



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101263174 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 17

(21) 申请号 200680032412. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 05. 30

C08G 18/65 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B29C 41/18 (2006. 01)

257900/2005 2005. 09. 06 JP

C08G 18/10 (2006. 01)

311076/2005 2005. 10. 26 JP

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

JP 2004137384 A, 2004. 05. 13, 全文.

2008. 03. 05

JP 2001261772 A, 2001. 09. 26, 全文.

JP 2005187535 A, 2005. 07. 14, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 姜小微

PCT/JP2006/310797 2006. 05. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02007/029382 JA 2007. 03. 15

(73) 专利权人 日本聚氨酯工业株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 林政浩 喜多求 手钱英之

南有里子

(74) 专利代理机构 上海三和万国知识产权代理

事务所 31230

代理人 王礼华

权利要求书 3 页 说明书 51 页

(54) 发明名称

粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,包括工序:使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b)、单官能含活性氢基化合物(c)、最好还包括双官能含活性氢基化合物(d)以特定比例反应,形成异氰酸酯基末端预聚物,使所述异氰酸酯基末端预聚物与水(e)在非水系分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂。根据该方法,可获得具有优异的熔融模塑性的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂,其分子量控制容易。

1. 一种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

所述方法包括工序:使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b),及具有活性氢基和4~12个烃基的单官能含活性氢基化合物(c)反应,得到异氰酸酯基末端预聚物(I),使所述异氰酸酯基末端预聚物(I)与水(e)在非水系分散剂中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂;

有机多异氰酸酯(b)具有的异氰酸酯基相对高分子多元醇(a)具有的羟基的摩尔比 $[NCO]/[OH]$ 为1.05~5.0;

将供于反应的高分子多元醇(a)所具有的活性氢基的摩尔数设为A,单官能含活性氢基化合物(c)所具有的活性氢基的摩尔数设为 x_1 ,水(e)所具有的活性氢基的摩尔数设为 x_3 ,此时,满足下式[1]~[2]所示的条件:

式[1]: $0.3 \leq (x_1+x_3)/A \leq 1.5$

式[2]: $5/95 \leq x_1/x_3 \leq 35/65$ 。

2. 如权利要求1所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

所述方法包括下述第1工序至第4工序,在第2工序中,及/或作为第3工序的前工序,使具有活性氢基和碳原子数4~12的烃基的单官能含活性氢基化合物(c)反应;

第1工序:使高分子多元醇(a)分散于非水系的分散介质中配制分散液的工序;

第2工序:往第1工序得到的分散液中添加有机多异氰酸酯(b),使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液;

第3工序:往由第2工序,或经由第3工序的前工序得到的分散液中添加水,使有机聚异氰酸酯基基预聚物末端预聚物(I)与水(e)在非水系的分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液的工序;

第4工序:从由第3工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的工序。

3. 如权利要求2所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,在第2工序中,使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)和单官能的含活性氢基化合物(c)发生反应。

4. 如权利要求2所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,作为第3工序的前工序,往由第2工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物(c),使聚异氰酸酯基物末端预聚物(I)与单官能的含活性氢基化合物(c)发生反应。

5. 如权利要求4所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,所述比率 $(x_1+x_3)/A$ 为0.3~1.2,比率 (x_1/x_3) 为5~20/95~80。

6. 如权利要求4所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,所述比率 $(x_1+x_3)/A$ 为0.75~1.5,比率 (x_1/x_3) 为10~35/90~65。

7. 如权利要求1至6之任一项所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,有机多异氰酸酯(b)为六亚甲基二异氰酸酯。

8. 如权利要求1至6之任一项所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,单官能的含活性氢基化合物(c)为二烷基胺。

9. 如权利要求1至6之任一项所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,单官能的含活性氢基化合物(c)为一元醇。

10. 如权利要求 1 至 6 之任一项所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,所述方法用于制造凝壳模塑用的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

11. 一种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

所述方法包括工序:使高分子多元醇 (a)、有机多异氰酸酯 (b),具有活性氢基和 4 ~ 12 个烃基的单官能含活性氢基化合物 (c) 及数均分子量不到 500 的双官能含活性氢基化合物 (d) 反应,得到异氰酸酯基末端预聚物 (II),使所述异氰酸酯基末端预聚物 (II) 与水 (e) 在非水系分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂;

有机多异氰酸酯 (b) 具有的异氰酸酯基相对高分子多元醇 (a) 具有的羟基的摩尔比 $[NCO]/[OH]$ 为 1.05 ~ 5.0;

供于反应的高分子多元醇 (a) 所具有的活性氢基的摩尔数设为 A,单官能含活性氢基化合物 (c) 所具有的活性氢基的摩尔数设为 x_1 ,双官能含活性氢基化合物 (d) 所具有的活性氢基的摩尔数设为 x_2 ,水 (e) 的活性氢基的摩尔数为 x_3 ,满足下式 [1] ~ [3] 所示的条件:

$$\text{式 [1]: } 0.3 \leq (x_1 + x_2 + x_3) / A \leq 1.5$$

$$\text{式 [2]: } 5/95 \leq x_1 / (x_2 + x_3) \leq 25/75$$

$$\text{式 [3]: } 3/97 \leq x_2 / x_3 \leq 67/33。$$

12. 如权利要求 11 所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

所述方法包含下述第 1 工序至第 4 工序,在第 2 工序中,及 / 或作为第 3 工序的前工序,使具有活性氢基和碳原子数 4 ~ 12 的烃基的单官能含活性氢基化合物 (c) 反应,同时,在第 2 工序中,及 / 或作为第 3 工序的前工序,使数均分子量不到 500 的双官能含活性氢基化合物 (d) 反应;

第 1 工序:使高分子多元醇 (a) 分散于非水系的分散介质中配制分散液的工序;

第 2 工序:往第 1 工序得到的分散液中添加有机多异氰酸酯 (b),使高分子多元醇 (a) 和有机多异氰酸酯 (b) 反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液;

第 3 工序:往由第 2 工序,或经由第 3 工序的前工序得到的分散液中添加水,使有机聚异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (II) 与水 (e) 在非水系的分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液的工序;

第 4 工序:从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的工序。

13. 如权利要求 12 所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

在第 2 工序中,使高分子多元醇 (a) 与有机多异氰酸酯 (b) 和单官能的含活性氢基化合物 (c) 反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物分散液;

作为第 3 工序的前工序,往由第 2 工序得到的分散液中添加双官能的含活性氢基化合物 (d),使异氰酸酯基物末端预聚物与双官能的含活性氢基化合物 (d) 反应。

14. 如权利要求 12 所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,在第 2 工序中,使高分子多元醇 (a) 与有机多异氰酸酯 (b) 和单官能的含活性氢基化合物 (c) 及双官能的含活性氢基化合物 (d) 反应。

