

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年3月15日 (15.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/029382 A1(51) 国際特許分類:
C08G 18/65 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)
B29C 41/18 (2006.01)

有里子 (MINAMI, Yuriko) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310797

(74) 代理人: 愛智 宏 (AICHI, Hiroshi); 〒1010052 東京都千代田区神田小川町3丁目10番地19 西村ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2006年5月30日 (30.05.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-257900 2005年9月6日 (06.09.2005) JP
特願2005-311076
2005年10月26日 (26.10.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ポリウレタン工業株式会社 (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目1番23号 Tokyo (JP).

(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, 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 (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 政浩 (HAYASHI, Masahiro) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社内 Kanagawa (JP). 喜多 求 (KITA, Motomu) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社内 Kanagawa (JP). 手銭 英之 (TEZEN, Hideyuki) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社内 Kanagawa (JP). 南

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POWDERED THERMOPLASTIC POLYURETHANE UREA RESIN

(54) 発明の名称: 粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法

(57) Abstract: It is intended to provide a process for producing a powdered thermoplastic polyurethane urea resin comprising the steps of forming a prepolymer with an isocyanate group at an end by reacting a polymer polyol (a), an organic polyisocyanate (b), a monofunctional active hydrogen group-containing compound (c) and preferably further a bifunctional active hydrogen group-containing compound (d) at a specific ratio and forming a polyurethane urea resin by carrying out a chain extension reaction of the prepolymer with an isocyanate group at an end and water (e) in a non-aqueous dispersion solvent. According to this production process, the powdered thermoplastic polyurethane urea resin excellent in melt moldability can be obtained and the control of the molecular weight of the polyurethane urea resin is easy.

(57) 要約: 粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法であって、高分子ポリオール (a)、有機ポリイソシアネート (b)、一官能の活性水素基含有化合物 (c)、好ましくは更に二官能の活性水素基含有化合物 (d) を特定の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを形成し、このイソシアネート基末端プレポリマーと、水 (e) とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成する工程を含む熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法である。この製造方法によれば、熔融成形性に優れた粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を得ることができ、当該ポリウレタンウレア樹脂の分子量の制御も容易である。

WO 2007/029382 A1

明 細 書

粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、スラッシュ成形などに好適に用いられる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] スラッシュ成形法は、複雑な形状を有し、肉厚の均一な製品を効率的に成形できることから、自動車の内装材等の用途に広く利用されている。

最近、スラッシュ成形材料として、柔軟性に優れた粉末状の熱可塑性ポリウレタン樹脂が採用されている。

- [0003] 本出願人は、ブルーミングが発生しにくくて、折れジワを形成されにくい成形物を得ることのできるスラッシュ成形用の粉末ポリウレタン樹脂(ポリウレタンウレア樹脂)の製造方法として、非水系の分散媒中に分散されたイソシアネート基末端プレポリマーを水と反応させて鎖延長する工程を含む製造方法を提案している(特許文献1参照)。

また、特許文献1には、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部を低分子ポリオールなどと反応させた後、イソシアネート基の残部を水と反応させることも開示されている。

特許文献1:特開2004-161866号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかし、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造過程において、イソシアネートと水とが局所的に反応すること(イソシアネートと水との反応により生成されるウレア結合が、その強い水素結合力によって局在化し、局所的なウレア化反応が促進されることなど)により、過大な分子量を有する難溶融性物質(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」と略記する)において、超高分子量を有するとされる位置で流出が観測される難溶融性物質)が形成され、このような難溶融性物質を含む粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂は、溶融成形性にきわめて劣るものとなる

という問題がある。このため、熔融成形性の良好な熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の開発が望まれている。

[0005] さらに、スラッシュ成形などに用いる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂においては、比較的低い温度でも良好な熔融成形性を発現できること(熔融成形性の更なる向上)、得られる成形物の機械的特性の更なる向上が望まれている。

[0006] また、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部を低分子ポリオールなどと反応させた後、イソシアネート基の残部を水と反応させる方法では、イソシアネート基と活性水素基とのモル比制御により樹脂の分子量を制御すること(従来多用されている分子設計方法)が困難であるという問題がある。これは、反応時において水の一部が蒸発したり、副反応に供されたりして、所定量(イソシアネート基の残部と当量)の活性水素基を、イソシアネート基の残部と確実に反応させることができないからである。

[0007] 一方、熱可塑性樹脂の成形物において、経時によりブルーミング現象が発生することがある。ブルーミング現象は成形物の商品価値を著しく減殺するものであるため、成形物には、経時によるブルーミング現象を発生させないこと(耐ブルーミング性)が要求される。

[0008] 本発明の第1の目的は、機械的特性、耐摩耗性および耐折れ靱性などに優れた成形物を得ることができる粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂であって、分子量の制御が容易で、しかも熔融成形性に優れた粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を確実に製造することのできる方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、従来公知の方法で得られた樹脂では熔融不良などを発生させていたような低い温度で成形しても、得られる成形物に熔融不良などを発生させない、熔融成形性に特に優れた粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を確実に製造することのできる方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、低い温度で成形しても、機械的特性に優れた成形物を得ることができる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を確実に製造することのできる方法を提供することにある。

本発明の第4の目的は、耐ブルーミング性にも優れた成形物を得ることができる粉

末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を確実に製造することのできる方法を提供することにある。

本発明の第5の目的は、スラッシュ成形用の粉末材料として好適な熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を確実に製造することのできる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] [1]本発明(第1の発明)の製造方法は、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法であって、

高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、及び、活性水素基と炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー(I)と、

水(e)とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成する工程を含み、

反応に供される高分子ポリオール(a)の有する活性水素基のモル数をA、一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する活性水素基のモル数をx1、水(e)の有する活性水素基のモル数をx3とすると、下記式[1]～[2]に示す条件を満足することを特徴とする。

[0010] 式[1]: $0.3 \leq (x1 + x3) / A \leq 1.5$

式[2]: $5/95 \leq x1 / x3 \leq 35/65$

[0011] [2]第1の発明においては、下記の第1工程乃至第4工程を含み、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、活性水素基と炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させることが好ましい。

[0012] 第1工程:高分子ポリオール(a)を、非水系の分散媒に分散させて分散液を調製する工程。

第2工程:第1工程によって得られた分散液に有機ポリイソシアネート(b)を添加し、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製する工程。

第3工程:第2工程により、又は第3工程の前工程を経て得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と水(e)とを、非水系の分散媒中におい

て鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製する工程。

第4工程:第3工程により得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製する工程。

- [0013] [3]第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることが好ましい。
- [0014] [4]第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることが好ましい。
- [0015] [5]上記(4)において、比率 $[(x1+x3)/A]$ が0.3～1.2であり、比率 $(x1/x3)$ が5～20/95～80であることが好ましい。
- [0016] [6]上記(4)において、比率 $[(x1+x3)/A]$ が0.75～1.5であり、比率 $(x1/x3)$ が10～35/90～65であることが好ましい。
- [0017] [7]有機ポリイソシアネート(b)がヘキサメチレンジイソシアネートであることが好ましい。
- [0018] [8]一官能の活性水素基含有化合物(c)がジアルキルアミンであることが好ましい。
- [0019] [9]一官能の活性水素基含有化合物(c)がモノオールであることが好ましい。
- [0020] [10]スラッシュ成形用の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造することが好ましい。
- [0021] [11]本発明(第2の発明)の製造方法は、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法であって、
- 高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、活性水素基と炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)、及び数平均分子量が500未満の二官能の活性水素基含有化合物(d)を反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー(II)と、
- 水(e)とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成する工程を含み、

反応に供される高分子ポリオール(a)の有する活性水素基のモル数をA、一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する活性水素基のモル数をx1、二官能の活性水素基含有化合物(d)の有する活性水素基のモル数をx2、水(e)の有する活性水素基のモル数をx3とすると、下記式[1]～[3]に示す条件を満足することを特徴とする。

[0022] 式[1]: $0.3 \leq (x1 + x2 + x3) / A \leq 1.5$

式[2]: $5/95 \leq x1 / (x2 + x3) \leq 25/75$

式[3]: $3/97 \leq x2 / x3 \leq 67/33$

[0023] [12]第2の発明においては、下記の第1工程乃至第4工程を含み、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、活性水素基と炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させるとともに、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、数平均分子量が500未満の二官能の活性水素基含有化合物(d)を反応させることが好ましい。

[0024] 第1工程: 高分子ポリオール(a)を、非水系の分散媒に分散させて分散液を調製する工程。

第2工程: 第1工程によって得られた分散液に有機ポリイソシアネート(b)を添加し、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製する工程。

第3工程: 第2工程により、又は第3工程の前工程を経て得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(II)と水(e)とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製する工程。

第4工程: 第3工程により得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製する工程。

[0025] [13]また、第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製し、

第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に二官能の活性水素基含

有化合物(d)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることが好ましい。

[0026] [14]また、第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることが好ましい。

[0027] [15]また、第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製し、

第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることが好ましい。

[0028] [16]また、第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)及び二官能の活性水素基含有化合物(d)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることが好ましい。

[0029] [17]また、有機ポリイソシアネート(b)がヘキサメチレンジイソシアネートであることが好ましい。

[0030] [18]また、スラッシュ成形用の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造することが好ましい。

発明の効果

[0031] 第1の発明に係る製造方法によれば下記の効果が奏される。

(1)一官能の活性水素基含有化合物(c)を特定の割合で使用することにより、分子量の制御が容易になるとともに、過大な分子量(例えば、GPC分析においてMnが50万以上)の難溶融性物質の形成が抑制される。この結果、得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の溶融成形性が格段に向上する。

(2)イソシアネート基末端プレポリマー(I)と水(e)とを鎖延長反応させることにより、得られる樹脂中にウレア基が導入され、この結果、得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂による成形物に、優れた耐折れ皺性、機械的特性および耐摩耗性が発

現される。

(3) 一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する炭化水素基の炭素数が4~12であることにより、得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の分子量を確実に制御できるとともに、当該粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂による成形物は、耐ブルーミング性にも優れたものとなる。

[0032] 第2の発明に係る製造方法によれば下記の効果が奏される。

(1) 一官能の活性水素基含有化合物(c)を特定の割合で使用することにより、分子量の制御が容易になるとともに、過大な分子量(例えば、GPC分析においてMnが50万以上)の難溶融性物質の形成が抑制される。この結果、得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の溶融成形性が格段に向上する。

(2) 二官能の活性水素基含有化合物(d)を特定の割合で併用することにより、得られる樹脂に特に優れた溶融成形性を付与することができ、当該樹脂の成形可能温度の下限値を十分に低下させることができる。よって、本発明の製造方法により得られる樹脂を低い温度(従来公知の方法で得られた樹脂では溶融不良などを発生させていたような温度)で成形しても、得られる成形物に溶融不良などを発生させることはない。しかも、得られる成形物は、優れた機械的特性を有するものとなる。

(3) イソシアネート基末端プレポリマー(II)と水(e)とを鎖延長反応させることにより、得られる樹脂中には、ウレタン結合とともに、ウレア基が導入され、この結果、得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂による成形物に、優れた耐折れ皺性、機械的特性および耐摩耗性が発現される。

(4) 一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する炭化水素基の炭素数が4~12であることにより、得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の分子量を確実に制御できるとともに、当該粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂による成形物は、耐ブルーミング性にも優れたものとなる。

発明を実施するための最良の形態

[0033] <第1の発明>

第1の発明に係る製造方法は、高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)及び一官能の活性水素基含有化合物(c)を特定の割合で反応させて得られるイソシ

アネート基末端プレポリマー〔イソシアネート基末端プレポリマー(I)〕と、水(e)とを、非水系の分散媒中で鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成する工程を含む。

すなわち、第1の発明においては、高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)及び一官能の活性水素基含有化合物(c)を特定の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成し、非水系の分散媒中で、このイソシアネート基末端プレポリマー(I)を、水(e)により鎖延長させる。

[0034] なお、第1の発明において、「イソシアネート基末端プレポリマー」というときには、特にことわらない限り、水(e)との鎖延長反応がなされる前の段階における全てのプレポリマーをいい、具体的には、イソシアネート基末端プレポリマー(I)のほか、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させて得られるプレポリマーが含まれる。

[0035] イソシアネート基末端プレポリマー(I)を得るために使用する高分子ポリオール(a)の数平均分子量は500以上とされ、好ましくは1,000～5,000とされる。

高分子ポリオール(a)の種類としては特に限定されるものではなく、例えばポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテル・エステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオールなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0036] 高分子ポリオール(a)として使用する「ポリエステルポリオール」、「ポリエステルアミドポリオール」としては、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸のジアルキルエステル、酸無水物、酸ハライド等のポリカルボン酸誘導体と、低分子ポリオール、数平均分子量が500未満である低分子ポリアミンや低分子アミノアルコール等の低分子活性水素基含有化合物との反応により得られるものである。

[0037] ポリカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等が挙げられる。

[0038] 低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2

ープロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール(以後1, 4-BDと略称する)、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール(以後1, 6-HDと略称する)、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ノルマルプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ノルマルブチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソブチル-1, 3-プロパンジオール、2-ターシャリーブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ノルマルプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ノルマルブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-3-エチル-1, 4-ブタンジオール、2-メチル-3-エチル-1, 4-ブタンジオール、2, 3-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3, 4-トリエチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ダイマー酸ジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0039] 数平均分子量が500未満の低分子ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、エチレントリアミン等が挙げられる。

[0040] 数平均分子量が500未満の低分子アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン等が挙げられる。

また、 ϵ -カプロラクトン、アルキル置換 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキル置換 δ -バレロラクトン等の環状エステル(ラクトン)モノマーの開環重合して得られるラクトン系ポリエステルポリオール等のポリエステルポリオールも好適に使用できる。

[0041] 高分子ポリオール(a)として使用する「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、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテル

ポリオール等が挙げられる。

[0042] 高分子ポリオール(a)として使用する「ポリエーテル・エステルポリオール」としては、上記のポリエーテルポリオールと、上記のポリカルボン酸誘導体とから製造されるポリエステルポリオールが挙げられる。

[0043] 高分子ポリオール(a)として使用する「ポリカーボネートポリオール」としては、低分子ポリオールとジエチルカーボネートとの脱エタノール縮合反応；低分子ポリオールとジフェニルカーボネートとの脱フェノール縮合反応；低分子ポリオールとエチレンカーボネートとの脱エチレングリコール縮合反応等により得られるものが挙げられる。ポリカー

ボネートポリオールを得るために使用する低分子ポリオールとしては、ポリエステルポリオールを得るためのものとして例示した低分子ポリオールが挙げられる。

[0044] 高分子ポリオール(a)として使用する「ポリオレフィンポリオール」の具体例としては、水酸基末端ポリブタジエンやその水素添加物、水酸基含有塩素化ポリオレフィン等が挙げられる。

[0045] 好ましい高分子ポリオール(a)としては、得られる成形物に良好な物性や感触などが発現できることから、数平均分子量1,000～5,000の、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であり、中でも、数平均分子量1,000～5,000のポリエステルポリオールが好ましく、酸成分として芳香族ジカルボン酸を50モル%以上用いたポリエステルポリオールが特に好ましい。

[0046] イソシアネート基末端プレポリマー(I)を得るために使用する有機ポリイソシアネート(b)としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4

