非晶相、界面相及び結晶相の測定結果を表 - 2 に示す。

【表 2】

表 - 2

	非晶相(%)	界面相(%)	結晶相(%)
実施例 1	62	7	31
比較例 1	65	21	14
比較例 5	32	34	34

表 - 2 に示すように、低硬度で高反発弾性の熱可塑性ポリウレタン樹脂 (比較例 1) に結晶相のみを増やし相分離を進めた実施例 1 の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は高硬度・高反発弾性でかつエラスチックな特性を示している。

【0039】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、高硬度・高反発弾性であり、かつエラスチックな特性を有する成形物を得ることができるので、スキーブーツ等の各種スポーツ用品、パッキン、モール等の用途に有用である。