15. 如权利要求 12 所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

在第 2 工序中,使高分子多元醇 (a) 与有机多异氰酸酯 (b) 和双官能的含活性氢基化

合物(d)反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液;

作为第3工序的前工序,往由第2工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物(c),使异氰酸酯基物末端预聚物与单官能的含活性氢基化合物(c)反应。

16. 如权利要求12所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,作为第3工序的前工序,往由第2工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物(c)及双官能的含活性氢基化合物(d),使异氰酸酯基物末端预聚物与单官能的含活性氢基化合物(c)及双官能的含活性氢基化合物(d)反应。

17. 如权利要求11至16之任一项所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,有机多异氰酸酯(b)为六亚甲基二异氰酸酯。

18. 如权利要求11至16之任一项所述的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于,制得用于制造凝壳模塑用的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于凝壳模塑 (slush molding) 等的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂 (polyurethane-urea resin) 的制造方法。

背景技术

[0002] 凝壳模塑方法因可有效地用于形状复杂、壁厚均匀的制品的成型,被广泛用于汽车的内装饰材料等的用途。

[0003] 最近,作为凝壳模塑材料,采用的是具有优异的柔软性能的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0004] 作为可以获得不容易发生起霜、且难以形成折皱的模制物的凝壳模塑用的粉末状聚氨酯树脂 (聚氨酯脲树脂) 的制造方法,本申请人提出了以下制造方法:包括使分散于非水系分散介质中的异氰酸酯基末端预聚物与水反应,发生链增长的工序 (参照专利文献 1)。

[0005] 又,在专利文献 1 中,也公开了使异氰酸酯基末端预聚物所具有的部分异氰酸酯基与低分子多元醇等反应之后,再使剩余的异氰酸酯基部分与水反应。

[0006] 专利文献 1:特开 2004-161866 号公报

[0007] 然而,在粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造过程中,有这样的课题:因异氰酸酯与水的局部反应 (由异氰酸酯和水的反应生成的脲键因其强力的氢键力而局部存在,促进局部的脲化反应等),形成具有过大分子量的难熔融物质 (在凝胶渗透色谱 (以下,简称为“GPC”) 中,在应具有超高分子量的位置上可观察到的难熔性物质的流出),含有该难熔性物质的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂熔融模塑性极差。为此,人们希望开发一种具有良好的熔融模塑性的热塑性聚氨酯脲树脂。

[0008] 再有,人们还期望,在用于凝壳模塑等的热塑性聚氨酯脲树脂中,能在较低温度下也可体现良好的熔融模塑性 (进一步提高熔融模塑性),进一步提高所得到的模制物的机械特性。

[0009] 又,在使异氰酸酯基末端预聚物所具有的部分异氰酸酯基与低分子多元醇等反应之后,再使残余异氰酸酯基部分与水反应的方法中,有这样的课题:很难通过对异氰酸酯基和活性氢基的摩尔比的控制来控制树脂分子量 (以往多用的分子量设计方法)。这是因为,反应时水有部分蒸发,或者供于副反应,无法使规定量 (与残余异氰酸酯基部分当量) 的活性氢基与残余的异氰酸酯基部分发生确实反应。

[0010] 另一方面,在热塑性树脂的成形物中,随时间延长有时发生起霜现象。由于起霜现象显著降低模制物的商品价值,因此,要求模制物中不发生经时引起的起霜现象 (耐起霜性)。

发明内容

[0011] 本发明的第一目的在于,提供一种能可靠的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方

法,所述粉末状热塑性聚氨酯脲树脂为一种可获得具有优异的机械特性、耐磨性及耐折皱性等性能的模制物的聚氨酯脲树脂,分子量控制容易,且具有优异的熔融模塑性。

[0012] 本发明的第二目的在于,提供一种可靠的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,所述粉末状热塑性聚氨酯脲树脂即使在低温下成形,也不会所得到的模制物上发生熔融不良等,具有特别优异的熔融模塑性,而在此低温下,以往已知的方法得到的树脂通常发生熔融不良等情况。

[0013] 本发明的第三目的在于,提供一种可靠的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,所述粉末状热塑性聚氨酯脲树脂即使在低温下成形,也能形成具有特别优异的机械特性的模制物。

[0014] 本发明的第四目的在于,提供一种能可靠地制造可获得具有优异的耐起霜性的模制物的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法。

[0015] 本发明的第五目的在于,提供一种能可靠地制造适合作为凝壳模塑用粉末材料的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法。

[0016] 为了实现上述目的,本发明解决课题手段如下:

[0017] (1) 本发明(第一个发明)的制造方法系一种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

[0018] 所述方法包括工序:使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b),及具有活性氢基和4-12个烃基的单官能含活性氢基化合物(c)反应,得到异氰酸酯基末端预聚物(I),使所述异氰酸酯基末端预聚物(I)与水(e)在非水系分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂;

[0019] 将供于反应的高分子多元醇(a)所具有的活性氢基的摩尔数设为A,单官能含活性氢基化合物(c)所具有的活性氢基的摩尔数设为 x_1 ,水(e)所具有的活性氢基的摩尔数设为 x_3 ,此时,满足下式[1]-[2]所示的条件:

[0020] 式[1]: $0.3 \leq (x_1 + x_3) / A \leq 1.5$

[0021] 式[2]: $5/95 \leq x_1 / x_3 \leq 35/65$

[0022] [2]较好的是,在第一发明中,包含下述第1工序至第4工序,在第2工序中,及/或作为第3工序的前工序,使具有活性氢基与碳原子数4-12的烃基的单官能含活性氢基化合物(c)发生反应。所述“第3工序的前工序”,既不是第2工序,也不是第3工序,而是介于第2工序和第3工序之间的工序。

[0023] 第1工序:使高分子多元醇(a)分散于非水系的分散介质中配制分散液的工序。

[0024] 第2工序:往第1工序得到的分散液中添加有机多异氰酸酯(b),使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液。

[0025] 第3工序:往由第2工序,或经由第3工序的前工序得到的分散液中添加水,使有机多异氰酸酯基预聚物末端预聚物(I)与水(e)在非水系的分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液的工序。

[0026] 第4工序:从由第3工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的工序。

[0027] [3]较好的是,在第2工序中:使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)、单官能的含活性氢基化合物(c)发生反应。

[0028] [4] 较好的是,作为第 3 工序的前工序,往由第 2 工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物 (c),使聚异氰酸酯基物末端预聚物 (I) 与单官能的含活性氢基化合物 (c) 发生反应。