ージイソシアネート、ナフチレンー1, 5ージイソシアネート、3, 3'ージメトキシジフェニルー4, 4'ージイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以後HDIと略称する)、デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートの他、その重合体やそのポリメリック体、ウレタン変性体、アロファネート変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、カルボジイミド変性体、ウレトニミン変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体、更にこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、成形物の耐候性等を考慮すると、脂肪族及び脂環族ジイソシアネートが好ましく、特にHDI、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく、HDIが最も好ましい。

[0047] イソシアネート基末端プレポリマー(I)を得るために使用する一官能の活性水素基含有化合物(c)は、活性水素基と、炭素数が4~12の炭化水素基とを有する一官能性の活性水素基含有化合物である。

[0048] 一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する「活性水素基」としては、水酸基(ーOH)、イミノ基(=NH)およびアミノ基(ーNH₂)を挙げることができる。

[0049] 一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する「炭素数が4~12の炭化水素基」としては、アルキル基およびアルケニル基を挙げることができる。

一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する「炭化水素基」の炭素数は4~12とされ、好ましくは4~11、更に好ましくは4~9とされる。

炭素数が4未満の活性水素基含有化合物を使用する場合には、得られる樹脂の分子量を制御することができない(後述する比較例I-7参照)。一方、炭素数が12を超える活性水素基含有化合物を使用する場合には、得られる樹脂による成形物にブルーミングが發

生する(後述する比較例I-4~I-6参照)。

[0050] 一官能の活性水素基含有化合物(c)の具体例としては、ジーn-ブチルアミン、ジ-イソブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-シクロヘキ

シルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-ドデシルアミンなどのジアルキルアミン(第二級アミン);ジ-ア릴アミンなどのジアルケニルアミン;ドデシルアミンなどのアルキルアミン(第一級アミン);*n*-ブタノール、イソブタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-ノニノール、*n*-デカノール、ラウリルアルコール、シクロヘキサノールなどのモノオールを挙げることができる、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、ジアルキルアミン及びモノオールが好ましく、特にジアルキルアミンが好ましい。

[0051] 一官能の活性水素基含有化合物(c)を使用しない場合には、過大な分子量の難溶融性物質の形成を抑制することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂は、溶融成形性(レベリング性およびピンホール防止性能)にきわめて劣るものとなり、また、得られる成形物は十分な機械的特性を有するものとならない(後述する比較例I-1〜I-2参照)。

[0052] 第1の発明に係る製造方法において、水は、イソシアネート基末端プレポリマー(I)の鎖延長剤として使用される。

イソシアネート基末端プレポリマー(I)と、水(e)との反応(鎖延長反応)により、ポリウレタンウレア樹脂を形成される。

イソシアネート基末端プレポリマー(I)と、水(e)との反応は、非水系の分散媒中において行われる。

ここに、「非水系の分散媒」は、高分子ポリオール(a)、並びに得られるイソシアネート基末端プレポリマー(I)およびポリウレタンウレア樹脂を実質的に溶解しない有機溶剤からなる。

[0053] 非水系の分散媒として使用できる有機溶剤としては、前記高分子ポリオール(a)が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等のような極性を持ったものが主成分の場合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、パラフィン系溶媒等の脂肪族有機媒体、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等のような脂環族有機媒体、ジオクチルフタレート等のような可塑剤として用いられる有機媒体等のような非極性及び／又は低極性の有機媒体が

挙げられ;水酸基含有ポリブタジエン、水酸基含有水素添加ポリブタジエン等のような非極性のものが主成分の場合には、アセトン、メチルエチルケトン等のような極性の有機媒体が挙げられる。

[0054] なお、非水系の分散媒中に、高分子ポリオール(a)を均一に分散させる観点から、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては、例えば、特開2004-161866号公報に記載の分散剤を好適に使用することができる。

[0055] 第1の発明に係る製造方法において、反応に供される高分子ポリオール(a)の有する活性水素基のモル数をA、反応に供される一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する活性水素基のモル数をx1、反応に供される水(e)の有する活性水素基のモル数をx3とすると、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.3~1.5とされる。

[0056] 比率 $[(x1+x3)/A]$ が0.3未満である場合には、得られるポリウレタンウレア樹脂中に十分な濃度のウレア基を導入することができず、当該樹脂による成形物に、優れた耐折れ皺性、機械的特性および耐摩耗性を付与することができない。

一方、比率 $[(x1+x3)/A]$ が1.5を超える場合には、得られるポリウレタンウレア樹脂中におけるウレア基の濃度が過大となり、副反応による難溶融性物質の生成を抑制することができず、溶融成形性が低下する。

[0057] 第1の発明に係る製造方法において、比率 $(x1/x3)$ は5/95~35/65とされる。

この比率 $(x1/x3)$ が5/95未満、すなわち、一官能の活性水素基含有化合物(c)の割合が過小である場合には、過大な分子量の難溶融性物質の形成を抑制することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂には、好適な溶融成形性(特に、レベリング性およびピンホール防止性能)を奏することができない(後述する比較例I-8および比較例I-10参照)。

一方、比率 $(x1/x3)$ が35/65を超える場合、すなわち、一官能の活性水素基含有化合物(c)が過大である場合には、得られるポリウレタンウレア樹脂による成形物に、良好な耐折れ皺性や耐摩耗性などを付与することができない(後述する比較例I-9および比較例I-11~I-13参照)。

[0058] 第1の発明に係る製造方法においては、上記の第1工程〔高分子ポリオール(a)の分散工程〕と、第2工程〔イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程〕と、第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕と、第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕とを含み、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させることが好ましい。

[0059] 第1工程は、高分子ポリオール(a)を、当該高分子ポリオール(a)並びに得られるイソシアネート基末端プレポリマー(I)およびポリウレタンウレア樹脂を実質的に溶解しない有機溶剤(非水系の分散媒)に分散させて分散液を調製する工程である。

この第1工程において分散剤(例えば、特開2004-161866号公報に記載の分散剤)を使用することが好ましい。ここに、分散剤の使用量としては、高分子ポリオールに対して0.1～10質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.5～5質量%とされる。

[0060] 第1工程で得られる高分子ポリオール(a)の分散液において、分散相(分散媒以外の原料の総和量)と連続相(分散媒)との質量比は、生産効率、製造コストを考慮すると、分散相／連続相＝10／90～80／20であることが好ましく、更に好ましくは40／60～80／20とされる。

[0061] 第2工程は、第1工程で得られた分散液中の高分子ポリオール(a)に、有機ポリイソシアネート(b)を反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製する工程である。

具体的には、第1工程で得られた高分子ポリオール(a)の分散液に有機ポリイソシアネート(b)を添加し、この系を加熱してウレタン化反応させる。

[0062] 第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)との割合としては、前者の有する水酸基に対する後者の有するイソシアネート基のモル比($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$)が1.05～5.0となる割合であることが好ましく、更に好ましくは1.3～2.5となる割合である。

モル比($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$)が1.05未満である場合には、得られるイソシアネート基末端プレポリマーに十分な濃度のNCO基を導入することができず、これを使用して得られるポリウレタンウレア樹脂中に十分な濃度のウレア基を導入することができず、

当該樹脂による成形物に、優れた耐折れ靱性、機械的特性および耐摩耗性を付与することができない。

一方、モル比 ($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$) が 5.0 を超える場合には、得られるイソシアネート基末端プレポリマーにおいて過剰量の NCO 基が導入され、これを使用して得られるポリウレタンウレア樹脂中におけるウレア基の濃度が過大となり、副反応による難溶融性物質の生成を抑制することができず、溶融成形性が低下する。

[0063] 第2工程では、必要に応じて、従来公知のウレタン化触媒などを用いることができる。ウレタン化触媒としては、トリエチレンジアミン、ビス-2-ジメチルアミノエチルエーテル、ジブチルチンジラウレート、ナフテン酸鉛、ナフテン酸鉄、オクテン酸銅、ビスマス系触媒等を例示することができる。

[0064] 第1の発明に係る製造方法の第2工程では、必要に応じて(後述する、第3工程の前工程を行わない場合は必須である)、一官能の活性水素基含有化合物(c)を、有機ポリイソシアネート(b)と反応させる(後述する実施例I-16参照)。これにより、高分子ポリオール(a)と、有機ポリイソシアネート(b)と、一官能の活性水素基含有化合物(c)とによるイソシアネート基末端プレポリマー(I)が得られる。

一官能の活性水素基含有化合物(c)を分散液中に導入するタイミングとしては、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とによるイソシアネート基末端プレポリマーが形成される(第2工程が完了する)前であれば、特に限定されるものではなく、第1工程において、高分子ポリオール(a)とともに仕込んでもよい。

第2工程における反応条件としては、分散媒の種類(沸点)などによっても異なるが、40~110℃で1~4時間であることが好ましく、更に好ましくは50~100℃で2~3時間とされる。

[0065] 第1の発明に係る製造方法においては、必要に応じて(第2工程で一官能の活性水素基含有化合物(c)を使用しない場合には必須である)、第3工程の前工程として、一官能の活性水素基含有化合物(c)を、第2工程で得られたイソシアネート基末端プレポリマーと反応させる(後述する実施例I-1~I-15参照)。これにより、高分子ポリオール(a)と、有機ポリイソシアネート(b)と、一官能の活性水素基含有化合物(c)とによるイソシアネート基末端プレポリマー(I)が得られる。

一官能の活性水素基含有化合物(c)を分散液中に導入するタイミングとしては、第2工程の完了後、第3工程の開始(水の添加)前であれば、特に限定されるものではない。

また、イソシアネート基末端プレポリマーと、一官能の活性水素基含有化合物(c)との反応温度としては40～85℃であることが好ましく、更に好ましくは50～80℃とされる。

[0066] 上記の第3工程は、第2工程により、又は第3工程の前工程を経て得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と、水(e)とを、非水系の分散媒中においてイソシアネート基が完全に消費されるまで鎖延長反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製する工程である。

[0067] 具体的には、第2工程により、又は第3工程の前工程を経て得られたイソシアネート基末端プレポリマー(I)の分散液に、水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)の有するイソシアネート基と、水の有する活性水素基とを、イソシアネート基が完全に消費されるまで反応させる。

[0068] ここに、水の添加量は、イソシアネート基末端プレポリマー(I)が有しているイソシアネート基に対して過剰量とされ、具体的には、水の蒸発などによる減量を考慮して、イソシアネート基の2～100当量であることが好ましく、更に好ましくは3～20当量とされる。添加する水の量が少ないと、イソシアネート基を完全に消費(ウレア化)することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂による成形物において、機械的特性の低下を招いたり、当該樹脂中に残留するイソシアネート基に起因して、経時的な変質を生じたりする。

[0069] イソシアネート基末端プレポリマー(I)と、水(e)との反応における反応温度としては40～85℃であることが好ましく、更に好ましくは50～80℃とされる。

反応温度が低過ぎると反応に長時間を要する。一方、反応温度が高過ぎると、水などが蒸発して分子量の制御が困難となる。

なお、この第3工程において、公知の界面活性剤を使用してもよい。

[0070] 第1の発明に係る製造方法において、反応に供される高分子ポリオール(a)の有する活性水素基のモル数をA、反応に供される一官能の活性水素基含有化合物(c)の

有する活性水素基のモル数を x_1 、反応に供される水(e)の有する活性水素基のモル数を x_3 とすると、比率 $[(x_1 + x_3) / A]$ は0.3～1.5とされ、比率 (x_1 / x_3) が5／95～35／65とされる。

[0071] そして、第1の発明に係る製造方法においては、

(1) 比率 $[(x_1 + x_3) / A]$ が0.3～1.2で、かつ、比率 (x_1 / x_3) が5～20／95～80であること、および

(2) 比率 $[(x_1 + x_3) / A]$ が0.75～1.5で、かつ、比率 (x_1 / x_3) が10～35／90～65であることが特に好ましい。

[0072] 第4工程は、第3工程で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製する工程である。

具体的には、濾過法またはデカンテーション法により、ポリウレタンウレア樹脂を分散媒から分離し、次いで、常圧または減圧下において、常温または加温して乾燥する。

[0073] 第1の発明に係る好適な製造方法を以下に示す。

[1] 第2工程〔イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程〕において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)の分散液を調製し；

第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕において、第2工程で得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と水(e)とを鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製し；

第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕において、第3工程で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法。

[0074] [2] 第2工程〔イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程〕において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製し；

第3工程の前工程として、第2工程で得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有

化合物(c)とを反応させてイソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成して、その分散液を調製し；

第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕において、前工程で得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と水(e)とを鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製し；

第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕において、第3工程

で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法。

[0075] <第2の発明>

第2の発明に係る製造方法は、高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び二官能の活性水素基含有化合物(d)を、特定の割合で反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー〔イソシアネート基末端プレポリマー(II)〕と、水(e)とを、非水系の分散媒中で鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成する工程を含む。

[0076] すなわち、第2の発明においては、高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び二官能の活性水素基含有化合物(d)を特定の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマー(II)を形成し、非水系の分散媒中で、このイソシアネート基末端プレポリマー(II)を、水(e)により鎖延長させる。

[0077] なお、第2の発明において、「イソシアネート基末端プレポリマー」というときには、特にことわらない限り、水(e)との鎖延長反応がなされる前の段階における全てのプレポリマー、具体的には、イソシアネート基末端プレポリマー(II)のほか、

(i) 高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させて得られるプレポリマー；

(ii) 高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させて得られるプレポリマー〔第1の発明に係るイソシアネート基末端プレポリマー(I)〕；

(iii) 高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させて得られるプレポリマーが含まれる。

[0078] イソシアネート基末端プレポリマー(II)を得るために使用する高分子ポリオール(a)の数平均分子量は500以上とされ、好ましくは1,000～5,000とされる。

[0079] イソシアネート基末端プレポリマー(II)を得るために使用する高分子ポリオール(a)としては、第1の発明に係るイソシアネート基末端プレポリマー(I)を得るために使用する高分子ポリオール(a)として例示した化合物(ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテル・エステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオールなど)を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0080] 好ましい高分子ポリオール(a)としては、得られる成形物に良好な物性や感触などが発現できることから、数平均分子量1,000～5,000の、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であり、中でも、数平均分子量1,000～5,000のポリエステルポリオールが好ましく、酸成分として芳香族ジカルボン酸を50モル%以上用いたポリエステルポリオールが特に好ましい。

[0081] イソシアネート基末端プレポリマー(II)を得るために使用する有機ポリイソシアネート(b)としては、第1の発明に係るイソシアネート基末端プレポリマー(I)を得るために使用する有機ポリイソシアネート(b)として既述した化合物(芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、ジイソシアネートの重合体、各種の誘導体または変性体)を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、成形物の耐候性等を考慮すると、脂肪族及び脂環族ジイソシアネートが好ましく、特にHDI、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく、HDIが最も好ましい。

[0082] イソシアネート基末端プレポリマー(II)を得るために使用する一官能の活性水素基含有化合物(c)は、活性水素基と、炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能性の活性水素基含有化合物である。

[0083] 一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する「活性水素基」としては、水酸基(—OH)、イミノ基(=NH)およびアミノ基(—NH₂)を挙げることができる。

[0084] 一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する「炭素数が4～12の炭化水素基」としては、アルキル基およびアルケニル基を挙げることができる。

一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する「炭化水素基」の炭素数は4～12とされ、好ましくは4～11、更に好ましくは4～9とされる。

炭素数が4未満の活性水素基含有化合物を使用する場合には、得られる樹脂の分子量を制御することができない(後述する比較例II-11参照)。一方、炭素数が12を超える活性水素基含有化合物を使用する場合には、得られる樹脂による成形物にブルーミングが発生する(後述する比較例II-10及び比較例II-12参照)。