[0029] [5] 在上述 [4] 中,较好的是,比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 $0.3 \sim 1.2$,比率 $(x1/x3)$ 为 $5 \sim 20/95 \sim 80$ 。

[0030] [6] 在上述 [4] 中,较好的是,比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 $0.75 \sim 1.5$,比率 $(x1/x3)$ 为 $10 \sim 35/90 \sim 65$ 。

[0031] [7] 较好的是,有机多异氰酸酯 (b) 为六亚甲基二异氰酸酯。

[0032] [8] 较好的是,单官能的含活性氢基化合物 (c) 为二烷基胺。

[0033] [9] 较好的是,单官能的含活性氢基化合物 (c) 为一元醇。

[0034] [10] 较好的是,制得用于制造凝壳模塑用的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0035] [11] 本发明(第二发明)的制造方法系一种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的制造方法,其特征在于:

[0036] 所述方法包括工序:使高分子多元醇 (a)、有机多异氰酸酯 (b),及具有活性氢基和 4~12 个烃基的单官能含活性氢基化合物 (c) 及数均分子量不到 500 的双官能含活性氢基化合物 (d) 反应,得到异氰酸酯基末端预聚物 (II),使所述异氰酸酯基末端预聚物 (II) 与水 (e) 在非水系分散溶剂中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂;

[0037] 将供于反应的高分子多元醇 (a) 所具有的活性氢基的摩尔数设为 A,单官能含活性氢基化合物 (c) 所具有的活性氢基的摩尔数设为 $x1$,双官能含活性氢基化合物 (d) 所具有的活性氢基的摩尔数设为 $x2$,水 (e) 的活性氢基的摩尔数设为 $x3$,满足下式 [1]~[3] 所示的条件:

[0038] 式 [1]: $0.3 \leq (x1+x2+x3)/A \leq 1.5$

[0039] 式 [2]: $5/95 \leq x1/(x2+x3) \leq 25/75$

[0040] 式 [3]: $3/97 \leq x2/x3 \leq 67/33$

[0041] [12] 较好的是,在第二发明中,包含下述第 1 工序至第 4 工序,在第 2 工序中,及/或作为第 3 工序的前工序,使具有活性氢基与碳原子数 4~12 的烃基的单官能含活性氢基化合物 (c) 发生反应,同时,在第 2 工序中,及/或作为第 3 工序的前工序,使数均分子量不到 500 的双官能含活性氢基化合物 (d) 与活性氢基发生反应。

[0042] 第 1 工序:使高分子多元醇 (a) 分散于非水系的分散介质中配制分散液的工序。

[0043] 第 2 工序:往第 1 工序得到的分散液中添加有机多异氰酸酯 (b),使高分子多元醇 (a) 与有机多异氰酸酯 (b) 发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液。

[0044] 第 3 工序:往由第 2 工序,或经由第 3 工序的前工序得到的分散液中添加水,使有机多异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (II) 与水 (e) 在非水系的分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液的工序。

[0045] 第 4 工序:从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的工序。

[0046] [13] 较好的是,在第 2 工序中,使高分子多元醇 (a) 与有机多异氰酸酯 (b)、单官能的含活性氢基化合物 (c) 发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物。

[0047] 作为第 3 工序的前工序,往由第 2 工序得到的分散液中添加双官能的含活性氢基

化合物(d),使异氰酸酯基物末端预聚物与双官能的含活性氢基化合物(d)发生反应。

[0048] [14]较好的是,在第2工序中,使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)、单官能的含活性氢基化合物(c)、双官能的含活性氢基化合物(d)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物。

[0049] [15]较好的是,在第2工序中,使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)、双官能的含活性氢基化合物(d)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物。

[0050] 作为第3工序的前工序,往由第2工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物(c),使异氰酸酯基物末端预聚物与单官能的含活性氢基化合物(c)发生反应。

[0051] [16]较好的是,作为第3工序的前工序,往由第2工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物(c)及双官能的含活性氢基化合物(d),使异氰酸酯基物末端预聚物与单官能的含活性氢基化合物(c)及双官能的含活性氢基化合物(d)发生反应。

[0052] [17]较好的是,有机多异氰酸酯(b)为六亚甲基二异氰酸酯。

[0053] [18]较好的是,制得用于制造凝壳模塑用的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0054] 下面说明本发明效果。

[0055] 根据第1发明的制造方法,具有下述效果。

[0056] (1)通过使用特定比例的单官能含活性氢基化合物(c),可使得分子量的控制容易,同时,可以抑制过大分子量(例如,GPC分析中,Mn在50万以上)的难熔融物质的形成。其结果进一步提高所得到的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的熔融模塑性。

[0057] (2)通过使所述异氰酸酯基末端预聚物(I)与水发生链增长反应,在所得到的树脂中导入脲基,其结果,在由所得到的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂形成的模制品上实现优异的耐折皱性、机械特性及耐磨性。

[0058] (3)通过使单官能含活性氢基化合物(c)所具有的活性氢基的碳原子数为4~12,可以切实控制该粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的分子量,同时,由粉末状热塑性聚氨酯脲树脂形成的模制品具有优异的耐起霜性。

[0059] 根据第二发明的制造方法,具有下述效果。

[0060] (1)通过使用特定比例的单官能含活性氢基化合物(c),可使得分子量的控制容易,同时,可以抑制过大分子量(例如,GPC分析中,Mn在50万以上)的难融性物质的形成。其结果进一步提高所得到的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的熔融模塑性。

[0061] (2)通过使用特定比例的双官能含活性氢基化合物(d),可赋予所获得的树脂以特别优异的熔融模塑性,可以将该树脂的可成形温度下限值充分降低。由此,即使将由本发明的制造方法得到的树脂在较低温度下(例如,在以往的公知方法得到的树脂会发生熔融不良的温度)成形,也能使所得到的模制品不会发生熔融不良等的情况。而且,所得到的模制品具有优异的机械特性。

[0062] (3)通过使异氰酸酯基末端预聚物(II)与水(2)发生链增长反应,可以在所得到的树脂中同时导入氨酯键和脲基。其结果,在由所得到的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂形成的模制品上实现优异的耐折皱性、机械特性及耐磨性。

[0063] (4)通过使单官能含活性氢基化合物(c)所具有的活性氢基的碳原子数在4-12,可以切实控制该粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的分子量,同时,由粉末状热塑性聚氨酯脲树脂形成的模制品具有优异的耐起霜性。实现优异的耐折皱性、机械特性及耐磨性。

具体实施方式

[0064] 下面说明本发明的较佳实施形态。在以下实施形态中,虽然对构成要素,种类,组合,相对配置等作了各种限定,但是,这些仅仅是例举,本发明并不局限于此。

[0065] 第一发明

[0066] 第一发明涉及的制造方法包括形成聚氨酯树脂的工序:使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b),及单官能含活性氢基化合物(c)以特定比例反应,得到异氰酸酯基末端预聚物(异氰酸酯基末端预聚物(I)),

[0067] 使所述异氰酸酯基末端预聚物(I)与水(e)在非水系分散剂中发生链增长反应,形成聚氨酯树脂。

[0068] 即,在第一发明中,使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b),及单官能含活性氢基化合物(c)以特定比例反应,形成异氰酸酯基末端预聚物(I),在非水系分散剂中,使所述异氰酸酯基末端预聚物(I)与水(e)发生链增长反应。

[0069] 又,在第一发明中,提到“异氰酸酯基末端预聚物”时,只要没有特别说明,是指在与水(e)发生链增长反应之前阶段的所有预聚物,具体地说,除异氰酸酯基末端预聚物(I)之外,还包括使高分子多元醇(a)和有机多异氰酸酯(b)反应得到的预聚物。

[0070] 用于得到异氰酸酯基末端预聚物(I)所使用的高分子多元醇(a)的数均分子量设为500以上,较好的是1,000~5,000。

[0071] 作为高分子多元醇(a)的种类并无特别的限制,例如,可以列举聚酯多元醇,聚酰胺多元醇,聚醚多元醇,聚醚·酯多元醇,聚碳酸酯多元醇,聚烯烃多元醇等。这些多元醇可以单独使用,也可以将两种或两种以上的多元醇组合使用。

[0072] 作为高分子多元醇(a)所使用的“聚酯多元醇”、“聚酰胺多元醇”,可以由多元羧酸、多元羧酸的二烷基酯、酸酐、酰基卤等的多元羧酸衍生物,与低分子多元醇、数均分子量不到500的低分子多胺及低分子氨基醇等的含低分子活性氢基化合物的反应得到。

[0073] 作为多元羧酸,可以举出如琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、六氢化对苯二甲酸、六氢化间苯二甲酸等。

[0074] 作为上述的低分子多元醇,可例举出;乙二醇,1,3-丙二醇,1,2-丙二醇,1,2-丁二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇(以下简记为“1,4-BD”),1,5-戊二醇,1,6-己二醇(以下简记为“1,6-HD”),2-甲基-1,3-丙二醇,3-甲基-1,5-戊二醇,新戊二醇,1,8-辛二醇,1,9-壬二醇,3,3-二羟甲基庚烷,二甘醇,1,4-环己二醇,1,4-环己烷二甲醇,2-乙基-1,3-丙二醇,2-正丙基-1,3-丙二醇,2-异丙基-1,3-丙二醇,2-正丁基-1,3-丙二醇,2-异丙基-1,3-丙二醇,2-叔丁基-1,3-丙二醇,2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇,2,2-二乙基-1,3-丙二醇,2-乙基-2-正丙基-1,3-丙二醇,2-乙基-2-正丁基-1,3-丙二醇,2-乙基-3-乙基-1,4-丁二醇,2-甲基-3-乙基-1,4-丁二醇,2,3-二乙基-1,5-戊二醇,2,4-二乙基-1,5-戊二醇,2,3,4-三乙基-1,5-戊二醇,三羟甲基丙烷,二羟甲基丙酸,二羟甲基丁酸,二聚体酸二醇,丙三醇,季戊四醇,双酚A的烯化氧加成物等。

[0075] 作为数均分子量不满500的低分子多胺,可以举出如乙二胺、六亚甲基二胺、苯二甲胺、异弗尔酮二胺、亚乙基三胺等。

[0076] 作为数均分子量不满500的低分子氨基醇,可以举出如单乙醇胺、二乙醇胺、单丙

醇胺等。

[0077] 又, ϵ -己内酰胺, 烷基置换的 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯, 烷基置换的 δ -戊内酯等的环状酯(即, 内酯)单体的开环聚合反应得到的内酯系聚酯多元醇等的聚酯多元醇也可使用。

[0078] 作为用作高分子多元醇(a)的“聚醚多元醇”, 可以举出, 例如聚乙二醇, 聚丙烯醚多元醇, 聚四亚甲基醚多元醇等。

[0079] 作为用作高分子多元醇(a)的“聚醚·酯多元醇”, 可以举出从上述聚醚多元醇和上述多元羧酸衍生物制造的聚酯多元醇。

[0080] 作为用作高分子多元醇(a)的“聚碳酸酯多元醇”, 可以举出, 低分子多元醇与碳酸二乙酯的脱乙醇缩合反应; 低分子多元醇与碳酸二苯酯的脱苯酚缩合反应; 低分子多元醇与碳酸亚乙酯的脱乙二醇缩合反应等得到的多元醇。

[0081] 作为用于得到聚碳酸酯多元醇的低分子多元醇, 可以举出为得到聚酯多元醇举例的低分子多元醇。

[0082] 作为用作高分子多元醇(a)的“聚烯烃多元醇”的具体例子, 可以举出羟基端接的聚丁二烯及其加氢物, 含有羟基的氯化聚烯烃等。

[0083] 作为优选的高分子多元醇(a), 从得到的模制物体现良好的物性及触感等角度考虑, 为数均分子量为 1,000-5,000 的聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇, 其中, 较好的是, 为数均分子量为 1,000-5,000 的聚酯多元醇, 特别好的是, 使用了 50% 摩尔以上的芳香族二羧酸作为酸成分的聚酯多元醇。

[0084] 作为用于得到异氰酸酯末端预聚物(I)的有机多异氰酸酯(b), 可以举出: 2,4-甲苯二异氰酸酯, 2,6-甲苯二异氰酸酯, 二异氰酸 1,4-二甲苯酯, 二异氰酸 1,3-二甲苯酯, 二异氰酸四甲基苯二甲酯, 二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯, 二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯, 二苯甲烷-2,2'-二异氰酸酯, 4,4'-二异氰酸二苯醚酯, 4,4'-二异氰酸 2-硝基二苯酯, 2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯, 3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯, 4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯, 间-苯二异氰酸酯, 对-苯二异氰酸酯, 亚萘基-1,4-二异氰酸酯, 亚萘基-1,5-二异氰酸酯, 3,3'-二甲氧基二苯基-4,4'-二异氰酸酯等的芳香族二异氰酸酯, 二异氰酸四亚甲酯, 二异氰酸六亚甲酯(以下简记为“HDI”), 二异氰酸十亚甲酯, 二异氰酸赖氨酸酯等脂肪族二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 二异氰酸氢化甲苯酯, 二异氰酸氢化二甲苯酯, 氢化二苯甲烷二异氰酸酯, 二异氰酸氢化四甲基苯二甲酯等脂环族二异氰酸酯等的二异氰酸酯, 以外, 其聚合物及上述二异氰酸酯的尿烷改性体、脲基甲酸酯改性体、脲改性体、缩二脲改性体、碳二亚胺改性体、脲基二酮改性体, 异氰脲酸酯改性体、上述两种或两种以上的混合物。其中, 从模制物的耐气候性等考虑, 较好的是脂肪族及脂环族二异氰酸酯, 更好地是 HDI、异佛尔酮二异氰酸酯、二异氰酸氢化甲苯酯, 最好的是 HDI。