[0085] 一官能の活性水素基含有化合物(c)の具体例としては、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-イソブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-シクロヘキシルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-ドデシルアミンなどのジアルキルアミン(第二級アミン);ジ-アリルアミンなどのジアルケニルアミン;ドデシルアミンなどのアルキルアミン(第一級アミン);*n*-ブタノール、イソブタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-ノニノール、*n*-デカノール、ラウリルアルコール、シクロヘキサノールなどのモノオールを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、ジアルキルアミン及びモノオールが好ましく、特にジアルキルアミンが好ましい。

[0086] 一官能の活性水素基含有化合物(c)を使用しない場合には、過大な分子量の難溶融性物質の形成を抑制することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂は、溶融成形性(レベリング性およびピンホール防止性能)にきわめて劣るものとなり、また、得られる成形物は十分な機械的特性を有するものとならない(後述する比較例II-7～II-9参照)。

[0087] イソシアネート基末端プレポリマー(II)を得るために使用する二官能の活性水素基含有化合物(d)は、数平均分子量が500未満である二官能性の活性水素基含有化合物である。

二官能の活性水素基含有化合物(d)の具体例としては、高分子ポリオール(a)であるポリエステルポリオールを得るために使用する低分子ポリオールとして例示した化

合物を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのうち、1, 4-BD及び1, 6-HDが好ましい。

[0088] 二官能の活性水素基含有化合物(d)を使用しない場合には、得られるポリウレタンウレア樹脂が、低い温度において熔融成形性(レベリング性およびピンホール防止性能)を十分に発現することができない。

[0089] 第2の発明に係る製造方法において、水は、イソシアネート基末端プレポリマー(II)の鎖延長剤として使用される。

イソシアネート基末端プレポリマー(II)と、水(e)との反応(鎖延長反応)により、ポリウレタンウレア樹脂を形成される。

[0090] イソシアネート基末端プレポリマー(II)と、水(e)との反応は、非水系の分散媒中において行われる。

ここに、「非水系の分散媒」は、高分子ポリオール(a)、並びに得られるイソシアネート基末端プレポリマー(II)およびポリウレタンウレア樹脂を実質的に溶解しない有機溶剤からなる。

[0091] 非水系の分散媒として使用できる有機溶剤としては、前記高分子ポリオール(a)が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等のような極性を持ったものが主成分の場合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、パラフィン系溶媒等の脂肪族有機媒体、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等のような脂環族有機媒体、ジオクチルフタレート等のような可塑剤として用いられる有機媒体等のような非極性及び／又は低極性の有機媒体が挙げられ；水酸基含有ポリブタジエン、水酸基含有水素添加ポリブタジエン等のような非極性のものが主成分の場合には、アセトン、メチルエチルケトン等のような極性の有機媒体が挙げられる。

[0092] なお、非水系の分散媒中に、高分子ポリオールを均一に分散させる観点から、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては、例えば、特開2004-161866号公報に記載の分散剤を好適に使用することができる。

[0093] 第2の発明に係る製造方法において、反応に供される高分子ポリオール(a)の有する活性水素基のモル数をA、反応に供される一官能の活性水素基含有化合物(c)の

有する活性水素基のモル数を x_1 、反応に供される二官能の活性水素基含有化合物(d)の有する活性水素基のモル数を x_2 、反応に供される水(e)の有する活性水素基のモル数を x_3 とすると、比率 $[(x_1 + x_2 + x_3) / A]$ は、0.3～1.5とされ、好ましくは0.5～1.3とされる。

[0094] この比率 $[(x_1 + x_2 + x_3) / A]$ が0.3未満である場合には、得られるポリウレタンウレア樹脂による成形物に、良好な耐折れ靱性や耐摩耗性などを付与することができない。また、当該成形物は、脱型時のグリーン強度不足により変形しやすい(後述する比較例II-1参照)。

一方、比率 $[(x_1 + x_2 + x_3) / A]$ が1.5を超える場合には、過大な分子量の難溶融性物質の形成を抑制することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂は、低い温度において溶融成形性(レベリング性およびピンホール防止性能)を十分に発現することができず、また、得られる成形物は十分な機械的特性を有するものとならない(後述する比較例II-2参照)。

[0095] 第2の発明に係る製造方法において、比率 $[x_1 / (x_2 + x_3)]$ は5/95～25/75とされ、好ましくは5/95～15/85とされる。

この比率 $[x_1 / (x_2 + x_3)]$ が5/95未満、すなわち一官能の活性水素基含有化合物(c)の割合が過小である場合には、過大な分子量の難溶融性物質の形成を抑制することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂は、低い温度において溶融成形性(レベリング性およびピンホール防止性能)を十分に発現することができず、また、得られる成形物は十分な機械的特性を有するものとならない(後述する比較例II-3参照)。

一方、比率 $[x_1 / (x_2 + x_3)]$ が25/75を超える場合、すなわち一官能の活性水素基含有化合物(c)の割合が過大である場合には、得られるポリウレタンウレア樹脂による成形物に、良好な耐折れ靱性や耐摩耗性などを付与することができない。また、当該成形物は、脱型時のグリーン強度不足により変形しやすく、更に、十分な機械的特性

を有するものとならない(後述する比較例II-4参照)。

[0096] また、比率 (x_2 / x_3) は3/97～67/33とされ、好ましくは3/97～50/50とされ

る。

この比率($x2/x3$)が $3/97$ 未満、すなわち、二官能の活性水素基含有化合物(d)の割合が過小である場合には、過大な分子量の難溶融性物質の形成を抑制することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂は、低い温度において溶融成形性(レベリング性およびピンホール防止性能)を十分に発現することができず、また、得られる成形物は十分な機械的特性を有するものとならない(後述する比較例II-5参照)。

一方、比率($x2/x3$)が $67/33$ を超える場合、すなわち二官能の活性水素基含有化合物(d)の割合が過大である場合には、得られるポリウレタンウレア樹脂による成形物に、良好な耐折れ靱性や耐摩耗性などを付与することができない。また、当該成形物は、脱型時のグリーン強度不足により変形しやすい(後述する比較例II-6参照)。

[0097] 第2の発明に係る製造方法において、イソシアネート基末端プレポリマー(II)を形成するための反応に供される高分子ポリオール(a)、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び二官能の活性水素基含有化合物(d)と、有機ポリイソシアネート(b)との割合としては、前者の有する活性水素基(モル数= $A+x1+x2$)に対する後者の有するイソシアネート基(モル数を y とする)の比率 $[y/(A+x1+x2)]$ が $1.3 \sim 2.5$ となる割合であることが好ましい。

[0098] モル比 $[y/(A+x1+x2)]$ が 1.3 未満である場合には、得られるイソシアネート基末端プレポリマー(II)に十分な濃度のNCO基を導入することができず、これを使用して得られるポリウレタンウレア樹脂中に十分な濃度のウレア基を導入することができず、当該樹脂による成形物に、優れた耐折れ靱性、機械的特性および耐摩耗性を付与することができない。

一方、モル比 $[y/(A+x1+x2)]$ が 2.5 を超える場合には、得られるイソシアネート基末端プレポリマー(II)において過大なNCO基が導入され、これを使用して得られるポリウレタンウレア樹脂中におけるウレア基の濃度が過大となり、副反応による難溶融性物質の生成を抑制することができず、溶融成形性が低下する。

[0099] また、モル比 $[y/(A+x1+x2+x3)]$ が実質的に1となる(イソシアネート基が完全に消費される)よう、鎖延長反応は、イソシアネート基末端プレポリマー(II)に対して

過剰量の水を添加して行う。

[0100] 第2の発明に係る製造方法においては、上記の第1工程〔高分子ポリオール(a)の分散工程〕と、第2工程〔イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程〕と、第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕と、第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕とを含み、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させるとともに、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、二官能の活性水素基含有化合物(d)を反応させることが好ましい。

[0101] 上記の第1工程は、高分子ポリオール(a)を、非水系の分散媒に分散させて分散液を調製する工程である。

ここに、「非水系の分散媒」は、高分子ポリオール(a)、並びに得られるイソシアネート基末端プレポリマー(II)およびポリウレタンウレア樹脂を実質的に溶解しない有機溶剤からなり、高分子ポリオール(a)の種類(極性)に応じて適宜使用することができる。さらに、この第1工程において分散剤(例えば、特開2004-161866号公報に記載の分散剤)を使用することが好ましい。ここに、分散剤の使用量としては、高分子ポリオール(a)に対して0.1～10質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.5～5質量%とされる。

第1工程で得られる高分子ポリオール(a)の分散液において、分散相(分散媒以外の原料の総和量)と連続相(分散媒)との質量比は、生産効率、製造コストを考慮すると、分散相／連続相＝10／90～80／20であることが好ましく、更に好ましくは40／60～80／20とされる。

[0102] 上記の第2工程は、第1工程で得られた分散液中の高分子ポリオール(a)に有機ポリイソシアネート(b)を反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製する工程である。

具体的には、第1工程で得られた高分子ポリオール(a)の分散液に有機ポリイソシアネート(b)を添加し、この系を加熱してウレタン化反応させる。

[0103] 第2工程では、必要に応じて、従来公知のウレタン化触媒などを用いることができる。ウレタン化触媒としては、トリエチレンジアミン、ビス-2-ジメチルアミノエチルエー

テル、ジブチルチンジラウレート、ナフテン酸鉛、ナフテン酸鉄、オクテン酸銅、ビスマス系触媒等を例示することができる。

- [0104] 第2の発明に係る製造方法の第2工程では、必要に応じて、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び／又は二官能の活性水素基含有化合物(d)を、有機ポリイソシアネート(b)と反応させる。これにより、高分子ポリオール(a)と、有機ポリイソシアネート(b)と、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び／又は二官能の活性水素基含有化合物(d)とによるイソシアネート基末端プレポリマーが得られる。

一官能の活性水素基含有化合物(c)及び／又は二官能の活性水素基含有化合物(d)を分散液中に導入するタイミングとしては、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とによるイソシアネート基末端プレポリマーが形成される(第2工程が完了する)前であれば、特に限定されるものではなく、第1工程において、高分子ポリオール(a)とともに仕込んでもよい。

第2工程における反応条件としては、分散媒の種類(沸点)などによっても異なるが、40～110℃で1～4時間であることが好ましく、更に好ましくは50～100℃で2～3時間とされる。

- [0105] 第2の発明に係る製造方法においては、必要に応じて、第3工程の前工程として、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び／又は二官能の活性水素基含有化合物(d)を、第2工程で得られたイソシアネート基末端プレポリマーと反応させる。これにより、高分子ポリオール(a)と、有機ポリイソシアネート(b)と、一官能の活性水素基含有化合物(c)と、二官能の活性水素基含有化合物(d)とによるイソシアネート基末端プレポリマー(II)が得られる。

一官能の活性水素基含有化合物(c)及び／又は二官能の活性水素基含有化合物(d)を分散液中に導入するタイミングとしては、第2工程の完了後、第3工程の開始(水の添加)前であれば、特に限定されるものではない。

また、イソシアネート基末端プレポリマーと、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び／又は二官能の活性水素基含有化合物(d)との反応温度としては40～85℃であることが好ましく、更に好ましくは50～80℃とされる。

- [0106] 上記の第3工程は、第2工程により、又は第3工程の前工程を経て得られた分散液

に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(II)と、水(e)とを、非水系の分散媒中においてイソシアネート基が完全に消費されるまで鎖延長反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製する工程である。

- [0107] ここに、水の添加量は、イソシアネート基末端プレポリマー(II)が有しているイソシアネート基に対して過剰量とされ、具体的には、水の蒸発などによる減量を考慮して、イソシアネート基の2～100当量であることが好ましく、更に好ましくは3～20当量とされる。添加する水の量が少ないと、イソシアネート基を完全に消費(ウレア化)することができず、得られるポリウレタンウレア樹脂による成形物において、機械的特性の低下を招いたり、当該樹脂中に残留するイソシアネート基に起因して、経時的な変質を生じたりする。

イソシアネート基末端プレポリマー(II)と、水(e)との反応における反応温度としては40～85℃であることが好ましく、更に好ましくは50～80℃とされる。

反応温度が低過ぎると反応に長時間を要する。一方、反応温度が高過ぎると、水などが蒸発して分子量の制御が困難となる。

なお、この第3工程において、公知の界面活性剤を使用してもよい。

- [0108] 上記の第4工程は、第3工程で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製する工程である。

具体的には、濾過法またはデカンテーション法により、ポリウレタンウレア樹脂を分散媒から分離し、次いで、常圧または減圧下において、常温または加温して乾燥する。

- [0109] 第2の発明に係る好適な製造方法を以下に示す。

[1]第2工程[イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程]において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)の分散液を調製し；

第3工程の前工程として、第2工程で得られた分散液に二官能の活性水素基含有化合物(d)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させてイソシアネート基末端プレポリマー(II)を形成して、その分散液を調製し；

第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕において、前工程で得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(II)と水(e)とを鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製し；

第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕において、第3工程で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法。

[0110] [2]第2工程〔イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程〕において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(II)の分散液を調製し；

第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕において、第2工程で得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(II)と水(e)とを鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製し；

第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕において、第3工程で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法。

[0111] [3]第2工程〔イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程〕において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製し；

第3工程の前工程として、第2工程で得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させてイソシアネート基末端プレポリマー(II)を形成して、その分散液を調製し；

第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕において、前工程で得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(II)と水(e)とを鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製し；

第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕において、第3工

程で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法。

- [0112] [4]第2工程〔イソシアネート基末端プレポリマーの形成工程〕において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製し；

第3工程の前工程として、第2工程で得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)および二官能の活性水素基含有化合物(d)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させてイソシアネート基末端プレポリマー(II)を形成して、その分散液を調製し；

第3工程〔ポリウレタンウレア樹脂の形成工程〕において、前工程で得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(II)と水(e)とを鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製し；

第4工程〔粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の調製工程〕において、第3工程で得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法。

- [0113] 上記[1]～[4]の製造方法は、水(e)による鎖延長反応を行う前に、高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、一官能の活性水素基含有化合物(c)及び二官能の活性水素基含有化合物(d)を反応させてイソシアネート基末端プレポリマー(I)を得、その後、過剰量の水を添加することによって、イソシアネート基末端プレポリマー(II)の有するイソシアネート基と、水(e)の有する活性水素基とを反応させるための具体的な方法である。過剰量の水を添加することにより、蒸発などによる水の減少に影響されずに、イソシアネート基末端プレポリマー(II)の有するイソシアネート基を完全に消費(ウレア化)することができる。このような点において上記[1]～[4]の製造方法は好ましいものである。イソシアネート基末端プレポリマー(II)の有するイソシアネート基と当量程度の水を添加した場合、または、その他のタイミングで水を添加した場合には、蒸発や副反応に供されることにより水が当量未満となり、得られるポリウレタンウレア樹脂中にイソシアネート基が残留してしまう。

[0114] <粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂>

本発明(第1の発明および第2の発明)の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の形状は、流動性(成形加工時の流れ性)のよい真球状である。また、当該粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の安息角は 35° 以下であることが好ましく、更に好ましくは $20^{\circ} \sim 33^{\circ}$ である。安息角が過大となる場合は、成形加工時の流れ性が悪くなり、成形不良を起こしやすい。

なお、塊状の樹脂を冷凍粉砕することによって製造される粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の安息角は 33° を超えるものとなる。

[0115] 本発明の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の数平均分子量(Mn)は18,000~50,000であることが好ましく、更に好ましくは20,000~45,000である。

数平均分子量(Mn)が過小である場合には、最終的に得られる成形物に、十分な機械的特性および耐久性を付与することができない。

一方、数平均分子量(Mn)が過大の場合には、好適な溶融成形性を発揮することができない(後述する比較例I-1、I-2、I-8、比較例II-3、II-7~II-9参照)。

ここに、「ポリウレタンウレア樹脂の数平均分子量(Mn)」は、GPC測定により、超高分子量(Mnが50万以上)のピーク以外のピークから求められる値をいう。

[0116] 本発明の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の重量平均分子量(Mw)は43,000~110,000であることが好ましく、更に好ましくは47,000~100,000である。

ここに、「ポリウレタンウレア樹脂の重量平均分子量(Mw)」は、GPC測定により、超高分子量のピーク以外のピークから求められる値をいう。

[0117] 本発明の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の平均粒径は $1,000 \mu\text{m}$ 以下とされ、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $90 \sim 200 \mu\text{m}$ とされる。

平均粒径が過大である場合には、得られる成形物におけるアンダーカット部やコーナー部にピンホールが生じやすい。

一方、平均粒径が過大である場合には、流れ性や粉切れが悪化して、得られる成

形物の肉厚が不均一になりやすい。

ここに、「平均粒径」とは、レーザー式粒度分析計によって測定した粒径分布カーブにおける50%の累積パーセントの値をいう。

なお、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の平均粒径は、非極性及び／又は低極性の分散媒と、極性の分散媒を併用することで調節可能である。

[0118] 本発明の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂には、必要に応じて添加剤を添加することができる。かかる添加剤としては、顔料・染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、ブロッキング防止剤、ラジカル重合開始剤、カップリング剤、難燃剤、無機及び有機充填剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤等を挙げることができる。

[0119] 「可塑剤」としては、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジフェニルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ミリスチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジ（2-エチルヘキシル）イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレート等のイソフタル酸エステル類；ジ-2-エチルヘキシルテトラヒドロフタレート等のテトラヒドロフタル酸エステル類；ジ（2-エチルヘキシル）アジペート、ジブトキシエチルアジペート、ジイソノニルアジペート等のアジピン酸エステル類；ジ-n-ヘキシルアゼレート、ジ（2-エチルヘキシル）アゼレート等のアゼライン酸エステル類；ジ-n-ブチルセバケート等のセバシン酸エステル類；ジ-n-ブチルマレエート、ジ（2-エチルヘキシル）マレエート等のマレイン酸エステル類；ジ-n-ブチルフマレート、ジ（2-エチルヘキシル）フマレート等のフマル酸エステル類；トリ（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリ-n-オクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート等のトリメリット酸エステル類；テトラ（2-エチルヘキシル）ピロメリテート、テトラ-n-オクチルピロメリテート等のピロメリット酸エステル類；トリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート等のクエン酸エステル類；ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジ（2-エチルヘキシル）イタコ

ネート等のイタコン酸エステル類;グリセリルモノオレエート、ジエチレングリコールモノオレエート等のオレイン酸エステル類;グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレート等のリシノール酸誘導体;
 ;グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレート等のステアリン酸エステル類;ジエチレングリコールジペラルゴネート、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等のその他の脂肪酸エステル類;トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジフェニルデシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート等のリン酸エステル類;ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ(2-エチルヘキソエート)、トリプロピレングリコールジベンゾエート、ジブチルメチレンビスチオグリコレート等のグリコール誘導体;グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリブチレート等のグリセリン誘導体;エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸デシル等のエポキシ誘導体;その他アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステル等が挙げられる。

[0120] 「顔料」としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等の有機顔料;クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等の無機顔料を挙げることができる。顔料の添加量は、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレタ樹脂に対して、通常5質量%以下とされ、好ましくは1~3質量%とされる。

[0121] 「酸化防止剤」としては、フェノール系[2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール等]、ビスフェノール系[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等]、リン系[トリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト等]を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

「紫外線吸収剤」としては、ベンゾフェノン系[2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等]、ベンゾトリアゾール系[2-(2'-ヒドロ

キシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等]、サリチル酸系[フェニルサリシレート等]、ヒンダードアミン系[ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等]を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる使用することができる。

酸化防止剤および紫外線吸収剤の添加量は、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂に対して、通常5質量%以下とされ、好ましくは0.01~3質量%とされる。

[0122] 「ブロッキング防止剤」としては特に限定されるものではなく、公知の無機系ブロッキング防止剤および有機系ブロッキング防止剤を挙げることができる。

無機系ブロッキング防止剤としては、シリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては、粒子径10 μ m以下の熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂等)、及び粒子径10 μ m以下の熱可塑性樹脂(例えば、熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等)が挙げられる。

これらのうち、有機系ブロッキング防止剤が好ましく、ポリ(メタ)アクリレート樹脂粉末が特に好ましい。

ブロッキング防止剤の添加量は、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂に対して通常3質量%未満とされ、好ましくは0.1~2質量%とされる。

[0123] <スラッシュ成形法>

本発明の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂は、スラッシュ成形用の粉末材料として好適に使用することができる。

[0124] スラッシュ成形法の一例を示せば以下のとおりある。

まず、モールド(金型)に離型剤を塗布した後、この金型を加熱する。ここに、離型剤の塗布は60℃以下で行う。離型剤の塗布方法としては、例えばエアースプレー法、刷毛塗り法などを例示することができる。金型の加熱温度は、通常150~300℃とされ、好ましくは180~280℃とされる。加熱方法としては、熱砂加熱法、オイル加熱法などを例示することができる。

[0125] 次に、粉末材料(本発明の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂)を金型内に仕込み、15~45秒間保持(粉付け)し、余剰の粉末材料を除

去した後、200～400℃の加熱オーブン内に金型を入れ、通常20～300秒、好ましくは30～120秒間にわたり加熱することにより、粉末材料の溶融を完結させる。

その後、加熱オーブンから取り出した金型を水冷法等により冷却し、脱型することによりスラッシュ成形物（例えば、0.7～2mmの厚さのシート）を得る。

- [0126] また、スラッシュ成形物（シート）をただちに取り出すことなく、同じ金型内に、ポリウレタンフォーム形成材料を導入し、これを発泡させて、ポリウレタンフォームからなるコア材を形成させた後に脱型することにより、スラッシュ成形物からなる表皮層を有する部材（例えば、自動車のインストルメントパネル、コンソールボックス、アームレスト等）を製造することができる。ここに、ポリウレタンフォームとしては、密度が0.02～0.5g/cm³である軟質フォームおよび半硬質フォームが挙げられる。

実施例

- [0127] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔調製例1（分散剤溶液の調製）〕

攪拌機、温度計、留出塔及び窒素ガス導入管を備えた容量2Lの反応器に、アジピン酸762gと無水マレイン酸49gとエチレングリコール386gとを仕込み、窒素ガスを流しながら、150℃、常圧の条件で攪拌することによりエステル化反応させた。

縮合水が認められなくなった時点で、テトラブチルチタネート0.1gを添加し、反応系内の圧力を徐々に0.07kPaまで減圧するとともに、190℃まで徐々に昇温して反応を継続することによりポリエステルを得た。得られたポリエステルの数平均分子量は2,000、ヨウ素価は12.7gI/100gであった。

続いて、攪拌機、温度計、留出塔及び窒素ガス導入管を備えた容量500mLの反応器に、上記のポリエステル74gと酢酸ブチル150gとを仕込み、窒素ガスを流しながら110℃まで昇温して、攪拌した。その後、2-エチルヘキシルメタクリレート75gと過酸化ベンゾイル1gとの溶解混合物を滴下ロートから1時間かけて滴下した。滴下終了後、130℃に昇温して更に2時間反応させることにより、固形分50%の分散剤溶液を得た。以下、これを「分散剤溶液(1)」という。

- [0128] 〔調製例2（分散剤溶液の調製）〕

酢酸ブチルに代えてジイソノニルアジペート(DINA)113gを使用し、2-エチルヘ

キシルメタクリレートに代えてラウリルメタクリレート96gを使用したこと以外は調製例1と同様にして固形分60%の分散剤溶液を得た。以下、これを「分散剤溶液(2)」という。

[0129] <実施例I-1>

(1)第1工程:

攪拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた容量3Lの反応器に、エチレングリコールとアジピン酸とから得られる数平均分子量2,000のポリエステルジオール(EA-2000)756.9gと、1,6-HDとオルソフタル酸とから得られる数平均分子量1,500のポリエステルジオール(HoP-1500)133.6gと、分散剤溶液(1)7.4gと、非水系の分散媒としてイソオクタン「キョーワゾール C-800」(協和発酵ケミカル(株)製)818.2gとを仕込み、90~95℃で1時間攪拌することにより、高分子ポリオール(a)(EA-2000およびHoP-1500)をイソオクタン中に分散させて、非水系の分散液を調製した。

[0130] (2)第2工程:

第1工程で得られた分散液に、有機ポリイソシアネート(b)であるヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)102.2gと、ビスマス系触媒「ネオスタン U-600」(日東化成(株)製)0.050gとを添加し、90~95℃で3時間にわたり、高分子ポリオール(a)とHDIとを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。

ここに、HDIと高分子ポリオール(a)との使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[NCO]/[OH]$ が1.30となる割合である。

[0131] (3)第3工程の前工程:

第2工程で得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、一官能の活性水素基含有化合物(c)であるジードデシルアミン5.0gを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーと、ジードデシルアミンとを65~70℃にて反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成して、その分散液を調製した。

[0132] (4)第3工程:

第3工程の前工程で得られた分散液に、水24g〔イソシアネート基末端プレポリマー(I)のイソシアネート基(計算値=0.133モル)の10当量に相当〕を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と、水(e)とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

この実施例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.30であり、比率 $(x1/x3)$ が5/95である。

[0133] (5) 第4工程:

第3工程で得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、下記に示す添加剤(i)～(v)を添加し、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」(綜研化学(株)製)0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。得られた樹脂の形状は真球状であり、安息角は26°であった。

[0134] [添加剤]

(i) 黒色顔料:カーボンブラック分散顔料「PV-817」(住化カラー(株)製)と、酸化チタン分散顔料「PV-7A1301」(住化カラー(株)製)との混合物(混合比=70/30)、添加量=樹脂に対して1.5質量%。

(ii) 酸化防止剤:「イルガノックス245」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、添加量=0.25g。

(iii) 紫外線吸収剤:「チヌビン 213」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、添加量=0.15g。

(iv) 光安定剤:「チヌビン 765」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、添加量=0.15g。

(v) 内部離型剤:「SH200-100,000cs」(東レ・ダウコーニング(株)製)、添加量=0.20g。

[0135] <実施例I-2～I-15>

下記の第1工程乃至第4工程を経て、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の各々を調製した。

[0136] (1) 第1工程:

下記表1に示す処方に従って、高分子ポリオール(a)と、分散剤溶液と、非水系の分散媒(イソオクタン)とを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

なお、実施例I-2では、ポリエチレングリコール400(1モル)と無水安息香酸(2モル)とから得られる可塑剤「PEG400ジベンゾエート」75.0gを使用し；実施例I-5では、可塑剤「PEG400ジベンゾエート」50.0gと、ポリエチレングリコール200(1モル)と無水安息香酸(2モル)とから得られる可塑剤「PEG200ジベンゾエート」50.0gとを使用し；実施例I-11では、可塑剤「PEG200ジベンゾエート」50.0gを使用した。

[0137] (2) 第2工程：

下記表1に示す処方に従って、各実施例の第1工程で得られた分散液にHDIと触媒とを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。

ここに、使用したHDIにおけるイソシアネート基と、使用した高分子ポリオール(a)におけるポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ の値を下記表1に併せて示す。

[0138] (3) 第3工程の前工程：

下記表1に示す処方に従って、第2工程で得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)を添加して、イソシアネート基末端プレポリマーと、一官能の活性水素基含有化合物(c)とを65～70℃にて反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成して、その分散液を調製した。

[0139] (4) 第3工程：

第3工程の前工程で得られた分散液に、水[イソシアネート基末端プレポリマー(I)のイソシアネート基の10当量に相当]を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と、水(e)とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

ここに、比率 $[(x1+x3)/A]$ および比率 $(x1/x3)$ の値を下記表1に併せて示す。

[0140] (5)第4工程:

第3工程で得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例I-1で用いた添加剤(i)~(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例I-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は何れも真球状であり、安息角は何れも26°であった。

[0141] [表1]

表1		実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3	実施例 I-4	実施例 I-5	実施例 I-6	実施例 I-7	実施例 I-8	実施例 I-9	実施例 I-10	実施例 I-11	実施例 I-12	実施例 I-13	実施例 I-14	実施例 I-15	
高分子 ポリ オール	BA-1000 [g]	—	546.1	238.4	—	—	—	—	—	150.9	215.1	—	—	—	234.3	149.0	
	BA-2000 [g]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	274.1	214.3	—	—	—	
	BA-2500 [g]	—	—	159.0	—	—	407.6	401.7	404.4	—	—	—	—	436.8	156.2	—	
	BEA-2600 [g]	—	—	—	677.3	347.1	—	—	—	—	—	—	178.6	—	—	—	
	EA-1000 [g]	—	—	—	169.3	—	—	—	—	—	215.1	—	—	—	—	—	
	EA-2000 [g]	756.9	—	—	—	520.7	—	—	—	150.9	—	—	—	—	—	149.0	
	HiP-1000 [g]	—	234.1	397.4	—	—	203.8	200.9	202.2	301.8	71.7	—	321.4	—	390.4	74.5	
	HoP-1500 [g]	133.6	—	—	—	—	203.8	200.9	202.2	150.9	215.1	509.1	—	436.8	—	327.5	
分散 剤	分散液(1) [g]	7.4	—	39.7	14.1	—	—	33.5	—	—	23.9	—	59.5	7.3	39.0	18.6	
	分散液(2) [g]	—	6.5	39.7	—	21.7	34.0	—	33.7	31.4	—	3.9	—	—	—	—	
イソオクタン(分散媒) [g]		818.2	1000.0	1500.0	666.7	1000.0	1500.0	818.2	666.7	1000.0	1000.0	666.7	538.5	666.7	1000.0	818.2	
HDI [g]		102.2	196.8	194.1	128.7	119.2	160.7	158.3	159.4	211.5	227.9	176.3	209.1	101.9	190.7	183.8	
U-600(触媒) [g]		0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	
プレポリマー[NCO]/[OH]		1.30	1.50	1.65	1.78	1.80	1.90	1.90	1.90	2.00	2.10	2.20	2.50	1.30	1.65	2.00	
一官能の 活性水 素基含 有化合 物	ジ-n-ブチルアミン [g]	—	17.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ジ-2-エチル ヘキシルアミン [g]	—	—	—	19.4	—	—	—	—	15.2	—	—	—	22.9	—	52.8	
	ジ-n-オクチルアミン [g]	—	—	—	—	7.6	—	—	—	—	17.1	—	—	—	—	—	
	ジ-アリアルアミン [g]	—	—	—	—	—	17.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ジ-ドデシルアミン [g]	5.0	—	—	—	—	—	22.1	—	—	—	—	—	—	—	—	
	トデシルアミン [g]	—	—	—	—	—	—	—	8.3	—	—	—	—	—	—	—	
	n-ブタノール [g]	—	—	3.4	—	—	—	—	—	9.3	—	—	—	—	23.2	12.1	
	n-オクタノール [g]	—	—	—	—	—	—	9.3	—	—	27.7	—	68.0	—	—	—	
	ラウリルアルコール [g]	—	—	—	—	—	—	—	16.6	—	—	31.8	—	—	—	—	
水	添加量(過剰量) [g]	24	58	78	53	54	65	68	69	96	102	88	87	17	52	64	
	NCO基との 反応量 (計算値)	質量 [g]	2.4	5.8	7.8	5.3	5.4	6.5	6.8	6.9	9.6	10.2	8.8	8.7	1.7	5.2	6.4
		[モル]	0.133	0.324	0.432	0.295	0.299	0.362	0.379	0.382	0.534	0.568	0.486	0.485	0.092	0.290	0.355
x1		0.014	0.133	0.045	0.080	0.032	0.181	0.133	0.135	0.189	0.284	0.172	0.522	0.095	0.313	0.383	
x3		0.266	0.648	0.864	0.590	0.598	0.724	0.758	0.764	1.068	1.136	0.972	0.970	0.184	0.580	0.710	
(x1+x3)		0.280	0.781	0.909	0.670	0.630	0.905	0.891	0.899	1.257	1.420	1.144	1.492	0.279	0.893	1.093	
A		0.934	1.560	1.398	0.858	0.788	1.006	0.992	0.998	1.258	1.290	0.952	0.994	0.932	1.372	1.090	
(x1+x3)/A		0.30	0.50	0.65	0.78	0.80	0.90	0.90	0.90	1.00	1.10	1.20	1.50	0.30	0.65	1.00	
(x1/x3)		5/95	17/83	5/95	12/88	5/95	20/80	15/85	15/85	15/85	20/80	15/85	35/65	34/66	35/65	35/65	