[0085] 作为用于得到异氰酸酯基末端预聚物(I)的单官能含活性氢基化合物(c), 为具有活性氢基和碳原子数 4-12 的烃基的单官能含活性氢基化合物。

[0086] 作为单官能含活性氢基化合物(c)所具有的“活性氢基”, 可以举出羟基(-OH)、亚氨基(=NH)及氨基(-NH₂)。

[0087] 作为单官能含活性氢基化合物(c)所具有的“碳原子数 4~12 的烃基”, 可以举出烷基及链烯基。

[0088] 作为单官能含活性氢基化合物(c)所具有的“羟基”的碳原子数为4~12,较好的是4~11,更好地是4~9。

[0089] 在使用碳原子数不到4的含活性氢基化合物(c)时,无法控制得到的树脂分子量(参照下述比较例I-7)。另一方面,在使用碳原子数超过12的含活性氢基化合物(c)时,所得到的树脂的模制物上发生起霜(参照下述比较例I-4~I-6)。

[0090] 作为单官能含活性氢基化合物(c)的具体例子,可以举出,如,二正丁胺,二异丁胺,二叔丁胺,二正己胺,二环己胺,二正辛胺,二2-乙基己胺,二正十二烷基胺等的二烷基胺(仲胺);如二烯丙基胺等的二链烯基胺;如十二烷基胺等的烷基胺(伯胺);如正丁醇,异丁醇、正辛醇、2-乙基己醇、正壬醇、正十二烷醇、月桂醇、环己醇等的一元醇。这些醇既可以单独使用,也可以组合两种或两种以上使用。其中,较好的是二烷基胺和一元醇。特别好的是二烷基胺。

[0091] 在不使用单官能含活性氢基化合物(c)的场合无法抑制过大分子量的难熔融物质的形成,得到的聚氨酯脲树脂成为熔融模塑性(流平性及防止针孔性的性能)低下的物质,且所得到的模制物不具有充分的机械特性(参照下述比较例I-1-I-2)。

[0092] 在第一发明的制造方法中,水可以用作异氰酸酯基末端预聚物(I)的链增长剂。

[0093] 通过异氰酸酯基末端预聚物(I)与水(e)的反应(链增长反应),形成聚氨酯脲树脂。

[0094] 异氰酸酯基末端预聚物(I)与水(e)的反应在非水系分散介质中进行。

[0095] 这里,“非水系分散介质”由实质性地不溶解高分子多元醇(a)、所得到的异氰酸酯基末端预聚物(I)及聚氨酯脲树脂的有机溶剂组成。

[0096] 可作为“非水系分散介质”使用的有机溶剂,在上述高分子多元醇(a)以聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇等具有极性的物质为主要成分的场合,可以举出如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、十二烷、链烷烃系溶剂等的脂肪族有机溶剂,如环戊烷、环己烷、甲基环己烷等的脂环族有机溶剂;如邻苯二甲酸二辛酯等的可用作增塑剂的有机溶剂等的非极性/或低极性有机溶剂。在以含羟基聚丁二烯,含羟基氢化聚丁二烯等的非极性为主要成分的场合,可以举出丙酮、甲乙酮等的极性有机溶剂。

[0097] 又,在非水系分散介质中,从能使高分子多元醇(a)均匀分散开来的观点出发,以使用分散剂为宜。作为分散剂,较好的是使用专利公报特开2004-161866公报记载的分散剂。

[0098] 在第一发明涉及的制造方法中,供于反应的高分子多元醇(a)所具有的活性氢基的摩尔数设为A,供于反应的单官能含活性氢基化合物(c)具有的活性氢基的摩尔数设为 x_1 ,供于反应的水(e)具有的活性氢基的摩尔数设为 x_3 ,则 $[(x_1+x_3)/A]$ 为0.3~1.5。

[0099] 如果 $[(x_1+x_3)/A]$ 不到0.3,则无法将具有充分浓度的脲基导入所得到的聚氨酯脲树脂中。不能赋予优异的耐折皱性、机械特性及耐磨性。

[0100] 另一方面,如果 $[(x_1+x_3)/A]$ 超过1.5,则所得到的聚氨酯脲树脂中脲基浓度过大。不能抑制副反应产生的难熔融物质,导致熔融模塑性低下。

[0101] 在第一发明涉及的制造方法中,比例 (x_1/x_3) 设为5/95~35/65。

[0102] 如果该比例 (x_1/x_3) 不到5/95,即,单官能含活性氢基化合物(c)的比例过小时,不能抑制副反应产生的难熔融物质的形成,不能获得在所得到的聚氨酯脲树脂中的适当的

熔融成形性（特别是流平性及防止针孔性）（参照下述比较例 I-8 及 I-10）。

[0103] 另一方面，如果该比例 (x_1/x_3) 超过 35/65，即，单官能含活性氢基化合物 (c) 的比例过大时，不能赋予所得到的聚氨酯脲树脂模制品以良好的耐折皱性、机械特性及耐磨性（参照下述比较例 I-9 及比较例 I-11 ~ I-13）。

[0104] 较好的是，在第一发明涉及的制造方法中，包括上述第 1 工序（高分子多元醇 (a) 的分散工序）、第 2 工序（异氰酸酯基末端预聚物的形成工序）、第 3 工序

[0105] （聚氨酯脲树脂的形成工序）和第 4 工序（粉末状热塑性树脂的配制工序），较好的是，在第 2 工序中，及 / 或作为第 3 工序的前工序，使单官能的含活性氢基化合物 (c) 发生反应。

[0106] 第 1 工序为，使高分子多元醇 (a) 分散于有机溶剂（非水系的分散介质）中，配制分散液的工序。所述有机溶剂实质性地不溶解该高分子多元醇 (a) 及获得的异氰酸酯基末端预聚物 (I)、聚氨酯脲树脂。

[0107] 较好的是，在该第 1 工序中使用分散剂（例如，记载于专利公报特开 2004-161866 公报上的分散剂）。此处，作为分散剂的使用量，相对高分子多元醇，以 0.1-10 质量%为宜，更好地是 0.5-5 质量%。

[0108] 在第 1 工序得到的高分子多元醇 (a) 的分散液中，分散相（分散介质以外的原料的总和量）与连续相（分散介质）的质量比，考虑到生产效率、制造成本，以分散相 / 连续相 = 10/90 ~ 80/20 为宜，更好地是 40/60 ~ 80/20。

[0109] 第 2 工序为使有机多异氰酸酯 (b) 与在第 1 工序得到的分散液中的高分子多元醇 (a) 反应，由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液的工序。

[0110] 具体地说，往第 1 工序得到的分散液中的高分子多元醇 (a) 中添加有机多异氰酸酯 (b)，加热该系统，使发生尿烷化反应。

[0111] 在第 2 工序中，高分子多元醇 (a) 与有机多异氰酸酯 (b) 的比例较好的是，后者所具有的异氰酸酯基对于前者所具有的羟基的摩尔比 ($[NCO]/[OH]$) 为 1.05 ~ 5.0，更好地是，1.3 ~ 2.5。

[0112] 如果上述摩尔比 ($[NCO]/[OH]$) 不到 1.05，则无法在所得到的异氰酸酯基末端预聚物导入具有充分浓度的 NCO 基团，无法对使用该预聚物得到的聚氨酯脲树脂中导入具有充分浓度的脲基，不能赋予该树脂成形物以优异的耐折皱性、机械特性及耐磨性。

[0113] 另一方面，如果上述摩尔比 ($[NCO]/[OH]$) 超过 5.0，则在所得到的异氰酸酯基末端预聚物导入过量的 NCO 基团，导致对使用该预聚物得到的聚氨酯脲树脂中的脲基浓度过大，不能抑制副反应生成的难熔融物质，熔融模塑性低下。

[0114] 在第 2 工序中，可视需要使用迄今公知的尿烷化催化剂。作为尿烷化反应的催化剂可例举出，三亚乙基二胺，双 -2- 二甲基氨基乙基醚，二月桂酸二丁锡，环烷酸铅，环烷酸铁，辛酸铜，铋系催化剂等。

[0115] 在第一发明涉及的制造方法的第 2 工序中，根据需要（在下述不进行第 3 工序的前工序的场合是必要的），使单官能含活性氢基化合物 (c) 与有机多异氰酸酯 (b) 反应（参照下述实施例 I-16）。由此可以得到由高分子多元醇 (a)、有机多异氰酸酯 (b)，及单官能含活性氢基化合物 (c) 组成的异氰酸酯基末端预聚物 (I)。

[0116] 作为将单官能含活性氢基化合物 (c) 导入分散液中的时间，若在由高分子多元醇

(a)、有机多异氰酸酯 (b) 组成的异氰酸酯基末端预聚物 (I) 的形成 (第 2 工序结束) 之前, 没有特别限制, 在第 1 工序中, 也可和分子多元醇 (a) 同时装入。

[0117] 作为第 2 工序中的反应条件, 依分散介质种类 (沸点) 而异, 较好的是 $40 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 下 $1 \sim 4$ 小时, 更好地是, $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下 $2 \sim 3$ 小时。

[0118] 在第一发明涉及的制造方法中, 可视需要 (在第 2 工序中, 不使用单官能含活性氢基化合物 (c) 的场合是必要的), 作为第 3 工序的前工序, 使单官能含活性氢基化合物 (c) 与在第 2 工序得到的异氰酸酯基末端预聚物发生反应 (参照下述实施例 I-1 $\sim$ I-15)。由此可以得到由分子多元醇 (a)、有机多异氰酸酯 (b), 及单官能含活性氢基化合物 (c) 组成的异氰酸酯基末端预聚物 (I)。

[0119] 作为将单官能含活性氢基化合物 (c) 导入分散液中的时间, 若在第 2 工序结束后, 第 3 工序开始 (添加水) 之前, 没有特别限制。

[0120] 又, 作为异氰酸酯基末端预聚物和单官能含活性氢基化合物 (c) 的反应温度以 $40 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 为宜, 更好地是, $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

[0121] 上述第 3 工序为, 往由第 2 工序, 或经由第 3 工序的前工序得到的分散液中添加水, 使异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (I) 与水 (e) 在非水系的分散介质中发生链增长反应, 直至异氰酸酯基完全消耗, 形成聚氨酯脲树脂, 配制其分散液的工序。

[0122] 具体地说, 往由第 2 工序, 或经由第 3 工序的前工序得到的异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (I) 的分散液中添加水, 使异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (I) 具有的异氰酸酯基与水具有的活性氢基反应, 直至异氰酸酯基完全消耗。

[0123] 此处, 水的添加量设为对于异氰酸酯基末端预聚物 (I) 所具有的异氰酸酯基为过剩量, 具体地说, 考虑到水的蒸发等引起的减少, 较好的是为异氰酸酯基的 2-100 当量, 更好地是, 3-20 当量。如果添加水少, 不能完全消耗 (脲改性) 异氰酸酯基, 在得到的聚氨酯脲树脂的模制品中, 导致机械特性低下, 或者因残留于该树脂中的异氰酸酯基, 发生经时性的变质。

[0124] 作为异氰酸酯基末端预聚物 (I) 与水 (e) 反应时的反应温度以 $40\sim 85^{\circ}\text{C}$ 为宜, 更好地是, $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

[0125] 如反应温度过低, 反应所需时间延长。另一方面, 反应温度过高, 水等蒸发分子量的控制困难。

[0126] 又, 在第 3 工序中, 也可使用公知的表面活性剂。

[0127] 在第一发明的制造方法中, 供于反应的高分子多元醇 (a) 具有的活性氢基的摩尔数设为 A, 供于反应的单官能含活性氢基化合物 (c) 具有的活性氢基的摩尔数设为 x_1 , 供于反应的水 (e) 的活性氢基的摩尔数设为 x_3 , 此时, 设比率 $[(x_1+x_3)/A]$ 为 0.3-1.2, 比率 (x_1/x_3) 为 5/95-35/65。

[0128] 并且, 在第一发明的制造方法中, 特别好的是:

[0129] (1) 比率 $[(x_1+x_3)/A]$ 为 $0.3 \sim 1.2$, 且比率 (x_1/x_3) 为 $5 \sim 20/95 \sim 80$ 。

[0130] (2) 比率 $[(x_1+x_3)/A]$ 为 $0.75 \sim 1.5$, 且比率 (x_1/x_3) 为 $10 \sim 35/90 \sim 65$ 。