[0142] 上記表1および下記表2において、略号で示される物質は以下のとおりである。

＊「BA-1000」:

1, 4-BDとアジピン酸とから得られる、数平均分子量1, 000のポリエステルジオール。

＊「BA-2000」:

1, 4-BDとアジピン酸とから得られる、数平均分子量2, 000のポリエステルジオール。

＊「BA-2500」:

1, 4-BDとアジピン酸とから得られる、数平均分子量2, 500のポリエステルジオール。

＊「BEA-2600」:

1, 4-BDとエチレングリコールとアジピン酸とから得られる、数平均分子量2, 600のポリエステルジオール。

＊「EA-1000」:

エチレングリコールとアジピン酸とから得られる、数平均分子量1, 000のポリエステルジオール。

＊「EA-2000」:

エチレングリコールとアジピン酸とから得られる、数平均分子量2, 000のポリエステルジオール。

＊「HiP-1000」:

1, 6-HDとイソフタル酸とから得られる、数平均分子量1, 000のポリエステルジオール。

＊「HoP-1500」:

1, 6-HDとオルソフタル酸とから得られる、数平均分子量1, 500のポリエステルジオール。

[0143] ＊「イソオクタン(分散媒)」:

「キョーワゾール C-800」(協和発酵ケミカル(株)製)。

＊「U-600(触媒)」:

ビスマス系触媒「ネオスタン U-600」(日東化成(株)製)。

[0144] <実施例I-16>

上記の実施例I-1～I-15は、それぞれ、第1の発明に係る好適な製造方法[1]および[2]のうち、[2]の製造方法(第3工程の前工程において一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させる製造方法)によるものである。

そこで、第1の発明に係る好適な製造方法のうち[1]の製造方法(第2工程において一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させる製造方法)の具体例として、実施例I-4と同一の処方により、下記の第1工程乃至第4工程を経て、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

[0145] (1)第1工程:

ポリエステルジオール(BEA-2600)677.3gと、ポリエステルジオール(EA-1000)169.3gと、ジ-2-エチルヘキシルアミン19.4gと、分散剤溶液(1)14.1gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」666.7gとを仕込んだこと以外は実施例1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

[0146] (2)第2工程:

第1工程で得られた分散液に、HDIを128.7gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加し、90～95℃で3時間にわたり、高分子ポリオール(a)とHDIとジ-2-エチルヘキシルアミンとを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)の分散液を調製した。

[0147] (3)第3工程:

第3工程の前工程で得られた分散液に水53gを添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と、水(e)とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

[0148] この実施例におけるx1、x3およびAは、それぞれ、実施例I-4におけるx1、x3およびAと同一である。

[0149] (4)第4工程:

第3工程で得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。得られた樹脂

の形状は真球状であり、安息角は 26° であった。

[0150] <比較例I-1>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(EBA-2600)341.2gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)511.8gと、分散剤溶液(2)14.2gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」666.7gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを143.3gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が1.33となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、水38g(イソシアネート基の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと、水とを、 $65\sim 70^{\circ}\text{C}$ にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.33であり、比率 $(x1/x3)$ が0である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-1は、一官能の活性水素基含有化合物(c)を使用しない比較例である。

[0151] <比較例I-2>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-2000)612.0gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)262.3gと、分散剤溶液(1)29.1gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」818.2gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを121.3gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、

前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が1.50となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、水43g(イソシアネート基の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと、水とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.50であり、比率 $(x1/x3)$ が0である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-2は、一官能の活性水素基含有化合物(c)を使用しない比較例である。

[0152] <比較例I-3>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-1000)384.4gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)192.2gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)192.2gと、分散剤溶液(2)25.6gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」600.0gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを197.5gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が1.67となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、1,6-HDを29.2g添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、1,6-HDの有する活性水素基(水酸基)とを反応させた。次いで、この系に、水4.4g(イソシアネート基の残部と当量)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。この比較例において、

比率 $[(x1 + x3) / A]$ は0.35、比率 $(x1 / x3)$ が0である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-3は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて低分子ポリオールを使用した比較例である。

[0153] <比較例I-4>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-2500)401.0gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)200.5gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)200.5gと、分散剤溶液(1)33.4gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」818.2gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを158.1gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[NCO] / [OH]$ が1.90となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、ジトリデシルアミン(炭素数が13のアルキル基を有する活性水素基含有化合物)50.8gを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、ジトリデシルアミンの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水68g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-4は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて、炭素数が12を超える長鎖のアルキル基を有する活性水素基含有化合物を使用した比較例である。

[0154] <比較例I-5>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-2000)272.8gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)506.6gと、分散剤溶液(2)3.9gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」666.7gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを175.5gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が2.20となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、テトラデカノール(炭素数が14のアルキル基を有する活性水素基含有化合物)36.4gを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、テトラデカノールの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水87g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-5は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて、炭素数が12を超える長鎖のアルキル基を有する活性水素基含有化合物を使用した比較例である。

[0155] <比較例I-6>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-2500)403.4gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)201.7gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)201.7gと、分散剤溶液(2)33.6gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」666.7gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを159.0gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050

gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が1.90となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、テトラデカノール(炭素数が14のアルキル基を有する活性水素基含有化合物)28.8gを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、テトラデカノールの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水69g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-6は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて、炭素数が12を超える長鎖のアルキル基を有する活性水素基含有化合物を使用した比較例である。

[0156] <比較例I-7>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-1000)238.7gと、ポリエステルジオール(BA-2500)159.2gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)397.9gと、分散剤溶液(1)39.8gと、分散剤溶液(2)39.8gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」1500.0gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを194.3gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が1.65となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、エタノール2.1gを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、

エタノールの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水78g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-7は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて、炭素数が4未満のアルキル基を有する活性水素基含有化合物を使用した比較例である。

[0157] <比較例I-8>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-2500)413.2gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)206.6gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)206.6gと、分散剤溶液(2)34.4gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」1500.0gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを162.9gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が1.90となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、一官能の活性水素基含有化合物であるジエチレンジアミン2.7gを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、ジエチレンジアミンの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水80g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.90であり、比率 $(x1/x3)$ が3/

97である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-8は、比率($x1/x3$)が5/95未満(一官能の活性水素基含有化合物の割合が過小)の比較例である。

[0158] <比較例I-9>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-1000)138.5gと、ポリエステルジオール(EA-1000)138.5gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)277.0gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)138.5gと、分散剤溶液(2)28.9gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」1000.0gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを194.1gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[NCO]/[OH]$ が1.79となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、一官能の活性水素基含有化合物であるジ-2-エチルヘキシルアミン83.6gと、一官能の活性水素基含有化合物であるn-ブタノール25.7gとを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、ジ-2-エチルヘキシルアミンおよびn-ブタノールの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水42g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65~70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.89であり、比率($x1/x3$)が60/40である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-9は、比率($x1/x3$)が35/65を超える(一官能の活性水素基含有化合物の割合が過大)の比較例である。

[0159] <比較例I-10>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-2000)226.6gと、ポリエステルジオール(EBA-2600)188.8gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)399.8gと、分散剤溶液(1)62.9gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」538.5gを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを221.1gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[NCO]/[OH]$ が2.50となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、一官能の活性水素基含有化合物であるn-オクタノール8.2gとを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、n-オクタノールの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水135g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65~70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は1.50であり、比率($x1/x3$)が4/96である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-10は、比率($x1/x3$)が5/95未満(一官能の活性水素基含有化合物の割合が過小)の比較例である。

[0160] <比較例I-11>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-2500)435.9gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)435.9gと、分散剤溶液(1)7.2gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」666.7gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを101.7gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が1.30となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、一官能の活性水素基

含有化合物であるジ-2-エチルヘキシルアミン24.9gを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、ジ-2-エチルヘキシルアミンの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水16g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.30であり、比率 $(x1/x3)$ が37/63である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-11は、比率 $(x1/x3)$ が35/65を超える(一官能の活性水素基含有化合物の割合が過大)の比較例である。

[0161] <比較例I-12>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-1000)234.0gと、ポリエステルジオール(BA-2500)156.0gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)

390.0gと、分散剤溶液(1) 39.0gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」1000.0gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを190.5gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[NCO]/[OH]$ が1.65となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、一官能の活性水素基含有化合物であるn-ブタノール24.5gとを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、n-ブタノールの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水51g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は0.65であり、比率 $(x1/x3)$ が37/63である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-12は、比率 $(x1/x3)$ が35/65を超える(一官能の活性水素基含有化合物の割合が過大)の比較例である。

[0162] <比較例I-13>

下記表2に示す処方に従って、ポリエステルジオール(BA-1000)148.1gと、ポリエステルジオール(EA-2000)148.1gと、ポリエステルジオール(HiP-1000)74.1gと、ポリエステルジオール(HoP-1500)370.3gと、分散剤溶液(1)18.5gと、イソオクタン「キョーワゾール C-800」818.2gとを反応器に仕込んだこと以外は実施例I-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

次いで、得られた分散液にHDIを182.7gと、触媒「ネオスタン U-600」0.050

gとを添加したこと以外は実施例I-1の第2工程と同様にしてイソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製した。ここに、HDIと高分子ポリオールとの使用割合は、前者の有するイソシアネート基と、後者の有するポリオール基との比率 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ が2.00となる割合である。

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーの分散液に、一官能の活性水素基含有化合物であるジ-2-エチルヘキシルアミン57.7gと、一官能の活性水素基含有化合物であるn-ブタノール12.9gとを添加して、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の一部と、ジ-2-エチルヘキシルアミンおよびn-ブタノールの有する活性水素基とを反応させた。次いで、この系に、水61g(イソシアネート基の残部の10当量に相当)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーの有するイソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂の分散液を調製した。

この比較例において、比率 $[(x1+x3)/A]$ は1.00であり、比率 $(x1/x3)$ が38/62である。

次いで、得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液を用い、実施例I-1の第4工程と同様にして、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

この比較例I-13は、比率 $(x1/x3)$ が35/65を超える(一官能の活性水素基含有化合物の割合が過大)の比較例である。

[0163] [表2]

表2			比較例 I-1	比較例 I-2	比較例 I-3	比較例 I-4	比較例 I-5	比較例 I-6	比較例 I-7	比較例 I-8	比較例 I-9	比較例 I-10	比較例 I-11	比較例 I-12	比較例 I-13
高 分 子 ポ リ オ ー ル	BA-1000 [g]		—	—	384.4	—	—	—	238.7	—	138.5	—	—	234.0	148.1
	BA-2000 [g]		—	612.0	—	—	272.8	—	—	—	—	226.6	—	—	—
	BA-2500 [g]		—	—	—	401.0	—	403.4	159.2	413.2	—	—	435.9	156.0	—
	BEA-2600 [g]		341.2	—	—	—	—	—	—	—	—	188.8	—	—	—
	EA-1000 [g]		—	—	—	—	—	—	—	—	138.5	—	—	—	—
	EA-2000 [g]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	148.1
	HiP-1000 [g]		511.8	—	192.2	200.5	—	201.7	397.9	206.6	277.0	339.8	—	390.0	74.1
	HoP-1500 [g]		—	262.3	192.2	200.5	506.6	201.7	—	206.6	138.5	—	435.9	—	370.3
分 散 剤	分散剤溶液 (1) [g]		—	29.1	—	33.4	—	—	39.8	—	—	62.9	7.2	39.0	18.5
	分散剤溶液 (2) [g]		14.2	—	25.6	—	3.9	33.6	39.8	34.4	28.9	—	—	—	—
イソオクタン (分散媒) [g]			666.7	818.2	600.0	818.2	666.7	666.7	1500.0	1500.0	1000.0	538.5	666.7	1000.0	818.2
HDI [g]			143.3	121.3	197.5	158.1	175.5	159.0	194.3	162.9	194.1	221.1	101.7	190.5	182.7
U-600 (触媒) [g]			0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
プレポリマー [NCO] / [OH]			1.33	1.50	1.67	1.90	2.20	1.90	1.65	1.90	1.79	2.50	1.30	1.65	2.00
活 性 水 素 基 含 有 化 合 物	ジ-2-エチル ヘキシルアミン [g]		—	—	—	—	—	—	—	—	83.6	—	24.9	—	57.7
	ジ-アリルアミン [g]		—	—	—	—	—	—	—	2.7	—	—	—	—	—
	トデシルアミン [g]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	n-ブタノール [g]		—	—	—	—	—	—	—	—	25.7	—	—	24.5	12.9
	n-オクタノール [g]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.2	—	—	—
	ジ-トリデシルアミン [g]		—	—	—	50.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エタノール [g]		—	—	—	—	—	—	2.1	—	—	—	—	—	—
	テトラデカノール [g]		—	—	—	—	36.4	28.8	—	—	—	—	—	—	—
	1, 6-HD [g]		—	—	29.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水	添加量 [g]		38	43	4.4	68	87	69	78	80	42	135	16	51	61
	NCO基との 反応量 (計算値)	質量 [g]	3.8	4.3	4.4	6.8	8.7	6.9	7.8	8.0	4.2	13.5	1.6	5.1	6.1
		[モル]	0.209	0.240	0.247	0.378	0.484	0.381	0.432	0.445	0.231	0.749	0.088	0.281	0.337
x 1			0	0	0	0	0	0	0	0.028	0.692	0.063	0.103	0.330	0.413
x 3			0.418	0.480	0.494	0.756	0.968	0.762	0.864	0.890	0.462	1.514	0.176	0.562	0.674
(x 1 + x 3)			0.418	0.480	0.494	0.756	0.968	0.762	0.864	0.918	1.154	1.577	0.279	0.892	1.087
A			1.286	0.962	1.408	0.990	0.948	0.994	1.402	1.020	1.290	1.052	0.930	1.37	1.09
(x 1 + x 3) / A			0.33	0.50	0.35	0.76	1.02	0.77	0.62	0.90	0.89	1.50	0.30	0.65	1.00
(x 1 / x 3)			0	0	0	0	0	0	0	3/97	60/40	4/96	37/63	37/63	38/62