[0131] 第 4 工序为从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂, 配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的方法。

[0132] 具体地说, 由过滤法或倾析法, 将聚氨酯脲树脂从分散介质中分离出来, 然后, 在

常压或减压下,常温或加温干燥。

[0133] 以下,显示第一发明的较好的制造方法。

[0134] [1] 在第 2 工序(异氰酸酯基末端预聚物的形成工序)中,使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)、单官能的含活性氢基化合物(c)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物(I)的分散液;

[0135] 在第 3 工序(聚氨酯脲树脂的形成工序)中,往由第 2 工序得到的分散液中添加水,使有机多异氰酸酯基预聚物末端预聚物(I)与水(e)在非水系的分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液;

[0136] 在第 4 工序(粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的配制工序)中,从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的方法。

[0137] [2] 在第 2 工序(异氰酸酯基末端预聚物的形成工序)中,使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物(I)的分散液;

[0138] 作为第 3 工序的前工序,往第 2 工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物(c),使异氰酸酯基预聚物末端预聚物与单官能的含活性氢基化合物

[0139] (c)发生反应,形成异氰酸酯基末端预聚物(I),配制其分散液;

[0140] 在第 3 工序(聚氨酯脲树脂的形成工序)中,往由前工序得到的分散液中添加水,使异氰酸酯基预聚物末端预聚物(I)与水(e)发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液;

[0141] 在第 4 工序(粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的配制工序)中,从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的方法。

[0142] 第二发明

[0143] 第二发明的制造方法包括形成聚氨酯脲树脂的工序,该工序使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b),单官能含活性氢基化合物(c)及双官能含活性氢基化合物(d)以一定比例反应,得到异氰酸酯基末端预聚物(II),使所述异氰酸酯基末端预聚物(II)和水(e)在非水系分散介质中发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂。

[0144] 即,在第二发明中,使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b),单官能含活性氢基化合物(c)及双官能含活性氢基化合物(d)以特定比例反应,形成异氰酸酯基末端预聚物(II),在非水系分散溶剂中,使该异氰酸酯基末端预聚物(II)与水(e)发生链增长反应。

[0145] 又,在第二发明中,所谓“异氰酸酯基末端预聚物”并无特别限定,除了在进行与水(e)的链增长反应之前阶段的所有预聚物,具体地说是除异氰酸酯基末端预聚物(II)之外,包括:

[0146] (i) 使高分子多元醇(a)和有机多异氰酸酯(b)反应得到的预聚物;

[0147] (ii) 使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b)、单官能含活性氢基化合物(c)反应得到的预聚物〔第一发明的异氰酸酯基末端预聚物(I)〕;

[0148] (iii) 使高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b)、单官能含活性氢基化合物(c)及双官能含活性氢基化合物(d)反应得到的预聚物。

[0149] 为获得异氰酸酯基末端预聚物(II)所使用的高分子多元醇(a)的数均分子量在 500 以上,较好的是 1,000 ~ 5,000。

[0150] 作为为获得异氰酸酯基末端预聚物(II)所使用的高分子多元醇(a),可以举出为

获得第一发明的异氰酸酯基末端预聚物 (I) 所列举使用的高分子多元醇 (a) 的化合物 (聚酯多元醇, 聚酰胺酯多元醇, 聚醚多元醇, 聚醚·酯多元醇, 聚碳酸酯多元醇, 聚烯烃多元醇等)。这些多元醇可以单独使用, 也可组合使用两种或两种以上。

[0151] 作为较好的高分子多元醇 (a), 从使所得到的成形物具有良好的物性及触感等角度考虑, 使用数均分子量在 1,000 ~ 5,000 的聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇。其中, 较好的是数均分子量在 1,000 ~ 5,000 的聚酯多元醇, 特别好的是, 使用了 50 摩尔%以上的芳香族二羧酸作为酸成分的聚酯多元醇。

[0152] 作为用于得到异氰酸酯末端预聚物 (II) 所使用的有机多异氰酸酯 (b), 可以举出在用于得到第一发明的异氰酸酯末端预聚物 (I) 所使用的作为有机多异氰酸酯 (b) 的已记载的化合物 (芳香族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、二异氰酸酯的聚合物、各种衍生物或改性体)。这些异氰酸酯可以单独使用, 也可组合使用两种或两种以上。其中, 考虑到成形物的耐气候性等, 较好的是芳香族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯, 更好地是 HDI、异氟尔酮二异氰酸酯、二异氰酸氢化二苯酯, HDI 最好。

[0153] 作为用于得到异氰酸酯末端预聚物 (II) 所使用的单官能含活性氢基化合物 (c), 可以举出具有活性氢基、碳原子数 4 ~ 12 的烃基的单官能含活性氢基化合物。

[0154] 作为单官能含活性氢基化合物 (c) 所具有的“活性氢基”, 可以举出羟基 (-OH), 亚胺基 (=NH) 及氨基 (NH₂)。

[0155] 作为单官能含活性氢基化合物 (c) 所具有的碳原子数为 4 ~ 12 的烃基, 较好的是烷基及链烯基。

[0156] 作为单官能含活性氢基化合物 (c) 所具有的烃基的碳原子数为 4 ~ 12, 较好的是 4 ~ 11, 更好地是 4 ~ 9。

[0157] 在使用碳原子数不到 4 的含活性氢基化合物 (c) 时, 无法控制得到的树脂的分子量 (参照下述比较例 II-11)。另一方面, 在使用碳原子数超过 12 的含活性氢基化合物 (c) 时, 所得到的树脂的成形物上发生起霜 (参照下述比较例 II-10 及比较例 II-12)。

[0158] 作为单官能含活性氢基化合物 (c) 的具体例子, 可以举出, 如, 二正丁胺, 二异丁胺, 二叔丁胺, 二正己胺, 二环己胺, 二正辛胺, 二 2-乙基己胺, 二正十二烷胺等的二烷基胺 (仲胺); 如二烯丙基胺等的二链烯基胺; 如十二烷基胺等的烷基胺 (伯胺); 如正丁醇, 异丁醇、正辛醇、2-乙基己醇、正壬醇、正十二烷醇、月桂醇、环己醇等的一元醇。这些醇既可以单独使用, 也可以组合两种或两种以上使用。其中, 较好的是二烷基胺和一元醇, 特别好的是二烷基胺。

[0159] 在不使用单官能含活性氢基化合物 (c) 的场合无法抑制过大分子量的难熔融物质的形成。得到的聚氨酯脲树脂成为熔融模塑性 (流平性及防止针孔性的性能) 低下的物质。另外, 所得到的模制品不具有充分的机械特性 (参照下述比较例 II-7 ~ II-9)。