[0164] <粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の評価>

実施例I-1～I-16および比較例I-1～I-13により得られた粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の各々について、下記の項目について測定および評価した。結果を下記表3および表4に示す。

なお、比較例I-3および比較例I-7については、一部の項目に係る測定および評価を実施しなかった。

[0165] (1) 分子量測定:

GPC測定により、難溶融性物質(Mnが50万以上の成分)の割合(測定チャートにおけるピーク面積比率)、難溶融性物質を除いた成分における数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を求めた。測定条件は下記のとおりである。

- ・測定器:「HLC-8120」(東ソー(株)製)
- ・カラム:「TSKgel MultiporeH_{XL-M}」(東ソー(株)製)
粒径=5 μ m、サイズ=7.8mmID×30cm×4本
- ・キャリア:テトラヒドロフラン(THF)
- ・検出器:視差屈折
- ・サンプル:THF/n-メチルピロリドン=2/1の1%溶液
- ・検量線:標準ポリスチレン

[0166] (2) 平均粒径:

レーザー式粒度分析計「マイクロトラック HRA」(日機装(株)製)にて測定した粒径分布カーブにおける50%の累積パーセントの値を求めた。

[0167] (3) 溶融成形性(レベリング性):

230℃に加熱した金型に粉末ポリウレタン樹脂を10秒間熱溶融させ、未溶融の粉末を除去し、300℃のオープン内で45秒間放置した後、水冷するスラッシュ成形により、厚さ1mmの成形シートを作製した。このようにして得られたシートの溶融状態を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0168] (評価基準)

- 「◎」:溶融不良は認められない。
- 「○」:目立たない程度の溶融不良が多少認められる。
- 「×」:溶融不良がかなり認められる。

[0169] (4) 溶融成形性(ピンホールの状態):

上記(3)により得られたシートの表面におけるピンホールの有無および程度を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0170] (評価基準)

「◎」:ピンホールは認められない。

「○」:目立たない程度のピンホールが多少認められる。

「×」:ピンホールがかなり認められる。

[0171] (5)溶融成形性(脱型時のグリーン強度発現性):

上記(3)により得られたシートの脱型時における変形の有無および程度を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0172] (評価基準)

「◎」:変形は認められない。

「○」:僅かな変形が認められる。

「×」:明らかに変形が認められる。

[0173] (6)成形物の耐折れ皺性:

上記(3)により得られたシートを、脱型後30秒間放置し、180° 折り曲げた状態で30秒間保持し、これを拡開して24時間静置した後、折り曲げられた部分を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0174] (評価基準)

「◎」:折れ皺は認められない。

「○」:目立たない程度の折れ皺が多少認められる。

「×」:折れ皺が明確に認められる。

[0175] (7)成形物表面の耐摩耗性:

上記(3)により得られたシートについて、往復運動平面磨耗試験機を用いて、下記の条件で100往復の試験を行い、シート表面の状態を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0176] (条件)

- ・往復速度=40回/分
- ・摩擦子:30mm×12mm
- ・荷重=29.4N
- ・磨耗材:白綿かなきん3号を5枚積重したもの

[0177] 「◎」:損傷は認められない。

「○」:目立たない程度の損傷が多少認められる。

「×」:損傷が顕著に認められる。

[0178] (8)成形物の機械的特性:

上記(3)により得られたシートについて、JIS K 6251～6252に準じて引張試験および引裂試験を行い、引張強度、破断のびおよび引裂強度を測定した。

[0179] (9)成形物の耐ブルーミング性:

上記(3)により得られたシートを50℃の水中に48時間浸漬した後、これを乾燥し、表面におけるブルーミングの有無および程度を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0180] (評価基準)

「◎」:ブルーミングは認められない。

「○」:ブルーミングが僅かに認められる。

「×」:ブルーミングが顕著に認められる。

[0181] [表3]

[illegible]

[0182] [表4]

表 4	比較例 I-1	比較例 I-2	比較例 I-3	比較例 I-4	比較例 I-5	比較例 I-6	比較例 I-7	比較例 I-8	比較例 I-9	比較例 I-10	比較例 I-11	比較例 I-12	比較例 I-13
数平均分子量 (M _n)	60,000	78,000		29,000	35,000	33,000		52,000	13,000	31,000	14,000	16,000	16,000
重量平均分子量 (M _w)	150,000	250,000	*1)	76,000	81,000	84,000	*2)	130,000	31,000	95,000	30,000	35,000	32,000
難溶融性物質 の割合 [P A %]	25	40		11	9	10		25	4	60	2	2	3
平均粒径 [μ m]	150	180	130	230	150	140	—	130	100	160	150	160	150
溶解性	×	×	—	◎	◎	◎	—	×	◎	×	◎	◎	◎
融成性	×	×	—	◎	◎	◎	—	×	◎	×	◎	◎	◎
形状性	◎	◎	—	◎	◎	◎	—	◎	×	◎	×	×	×
成形時のグリーン 強度発現性													
成形物の耐折れ皺性	◎	◎	—	◎	◎	◎	—	◎	×	◎	×	×	×
成形物表面の耐摩耗性	◎	◎	—	◎	◎	◎	—	◎	×	◎	×	×	×
機械的 特性	7	3	—	13	14	14	—	5	9	3	5	6	8
引張強度 [M P a]													
破断のび [%]	350	320	—	600	530	540	—	320	600	200	330	350	400
引裂強度 [k N / m]	35	25	—	52	56	50	—	33	40	18	25	28	33
耐ブルームイング性	◎	◎	—	×	×	×	—	◎	○	◎	◎	◎	◎

[0183] *1)ロットごとに分子量が変動した。これは、イソシアネート基の残部と、水の有する活性水素基との反応を $R=0.98$ で制御しようと試みたが、添加した水の一部が蒸発し、所定量(イソシアネート基の残部と当量)の活性水素基を、イソシアネート基の残部と確実に反応させることができなかったからである。

[0184] *2)ロットごとに分子量が大きく変動した。これは、エタノールの蒸発によるものと考えられる。

[0185] <実施例II-1>

(1)第1工程:

攪拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた容量3Lの反応器に、1,4-BDとアジピン酸とから得られる数平均分子量1,000のポリエステルジオール(PBA-1000)170.2gと、1,4-BDとエチレングリコールとアジピン酸とから得られる数平均分子量2,600のポリエステルジオール(PBEA-2600)255.3gと、1,6-HDとイソフタル酸とから得られる数平均分子量1,000のポリエステルジオール(PHiP-1000)255.3gと、1,6-HDとオルソフタル酸とから得られる数平均分子量1,500のポリエステルジオール(PHoP-1500)170.2gと、一官能の活性水素基含有化合物(c)であるジ-2-エチルヘキシルアミン(D-2EHA)9.23gと、分散剤溶液(1)18.4gと、非水系の分散媒としてイソオクタン「キョーワゾール C-800」(協和発酵ケミカル(株)製)670.6gとを仕込み、90~95℃で1時間攪拌することにより、高分子ポリオール(a)(PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)をイソオクタン中に分散させて、非水系の分散液を調製した。

[0186] (2)第2工程:

第1工程で得られた分散液に、有機ポリイソシアネート(b)であるヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)139.3gと、ビスマス系触媒「ネオスタン U-600」(日東化成(株)製)0.050gとを添加し、90~95℃で3時間にわたり、高分子ポリオール(a)とHDIとジ-2-エチルヘキシルアミンとを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0187] (3)第3工程の前工程:

第2工程により得られた分散液に、二官能の活性水素基含有化合物(d)である1,

4-BDの2.41gおよび1,6-HDの1.36gを添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと1,4-BDと1,6-HDとを65～70℃にて反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成して、その分散液を調製した。

[0188] (4)第3工程:

第3工程の前工程で得られた分散液に、水24.1g[イソシアネート基末端プレポリマー(I)のイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと水とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで鎖延長反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

この実施例において、比率 $[(x1+x2+x3)/A]$ は0.300、比率 $[x1/(x2+x3)]$ は0.111、比率 $(x2/x3)$ は0.286である。

[0189] (5)第4工程:

第3工程で得られたポリウレタンウレア樹脂の分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、下記に示す添加剤(i)～(v)を添加し、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」(綜研化学(株)製)0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。得られた樹脂の形状は真球状であり、安息角は26°であった。

[0190] [添加剤]

(i) 黒色顔料:カーボンブラック分散顔料「PV-817」(住化カラー(株)製)と、酸化チタン分散顔料「PV-7A1301」(住化カラー(株)製)との混合物(混合比=70/30)、添加量=樹脂に対して1.5質量%。

(ii) 酸化防止剤:「イルガノックス245」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、添加量=0.25g。

(iii) 紫外線吸収剤:「チヌビン 213」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、添加量=0.15g。

(iv) 光安定剤:「チヌビン 765」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、添加量=0.15g。

(v) 内部離型剤:「SH200-100,000cs」(東レ・ダウコーニング(株)製)、添加量=0.20g。

[0191] <実施例II-2～II-14>

下記の第1工程、第2工程、第3工程の前工程、第3工程および第4工程を経て、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の各々を調製した。

[0192] (1)第1工程:

下記表5に示す処方に従って、高分子ポリオール(a) (PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)と、一官能の活性水素基含有化合物(c)と、分散剤溶液(1)と、非水系の分散媒(イソオクタン)とを反応器に仕込んだこと以外は実施例II-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

[0193] (2)第2工程:

下記表5に示す処方に従って、各実施例の第1工程で得られた分散液に、HDIと触媒「U-600」とを添加したこと以外は実施例II-1の第2工程と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0194] (3)第3工程の前工程:

下記表5に示す処方に従って、各実施例の第2工程で得られた分散液に、1, 4-BDと1, 6-HDとを添加したこと以外は実施例II-1の第3工程の前工程と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成して、その分散液を調製した。

[0195] (4)第3工程:

下記表5に示す処方に従って、各実施例の第3工程の前工程で得られた分散液に、水[イソシアネート基末端プレポリマー(I)のイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加したこと以外は実施例II-1の第3工程と同様にして、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

各実施例において、比率 $[(x1 + x2 + x3) / A]$ 、比率 $[x1 / (x2 + x3)]$ および比率 $(x2 / x3)$ の値を下記表5に併せて示す。

[0196] (5)第4工程:

各実施例の第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)～(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は何れも真球状であり、安息角は何れも 26° であった。

[0197] [表5]

表 5	実施例 II-1	実施例 II-2	実施例 II-3	実施例 II-4	実施例 II-5	実施例 II-6	実施例 II-7	実施例 II-8	実施例 II-9	実施例 II-10	実施例 II-11	実施例 II-12	実施例 II-13	実施例 II-14
(a)	PBA-1000 (g)	170.2	165.6	157.1	147.7	145.9	159.2	153.2	158.9	158.7	153.6	153.1	160.0	158.1
	PBEA-2600 (g)	255.3	248.4	235.7	221.5	218.9	238.7	229.8	238.4	238.1	230.4	229.6	239.9	237.1
	PHiP-1000 (g)	255.3	248.4	235.7	221.5	218.9	238.7	229.8	238.4	238.1	230.4	229.6	239.9	237.1
	PHoP-1500 (g)	170.2	165.6	157.1	147.7	145.9	159.2	153.2	158.9	158.7	153.6	153.1	160.0	158.1
分散剤溶液 (l)	(g)	18.4	17.9	17.0	16.0	15.8	17.2	16.6	17.2	17.2	16.6	16.6	17.3	17.1
イソオクタン (分散媒)	(g)	670.6	673.0	677.5	682.6	683.5	678.3	676.1	680.3	680.0	672.0	671.2	677.7	677.6
(b)	HD I	139.3	156.4	188.0	223.1	229.7	190.4	183.3	190.1	189.9	183.7	183.1	191.4	189.1
U-600 (触媒)	(g)	0.050	0.050	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.050	0.050	0.051	0.051
(c)	D-2 EHA	9.23	14.97	25.57	37.37	39.57	12.95	49.86	25.86	25.82	24.99	24.91	—	—
	n-ブタノール (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.99	—
	n-オクタノール (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ラウリルアルコール (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.85
(d)	1, 4-BD	2.41	3.91	6.68	9.76	10.34	7.15	5.80	1.01	1.69	17.95	19.52	6.80	6.72
	1, 6-HD	1.36	2.20	3.75	5.49	5.81	4.02	3.26	0.57	0.95	10.09	10.97	3.82	3.78
(e)	水 (添加量)	24.1	39.1	66.8	97.6	103.3	71.4	57.8	83.9	81.9	32.6	27.9	68.0	67.2
	水 (反応量) 計算値 (g)	2.41	3.91	6.68	9.76	10.33	7.14	5.78	8.39	8.19	3.25	2.79	6.80	6.72
x 1	[モル]	0.038	0.062	0.106	0.155	0.164	0.054	0.206	0.107	0.107	0.103	0.103	0.108	0.107
x 2	[モル]	0.076	0.124	0.212	0.310	0.328	0.227	0.184	0.032	0.053	0.559	0.619	0.216	0.213
x 3	[モル]	0.268	0.434	0.741	1.083	1.147	0.792	0.642	0.932	0.909	0.362	0.309	0.755	0.746
A	[モル]	1.275	1.240	1.176	1.106	1.092	1.192	1.147	1.190	1.188	1.150	1.146	1.198	1.183
$(x 1 + x 2 + x 3) / A$		0.300	0.500	0.900	1.400	1.500	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900
$x 1 / (x 2 + x 3)$		0.111	0.111	0.111	0.111	0.111	0.053	0.250	0.111	0.111	0.111	0.111	0.111	0.111
$x 2 / x 3$		0.286	0.286	0.286	0.286	0.286	0.286	0.286	0.034	0.059	1.571	2.000	0.286	0.286

[0198] 上記表5および下記表6において、略号で示される物質は以下のとおりである。

*「PBA-1000」:

1, 4-BDとアジピン酸とから得られる、数平均分子量1, 000のポリエステルジオール。

＊「PBEA-2600」:

1, 4-BDとエチレングリコールとアジピン酸とから得られる、数平均分子量2, 600のポリエステルジオール。

＊「PHiP-1000」:

1, 6-HDとイソフタル酸とから得られる、数平均分子量1, 000のポリエステルジオール。

＊「PHoP-1500」:

1, 6-HDとオルソフタル酸とから得られる、数平均分子量1, 500のポリエステルジオール。

＊「イソオクタン(分散媒)」:

「キョーワゾール C-800」(協和発酵ケミカル(株)製)。

＊「U-600(触媒)」:

ビスマス系触媒「ネオスタン U-600」(日東化成(株)製)。

＊「D-2EHA」:

ジ-2-エチルヘキシルアミン。

[0199] <比較例II-1～II-6>

下記の第1工程、第2工程、第3工程の前工程、第3工程および第4工程を経て、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の各々を調製した。

[0200] (1)第1工程:

下記表6に示す処方に従って、高分子ポリオール(PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)と、ジ-2-エチルヘキシルアミン(D-2EHA)と、分散剤溶液(1)と、非水系の分散媒(イソオクタン)とを反応器に仕込んだこと以外は実施例II-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

[0201] (2)第2工程:

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第1工程で得られた分散液に、HDIと触媒「U-600」とを添加したこと以外は実施例II-1の第2工程と同様にして、イソシ

アネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0202] (3) 第3工程の前工程：

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第2工程で得られた分散液に、1, 4-BDと1, 6-HDとを添加したこと以外は実施例II-1の第3工程の前工程と同様にし、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0203] (4) 第3工程：

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第3工程の前工程で得られた分散液に、水〔イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基(計算値)の10当量に相当〕を添加したこと以外は実施例II-1の第3工程と同様にし、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

[0204] 各比較例において、比率 $[(x1 + x2 + x3) / A]$ 、比率 $[x1 / (x2 + x3)]$ および比率 $(x2 / x3)$ の値を下記表6に併せて示す。

比較例II-1および比較例II-2は、比率 $[(x1 + x2 + x3) / A]$ の値が本発明の範囲外の例であり、比較例II-3および比較例II-4は、比率 $[x1 / (x2 + x3)]$ の値が本発明の範囲外の例であり、比較例II-5および比較例II-6は、比率 $(x2 / x3)$ の値が本発明の範囲外の範囲外の例である。

[0205] (5) 第4工程：

各比較例の第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)～(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は何れも真球状であり、安息角は何れも 26° であった。

[0206] <比較例II-7～II-9>

下記の第1工程、第2工程、第3工程の前工程、第3工程および第4工程を経て、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の各々を調製した。

[0207] (1) 第1工程：

下記表6に示す処方に従って、高分子ポリオール(PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)と、分散剤溶液(1)と、非水系の分散媒(イソ

オクタン)とを反応器に仕込んだこと以外は実施例II-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

[0208] (2)第2工程:

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第1工程で得られた分散液に、HDIと触媒「U-600」とを添加したこと以外は実施例II-1の第2工程と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0209] (3)第3工程の前工程:

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第2工程で得られた分散液に、1,4-BDと1,6-HDとを添加したこと以外は実施例II-1の第3工程の前工程と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0210] (4)第3工程:

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第3工程の前工程で得られた分散液に、水[イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加したこと以外は実施例II-1の第3工程と同様にして、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

[0211] 各比較例において、比率 $[(x1+x2+x3)/A]$ 、比率 $[x1/(x2+x3)]$ および比率 $(x2/x3)$ の値を下記表6に併せて示す。

比較例II-7~II-9は、一官能の活性水素基含有化合物(c)を使用しない例である。

[0212] (5)第4工程:

各比較例の第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)~(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は何れも真球状であり、安息角は何れも 26° であった。

[0213] <比較例II-10~II-12>

下記の第1工程、第2工程、第3工程の前工程、第3工程および第4工程を経て、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の各々を調製した。

[0214] (1)第1工程:

下記表6に示す処方に従って、高分子ポリオール(PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)と、一官能の活性水素基含有化合物と、分散剤溶液(1)と、非水系の分散媒(イソオクタン)とを反応器に仕込んだこと以外は実施例II-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

[0215] (2)第2工程:

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第1工程で得られた分散液に、HDIと触媒「U-600」とを添加したこと以外は実施例II-1の第2工程と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0216] (3)第3工程の前工程:

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第2工程で得られた分散液に、1,4-BDと1,6-HDとを添加したこと以外は実施例II-1の第3工程の前工程と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0217] (4)第3工程:

下記表6に示す処方に従って、各比較例の第3工程の前工程で得られた分散液に、水[イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加したこと以外は実施例II-1の第3工程と同様にして、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

[0218] 各比較例において、比率 $[(x1+x2+x3)/A]$ 、比率 $[x1/(x2+x3)]$ および比率 $(x2/x3)$ の値を下記表6に併せて示す。

比較例II-10は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて、ジトリデシルアミン(炭化水素基の炭素数=13)を使用した例であり、比較例II-11は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて、エタノール(炭化水素基の炭素数=2)を使用した例であり、比較例II-12は、一官能の活性水素基含有化合物(c)に代えて、テトラデカノール(炭化水素基の炭素数=14)を使用した例である。

また、比較例II-10~II-12において、一官能の活性水素基含有化合物の仕込み量は、当該化合物の高分子ポリオール(a)に対するモル比が、実施例II-3におけるジ-2-エチルヘキシルアミンの高分子ポリオール(a)に対するモル比と一致する

量とした。

[0219] (5) 第4工程:

各比較例の第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)~(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は何れも真球状であり、安息角は何れも 26° であった。

[0220] <比較例II-13>

下記の第1工程、第2工程、第3工程および第4工程を経て、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

[0221] (1) 第1工程:

下記表6に示す処方に従って、高分子ポリオール(PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)と、分散剤溶液(1)と、非水系の分散媒(イソオクタン)とを反応器に仕込んだこと以外は実施例II-1の第1工程と同様にして非水系の分散液を調製した。

[0222] (2) 第2工程:

下記表6に示す処方に従って、第1工程で得られた分散液に、HDIと触媒「U-600」を添加したこと以外は実施例II-1の第2工程と同様にして、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0223] (3) 第3工程:

下記表6に示す処方に従って、第2工程で得られた分散液に、水[イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加したこと以外は実施例II-1の第3工程と同様にして、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

[0224] この比較例において、比率 $[(x1+x2+x3)/A]$ は0.90、比率 $[x1/(x2+x3)]$ および比率 $(x2/x3)$ は何れも0である。

比較例II-13は、一官能の活性水素基含有化合物(c)および二官能の活性水素基含有化合物(d)の何れも使用しない例である。

[0225] (4)第4工程:

第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)～(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は真球状であり、安息角は 26° であった。

[0226] [表6]

表 6	比較例 II-1	比較例 II-2	比較例 II-3	比較例 II-4	比較例 II-5	比較例 II-6	比較例 II-7	比較例 II-8	比較例 II-9	比較例 II-10	比較例 II-11	比較例 II-12	比較例 II-13
(a)	PBA-1000 [g]	172.6	142.5	160.0	149.5	159.0	152.8	161.5	161.2	160.9	154.9	160.5	160.0
	PBEA-2600 [g]	258.9	213.8	240.0	224.3	238.5	229.2	242.2	241.9	241.4	232.3	240.7	240.0
	PHIP-1000 [g]	258.9	213.8	240.0	224.3	238.5	229.2	242.2	241.9	241.4	232.3	240.7	240.0
	PHOP-1500 [g]	172.6	142.5	160.0	149.5	159.0	152.8	161.5	161.2	160.9	154.9	160.5	160.0
分散剤溶液 (1)	[g]	18.7	15.4	17.3	16.2	17.2	16.6	17.5	17.5	17.4	16.8	17.4	17.3
イソオクタン (分散媒)	[g]	669.3	685.3	678.6	674.7	680.5	670.7	679.4	679.1	678.6	677.4	677.8	679.1
(b)	HDI	130.4	242.3	191.4	178.9	190.2	182.8	193.2	192.9	192.5	185.3	191.9	191.7
U-600 (触媒)	[g]	0.050	0.051	0.051	0.051	0.051	0.050	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051
(c)	D-2EHA	6.24	43.80	7.81	72.98	25.87	24.86	-	-	-	-	-	-
ジートリデシルアミン	[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エタノール	[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
テトラデカノール	[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(d)	1, 4-BD	1.63	11.44	7.34	4.95	0.68	20.46	6.86	7.63	8.55	6.58	6.82	6.70
	1, 6-HD	0.92	6.43	4.12	2.78	0.38	11.50	3.86	4.29	4.81	3.70	3.83	3.76
(e)	水 (添加量)	16.3	114.4	73.2	49.4	84.9	25.0	78.4	76.1	73.3	65.8	68.2	97.2
	水 (反応量) 計算値	1.63	11.44	7.32	4.94	8.49	2.50	7.84	7.61	7.33	6.58	6.82	9.72
x 1	[モル]	0.026	0.181	0.032	0.302	0.107	0.103	0	0	0	0	0	0
x 2	[モル]	0.052	0.363	0.233	0.157	0.021	0.649	0.218	0.242	0.271	0.209	0.216	0
x 3	[モル]	0.181	1.270	0.813	0.548	0.943	0.278	0.871	0.845	0.813	0.731	0.757	1.080
A	[モル]	1.292	1.067	1.198	1.119	1.191	1.144	1.209	1.207	1.205	1.160	1.201	1.200
(x 1 + x 2 + x 3) / A		0.200	1.700	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.810	0.810	0.900
x 1 / (x 2 + x 3)		0.111	0.111	0.031	0.429	0.111	0.111	0	0	0	0	0	0
x 2 / x 3		0.286	0.286	0.286	0.286	0.023	2.333	0.250	0.286	0.333	0.286	0.286	0

[0227] <粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の評価>

実施例II-1～II-14および比較例II-1～II-13により得られた粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の各々について、下記(1)～(12)の項目について測定および評価した。結果を下記表7および表8に示す。

なお、比較例II-11については、一部の項目に係る測定および評価を実施しな

った。

[0228] (1) 分子量測定:

GPC測定により、難溶融性物質(Mnが50万以上の成分)の割合(測定チャートにおけるピーク面積比率)、難溶融性物質を除いた成分における数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を求めた。測定条件は下記のとおりである。

- ・測定器:「HLC-8120」(東ソー(株)製)
- ・カラム:「TSKgel MultiporeH_{XL-M}」(東ソー(株)製)
粒径=5 μ m、サイズ=7.8mmID×30cm×4本
- ・キャリア:テトラヒドロフラン(THF)
- ・検出器:視差屈折
- ・サンプル:THF/n-メチルピロリドン=2/1の1%溶液
- ・検量線:標準ポリスチレン

[0229] (2) 平均粒径:

レーザー式粒度分析計「マイクロトラック HRA」(日機装(株)製)にて測定した粒径分布カーブにおける50%の累積パーセントの値を求めた。

[0230] (3) 高温溶融成形性(レベリング性):

230℃に加熱した金型に粉末ポリウレタン樹脂を10秒間熱溶融させ、未溶融の粉末を除去し、300℃のオープン内で45秒間放置した後、水冷するスラッシュ成形により、厚さ1mmの成形シートを作製した。このようにして得られたシートの溶融状態を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0231] (評価基準)

- 「◎」:溶融不良は認められない。
- 「○」:目立たない程度の溶融不良が多少認められる。
- 「×」:溶融不良がかなり認められる。

[0232] (4) 高温溶融成形性(ピンホールの状態):

上記(3)により得られたシートの表面におけるピンホールの有無および程度を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0233] (評価基準)

「◎」:ピンホールは認められない。

「○」:目立たない程度のピンホールが多少認められる。

「×」:ピンホールがかなり認められる。

[0234] (5) 高温溶融成形性(脱型時のグリーン強度発現性):

上記(3)により得られたシートの脱型時における変形の有無および程度を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0235] (評価基準)

「◎」:変形は認められない。

「○」:僅かな変形が認められる。

「×」:明らかに変形が認められる。

[0236] (6) 低温溶融成形性(レベリング性):

210℃に加熱した金型に粉末ポリウレタン樹脂を10秒間熱溶融させ、未溶融の粉末を除去し、270℃のオープン内で45秒間放置した後、水冷するスラッシュ成形により、厚さ1mmの成形シートを作製した。このようにして得られたシートの溶融状態を目視

により観察し、上記(3)と同一の基準に従って評価した。

[0237] (7) 低温溶融成形性(ピンホールの状態):

上記(6)により得られたシートの表面におけるピンホールの有無および程度を目視により観察し、上記(4)と同一の基準に従って評価した。

[0238] (8) 低温溶融成形性(脱型時のグリーン強度発現性):

上記(6)により得られたシートの脱型時における変形の有無および程度を目視により観察し、上記(5)と同一の基準に従って評価した。

[0239] (9) 成形物の表面特性(成形物の耐折れ皺性):

上記(6)により得られたシートを、脱型後30秒間放置し、180° 折り曲げた状態で30秒間保持し、これを拡開して24時間静置した後、折り曲げられた部分を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0240] (評価基準)

「◎」:折れ皺は認められない。

「○」:目立たない程度の折れ皺が多少認められる。

「×」:折れ皺が明確に認められる。

[0241] (10)成形物の表面特性(耐摩耗性):

上記(6)により得られたシートについて、往復運動平面磨耗試験機を用いて、下記の条件で100往復の試験を行い、シート表面の状態を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0242] (条件)

- ・往復速度=40回/分
- ・摩擦子:30mm×12mm
- ・荷重=29.4N
- ・磨耗材:白綿かなきん3号を5枚積重したもの

[0243] 「◎」:損傷は認められない。

「○」:目立たない程度の損傷が多少認められる。

「×」:損傷が顕著に認められる。

[0244] (11)成形物の表面特性(耐ブルーミング性):

上記(6)により得られたシートを50℃の水中に48時間浸漬した後、これを乾燥し、表面におけるブルーミングの有無および程度を目視により観察し、下記の基準に従って評価した。

[0245] (評価基準)

「◎」:ブルーミングは認められない。

「○」:ブルーミングが僅かに認められる。

「×」:ブルーミングが顕著に認められる。

[0246] (12)成形物の機械的特性:

上記(6)により得られたシートについて、JIS K 6251~6252に準じて引張試験および引裂試験を行い、引張強度、破断のびおよび引裂強度を測定した。

[0247] [表7]

表 7	実施例 Ⅱ－1	実施例 Ⅱ－2	実施例 Ⅱ－3	実施例 Ⅱ－4	実施例 Ⅱ－5	実施例 Ⅱ－6	実施例 Ⅱ－7	実施例 Ⅱ－8	実施例 Ⅱ－9	実施例 Ⅱ－10	実施例 Ⅱ－11	実施例 Ⅱ－12	実施例 Ⅱ－13	実施例 Ⅱ－14
数平均分子量（Mn）	26,000	29,000	35,000	37,000	38,000	45,000	22,000	30,000	32,000	37,000	38,000	34,000	35,000	36,000
重量平均分子量（Mw）	54,000	61,000	71,000	80,000	83,000	93,000	47,000	65,000	68,000	75,000	77,000	70,000	71,000	73,000
難溶融性物質の割合〔P A %〕	3	4	8	17	20	17	4	20	16	0	0	8	8	8
平均粒径 〔μm〕	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
溶 融 成 形 性	レベリング性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ピンホールの状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	脱型時のグリーン 強度発現性	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	レベリング性	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
表面特性	ピンホールの状態	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	脱型時のグリーン 強度発現性	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	成形物の耐折れ靱性	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	成形物表面の耐摩耗性	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
機械的特性	耐ブルーミング性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	引張強度〔MPa〕	15	16	18	13	12	12	17	22	16	17	19	19	18
	破断のび〔%〕	600	580	550	430	400	620	530	590	590	560	530	580	630
	引裂強度〔kN/m〕	58	65	70	52	45	48	60	71	65	63	71	67	65

[0248] [表8]

表 8	比較例 II-1	比較例 II-2	比較例 II-3	比較例 II-4	比較例 II-5	比較例 II-6	比較例 II-7	比較例 II-8	比較例 II-9	比較例 II-10	比較例 II-11	比較例 II-12	比較例 II-13
数平均分子量 (M _n)	24,000	38,000	56,000	15,000	29,000	38,000	70,000	73,000	75,000	38,000		37,000	40,000
重量平均分子量 (M _w)	50,000	86,000	128,000	32,000	64,000	76,000	180,000	172,000	164,000	79,000	*1)	76,000	80,000
難溶融性物質の割合 [P A %]	0	25	22	0	23	0	25	22	20	8		8	30
平均粒径 [μm]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	-	150	150
溶 融 成 形 性	レベリング性	○	○	◎	○	◎	×	×	×	◎	-	◎	×
	ピンホールの状態	◎	○	◎	○	◎	×	×	×	◎	-	◎	×
	脱型時のグリーン 強度発現性	×	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	-	◎	◎
表面 特 性	レベリング性	◎	×	◎	×	◎	×	×	×	◎	-	◎	×
	ピンホールの状態	◎	×	×	◎	◎	×	×	×	◎	-	◎	×
	脱型時のグリーン 強度発現性	×	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	-	◎	◎
機 械 的 特 性	成形物の耐折れ癖性	×	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	-	◎	◎
	成形物表面の耐摩耗性	×	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	-	◎	◎
	耐ブルーミング性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	-	×	◎
引張強度 [M P a]	17	6	8	7	8	19	3	5	6	17	-	16	20
破断のび [%]	650	360	300	350	400	570	250	280	300	500	-	650	350
引裂強度 [k N / m]	55	35	25	35	40	55	20	22	24	67	-	62	60

[0249] *1)ロットごとに分子量が大きく変動した。これは、エタノールの蒸発によるものと考えられる。

[0250] 上記の実施例II-1～II-14は、それぞれ、第2の発明に係る好適な製造方法[1]～[4]のうち、[1]の製造方法によるものである。

そこで、第2の発明に係る好適な製造方法のうち、[2]～[4]の製造方法の具体例として、実施例II-3と同一の処方の実施例II-15～II-17によって粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造し、得られた樹脂の各々について、上記(1)～(12)の項目について測定および評価した。これらの結果を、実施例II-3の結果と併せて下記表9に示す。表9に示す結果から、第2の発明に係る好適な製造方法[1](実施例II-3)および[2]～[4]のいずれの製造方法を採用しても、得られる樹脂の評価結果は良好であることが理解される。

[0251] <実施例II-15>

(1)第1工程:

攪拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた容量3Lの反応器に、ポリエステルジオール(PBA-1000)157.1gと、ポリエステルジオール(PBEA-2600)235.7gと、ポリエステルジオール(PHiP-1000)235.7gと、ポリエステルジオール(PHoP-1500)157.1gと、一官能の活性水素基含有化合物(c)であるジ-2-エチルヘキシルアミン25.57gと、二官能の活性水素基含有化合物(d)である1,4-BDの6.68gおよび1,6-HDの3.75gと、分散剤溶液(1)17.0gと、非水系の分散媒としてイソオクタン「キョーワゾール C-800」(協和発酵ケミカル(株)製)677.5gとを仕込み、90～95℃で1時間攪拌することにより、高分子ポリオール(a)(PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)をイソオクタン中に分散させて、非水系の分散液を調製した。

[0252] (2)第2工程:

第1工程で得られた分散液に、有機ポリイソシアネート(b)であるヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)188.0gと、ビスマス系触媒「ネオスタン U-600」(日東化成(株)製)0.051gとを添加し、90～95℃で3時間にわたり、高分子ポリオール(a)とHDIとジ-2-エチルヘキシルアミンと1,4-BDと1,6-HDとを反応させることにより

、イソシアネート基末端プレポリマー (I) を形成して、その分散液を調製した。

[0253] (3) 第3工程:

第2工程で得られた分散液に、水66.8g[イソシアネート基末端プレポリマー (I) のイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと水とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで鎖延長反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

[0254] この実施例におけるx1、x2、x3およびAは、それぞれ、実施例II-3におけるx1、x2、x3およびAと同一である。

[0255] (4) 第4工程:

第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)～(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は真球状であり、安息角は26°であった。

[0256] <実施例II-16>

(1) 第1工程:

攪拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた容量3Lの反応器に、ポリエス
テルジオール(PBA-1000)157.1gと、ポリエステルジオール(PBEA-2600)235.7gと、ポリエステルジオール(PHiP-1000)235.7gと、ポリエステルジオール(PHoP-1500)157.1gと、二官能の活性水素基含有化合物(d)である1,4-BDの6.68gおよび1,6-HDの3.75gと、分散剤溶液(1)17.0gと、非水系の分散媒としてイソオクタン「キョーワゾール C-800」(協和発酵ケミカル(株)製)677.5gとを仕込み、90～95℃で1時間攪拌することにより、高分子ポリオール(a)(PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)をイソオクタン中に分散させて、非水系の分散液を調製した。

[0257] (2) 第2工程:

第1工程で得られた分散液に、有機ポリイソシアネート(b)であるヘキサメチレンジイ

ソシアネート(HDI) 188. 0gと、ビスマス系触媒「ネオスタン U-600」(日東化成(株)製) 0. 051gとを添加し、90～95℃で3時間にわたり、高分子ポリオール(a)とHDIと1, 4-BDと1, 6-HDとを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0258] (3)第3工程の前工程:

第2工程により得られた分散液に、一官能の活性水素基含有化合物(c)であるジ-2-エチルヘキシルアミン25. 57gを添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと2-エチルヘキシルアミンとを65～70℃にて反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成して、その分散液を調製した。

[0259] (4)第3工程:

第3工程の前工程で得られた分散液に、水66. 8g[イソシアネート基末端プレポリマー(I)のイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと水とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで鎖延長反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

[0260] この実施例におけるx1、x2、x3およびAは、それぞれ、実施例II-3におけるx1、x2、x3およびAと同一である。

[0261] (5)第4工程:

第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)～(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0. 30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は真球状であり、安息角は26°であった。

[0262] <実施例II-17>

攪拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた容量3Lの反応器に、ポリエステルジオール(PBA-1000) 157. 1gと、ポリエステルジオール(PBEA-2600) 235. 7gと、ポリエステルジオール(PHiP-1000) 235. 7gと、ポリエステルジオール(PHoP-1500) 157. 1gと、分散剤溶液(1) 17. 0gと、非水系の分散媒としてイソオクタン「キョーワゾール C-800」(協和発酵ケミカル(株)製) 677. 5gとを仕込

み、90～95℃で1時間攪拌することにより、高分子ポリオール(a) (PBA-1000、PBEA-2600、PHiP-1000およびPHoP-1500)をイソオクタン中に分散させて、非水系の分散液を調製した。

[0263] (2)第2工程:

第1工程で得られた分散液に、有機ポリイソシアネート(b)であるヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)188.0gと、ビスマス系触媒「ネオスタン U-600」(日東化成(株)製)0.051gとを添加し、90～95℃で3時間にわたり、高分子ポリオール(a)とHDIとを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを形成して、その分散液を調製した。

[0264] (3)第3工程の前工程:

第2工程により得られた分散液に、一官能の活性水素基含有化合物(c)であるジ-2-エチルヘキシルアミン25.57g、二官能の活性水素基含有化合物(d)である1,4-BDの6.68gおよび1,6-HDの3.75gを添加し、イソシアネート基末端プレポリマーとジ-2-エチルヘキシルアミンと1,4-BDと1,6-HDとを65～70℃にて反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー(I)を形成して、その分散液を調製した。

[0265] (4)第3工程:

第3工程の前工程で得られた分散液に、水66.8g[イソシアネート基末端プレポリマー(I)のイソシアネート基(計算値)の10当量に相当]を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと水とを、65～70℃にて、イソシアネート基が消費されるまで鎖延長反応させることにより、ポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製した。

[0266] この実施例におけるx1、x2、x3およびAは、それぞれ、実施例II-3におけるx1、x2、x3およびAと同一である。

[0267] (5)第4工程:

第3工程で得られた分散液から固形分(ポリウレタンウレア樹脂)を濾別し、これに、実施例II-1で用いた添加剤(i)～(v)を添加し(それぞれの添加量も実施例II-1と同じとした。)、これを乾燥した後、打粉剤「MP1451」0.30gを添加することにより、粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製した。

得られた樹脂の形状は真球状であり、安息角は 26° であった。

[0268] [表9]

表 9			実施例 II-15	実施例 II-16	実施例 II-17	実施例 II-3
数平均分子量 (M _n)			35,000	36,000	36,000	35,000
重量平均分子量 (M _w)			72,000	73,000	71,000	71,000
難溶融性物質の割合 [P A %]			8	8	8	8
平均粒径 [μm]			150	150	150	150
溶 融 成 形 性	高 温	レベリング性	◎	◎	◎	◎
		ピンホールの状態	◎	◎	◎	◎
		脱型時のグリーン 強度発現性	◎	◎	◎	◎
	低 温	レベリング性	◎	◎	◎	◎
		ピンホールの状態	◎	◎	◎	◎
		脱型時のグリーン 強度発現性	◎	◎	◎	◎
表 面 特 性	成形物の耐折れ皺性		◎	◎	◎	◎
	成形物表面の耐摩耗性		◎	◎	◎	◎
	耐ブルーミング性		◎	◎	◎	◎
機 械 的 特 性	引張強度 [M P a]		17	18	18	18
	破断のび [%]		530	550	530	550
	引裂強度 [k N / m]		65	65	70	70

産業上の利用可能性

[0269] 本発明の製造方法により得られる粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂は、スラッシュ成形用の粉末材料として好適である。当該ポリウレタンウレア樹脂によるスラッシュ成形物は、特に自動車の内装材として好適であり、またソファ等室内家具の材料としても有用である。

請求の範囲

- [1] 粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法であって、
高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、及び、活性水素基と炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー(I)と、
水(e)とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成する工程を含み、
反応に供される高分子ポリオール(a)の有する活性水素基のモル数をA、一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する活性水素基のモル数をx1、水(e)の有する活性水素基のモル数をx3とすると、下記式[1]～[2]に示す条件を満足することを特徴とする粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

$$\text{式[1]: } 0.3 \leq (x1 + x3) / A \leq 1.5$$

$$\text{式[2]: } 5/95 \leq x1 / x3 \leq 35/65$$

- [2] 下記の第1工程乃至第4工程を含み、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、活性水素基と炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させることを特徴とする請求項1に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

第1工程: 高分子ポリオール(a)を、非水系の分散媒に分散させて分散液を調製する工程。

第2工程: 第1工程によって得られた分散液に有機ポリイソシアネート(b)を添加し、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製する工程。

第3工程: 第2工程により、又は第3工程の前工程を経て得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(I)と水(e)とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製する工程。

第4工程: 第3工程により得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製する工程。

- [3] 第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることを特徴とする請求項2に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [4] 第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることを特徴とする請求項2に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [5] 前記比率 $[(x1 + x3) / A]$ が0.3～1.2であり、比率 $(x1 / x3)$ が5～20 / 95～80であることを特徴とする請求項4に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [6] 前記比率 $[(x1 + x3) / A]$ が0.75～1.5であり、比率 $(x1 / x3)$ が10～35 / 90～65であることを特徴とする請求項4に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [7] 有機ポリイソシアネート(b)がヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする請求項1乃至請求項6の何れかに記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [8] 一官能の活性水素基含有化合物(c)がジアルキルアミンであることを特徴とする請求項1乃至請求項7の何れかに記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [9] 一官能の活性水素基含有化合物(c)がモノオールであることを特徴とする請求項1乃至請求項7の何れかに記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [10] スラッシュ成形用の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造することを特徴とする請求項1乃至請求項9の何れかに記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。
- [11] 粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造する方法であって、高分子ポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、活性水素基と炭素数が4～12

の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)、及び数平均分子量が500未満の二官能の活性水素基含有化合物(d)を反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー(II)と、

水(e)とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成する工程を含み、

反応に供される高分子ポリオール(a)の有する活性水素基のモル数をA、一官能の活性水素基含有化合物(c)の有する活性水素基のモル数をx1、二官能の活性水素基含有化合物(d)の有する活性水素基のモル数をx2、水(e)の有する活性水素基のモル数をx3とすると、下記式[1]～[3]に示す条件を満足することを特徴とする粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

$$\text{式[1]: } 0.3 \leq (x1 + x2 + x3) / A \leq 1.5$$

$$\text{式[2]: } 5/95 \leq x1 / (x2 + x3) \leq 25/75$$

$$\text{式[3]: } 3/97 \leq x2 / x3 \leq 67/33$$

- [12] 下記の第1工程乃至第4工程を含み、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、活性水素基と炭素数が4～12の炭化水素基とを有する一官能の活性水素基含有化合物(c)を反応させるとともに、第2工程において、及び／又は、第3工程の前工程として、数平均分子量が500未満の二官能の活性水素基含有化合物(d)を反応させることを特徴とする請求項11に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

第1工程: 高分子ポリオール(a)を、非水系の分散媒に分散させて分散液を調製する工程。

第2工程: 第1工程によって得られた分散液に有機ポリイソシアネート(b)を添加し、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製する工程。

第3工程: 第2工程により、又は第3工程の前工程を経て得られた分散液に水を添加し、イソシアネート基末端プレポリマー(II)と水(e)とを、非水系の分散媒中において鎖延長反応させてポリウレタンウレア樹脂を形成して、その分散液を調製する工程。

第4工程:第3工程により得られた分散液からポリウレタンウレア樹脂を分離・乾燥して、粉末状の熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を調製する工程。

- [13] 第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製し、

第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に二官能の活性水素基含有化合物(d)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることを特徴とする請求項12に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

- [14] 第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と一官能の活性水素基含有化合物(c)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることを特徴とする請求項12に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

- [15] 第2工程において、高分子ポリオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーの分散液を調製し、
- 第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)とを反応させることを特徴とする請求項12に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

- [16] 第3工程の前工程として、第2工程により得られた分散液に一官能の活性水素基含有化合物(c)及び二官能の活性水素基含有化合物(d)を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーと一官能の活性水素基含有化合物(c)と二官能の活性水素基含有化合物(d)とを反応させることを特徴とする請求項12に記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

- [17] 有機ポリイソシアネート(b)がヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする請求項11乃至請求項16の何れかに記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂

の製造方法。

- [18] スラッシュ成形用の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂を製造することを特徴とする請求項11乃至請求項17の何れかに記載の粉末状熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/65(2006.01)i, B29C41/18(2006.01)i, C08G18/10(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, B29C41/18

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-187535 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims 1, 2; Par. Nos. [0024], [0026], [0046], [0050] (Family: none)	1-18
A	JP 2004-137384 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims 1, 2 (Family: none)	1-18
A	JP 2001-261772 A (Asahi Kasei Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims 1, 3; Par. Nos. [0018], [0023], [0029] (Family: none)	1-18

☒ 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
07 August, 2006 (07.08.06)

Date of mailing of the international search report
15 August, 2006 (15.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310797

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 2000-17033 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd., Toyota Motor Corp.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims 1, 5; Par. Nos. [0025], [0040] to [0054] & US 6177508 B1 & DE 19927967 A & FR 2780731 A	1-18
A	JP 2000-103957 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd., Toyota Motor Corp.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims 1, 3; Par. Nos. [0019] to [0025] & US 2002/16436 A1 & DE 19942113 A1 & FR 2783385 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/65(2006.01)i, B29C41/18(2006.01)i, C08G18/10(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 (I P C))

Int.Cl. C08G18/00-18/87, B29C41/18

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-187535 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2005.07.14, 請求項 1, 2, [0024], [0026], [0046], [0050] (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2004-137384 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2004.05.13, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2001-261772 A (旭化成株式会社) 2001.09.26, 請求項 1, 3, [0018], [0023], [0029] (ファミリーなし)	1-18

☒ 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

07.08.2006

国際調査報告の発送日

15.08.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

吉宗 亜弓

4 J

3130

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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-17033 A (三洋化成工業株式会社、トヨタ自動車株式会社) 2000.01.18, 請求項 1, 5, [0025], [0040]-[0054] & US 6177508 B1 & DE 19927967 A & FR 2780731 A	1-18
A	JP 2000-103957 A (三洋化成工業株式会社、トヨタ自動車株式会社) 2000.04.11, 請求項 1, 3, [0019]-[0025] & US 2002/16436 A1 & DE 19942113 A1 & FR 2783385 A	1-18