[0160] 为获得异氰酸酯基末端预聚物 (II) 而使用的双官能含活性氢基化合物 (d) 为数均分子量不到 500 的双官能含活性氢基化合物。

[0161] 作为双官能含活性氢基化合物 (d) 的具体举例, 可以举出为得到高分子多元醇 (a) 所使用的低分子多元醇的化合物。这些化合物可以单独使用, 也可组合使用两种或两种以上。其中, 考虑到成形物的耐气候性等, 较好的是 1,4-BD 及 1,6-HD。

[0162] 如果不使用双官能含活性氢基化合物 (d), 则得到的聚氨酯脲树脂不能在低温下

充分实现熔融模塑性（流平性及防止针孔性）。

[0163] 在第2发明的制造方法中，水可以用作异氰酸酯基末端预聚物(II)的链增长剂。

[0164] 通过异氰酸酯基末端预聚物(II)与水(e)的反应（链增长反应），形成聚氨酯脲树脂。

[0165] 异氰酸酯基末端预聚物(II)与水(e)的反应在非水系分散介质中进行。

[0166] 这里，“非水系分散介质”由实质性地不溶解高分子多元醇(a)、所得到的异氰酸酯基末端预聚物(II)及聚氨酯脲树脂的有机溶剂组成。

[0167] 作为“非水系分散介质”使用的有机溶剂，在上述高分子多元醇(a)以聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇等具有极性的物质为主要成分的场合，可以举出如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、十二烷、链烷烃系溶剂等的脂肪族有机溶剂；如环戊烷、环己烷、甲基环己烷等的脂环族有机溶剂；如邻苯甲酸二辛酯等的可用作增塑剂的有机溶剂等的非极性/或低极性有机溶剂。在以含羟基氢化聚丁二烯等的非极性为主要成分的场合，可以举出丙酮、甲乙酮等的极性有机溶剂。

[0168] 又，在非水系分散介质中，从使高分子多元醇(a)均匀分散开来的观点出发，以使用分散剂为宜。作为分散剂，较好的是使用特开2004-161866公报记载的分散剂。

[0169] 在第二发明的制造方法中，供于反应的高分子多元醇(a)具有的活性氢基的摩尔数设为A，供于反应的单官能含活性氢基化合物(c)具有的活性氢基的摩尔数设为 x_1 ，供于反应的双官能含活性氢基化合物(d)具有的活性氢基的摩尔数设为 x_2 ，供于反应的水(e)具有的活性氢基的摩尔数设为 x_3 ，则 $(x_1+x_2+x_3)/A$ 为0.3～1.5，更好地是0.5～1.3。

[0170] 如果该比例 $[(x_1+x_2+x_3)/A]$ 不到0.3，则不能赋予由所得到的聚氨酯脲树脂以良好的耐折皱性及耐磨性。又，该成形物容易因脱模时的干燥涂膜强度(green strength)不足而变形（参照下述比较例II-1）。

[0171] 另一方面，如果 $[(x_1+x_2+x_3)/A]$ 超过1.5，则不能抑制过大分子量的难熔融物质，不能充分获得在低温下的所得到的聚氨酯脲树脂中的适当的熔融模塑性

[0172] （流平性及防止针孔性），所得模制品不具有充分的机械特性（参照下述比较例II-2）。

[0173] 在第二发明的制造方法中，比例 $[x_1/(x_2+x_3)]$ 设为5/95～25/75，较好的是5/95～15/85。

[0174] 如果该比例 $[x_1/(x_2+x_3)]$ 不到5/95，即，单官能具有含活性氢基化合物(c)的比例过小时，不能抑制过大分子量的难熔融物质的形成，在低温下的熔融模塑性（流平性及防止针孔性）不能充分显现，所得到的模制品不具有充分的机械特性（参照下述比较例II-3）。

[0175] 另一方面，如果该比例 $[x_1/(x_2+x_3)]$ 超过25/75，即，单官能含活性氢基化合物(c)的比例过大时，不能赋予所得到的聚氨酯脲树脂模制品以良好的耐折皱性、机械特性及耐磨性，又，该模制品容易因脱模时的干燥涂膜强度不足而变形，不具有充分的机械特性（参照下述比较例II-4）。

[0176] 又，设定比例 (x_2/x_3) 为3/97～67/33。较好的是3/97～50/50。

[0177] 如果该比例 (x_2/x_3) 不到3/97，即，双官能含活性氢基化合物(d)的比例过小时，不能抑制过大分子量的难熔融物质的形成，在低温下的熔融模塑性

[0178] (流平性及防止针孔性)不能充分显现,又所得到的模制物不具有充分的机械特性(参照下述比较例 II-5)。

[0179] 另一方面,如果该比例(x_2/x_3)超过 67/33,即,双官能含活性氢基化合物(d)的比例过大时,不能赋予所得到的聚氨酯脲树脂成形物以良好的耐折皱性、机械特性及耐磨性,又,该模制物容易因脱模时的干燥涂膜强度不足而变形(参照下述比较例 II-6)。

[0180] 在第二发明的制造方法中,供于用于异氰酸酯基末端预聚物(II)的形成的分子多元醇(a)、单官能含活性氢基化合物(c)及双官能含活性氢基化合物(d)和有机多异氰酸酯(b)的比例,较好的是,相对于前者所具有的活性氢基(摩尔数= $A+x_1+x_2$),后者具有的异氰酸酯基(摩尔数 y)的比例 $[y/(A+x_1+x_2)]$ 为 1.3-2.5。

[0181] 如果摩尔比 $[y/(A+x_1+x_2)]$ 不到 1.3,则无法在所得到的异氰酸酯基末端预聚物(II)导入具有充分浓度的 NCO 基团,无法对使用该预聚物得到的聚氨酯脲树脂中导入具有充分浓度的脲基,不能赋予该树脂成形物以优异的耐折皱性、机械特性及耐磨性。

[0182] 另一方面,如果上述摩尔比 $[y/(A+x_1+x_2)]$ 超过 2.5,则在所得到的异氰酸酯基末端预聚物导入过量的 NCO 基团,导致对使用该预聚物得到的聚氨酯脲树脂中的脲基浓度过大,不能抑制副反应生成的难熔融物质,熔融模塑性低下。

[0183] 相对异氰酸酯基末端预聚物(II)添加过量水,进行链增长反应,以使摩尔比 $[y/(A+x_1+x_2+x_3)]$ 实质上成为 1(异氰酸酯基完全消耗)。

[0184] 理想的是,在第二发明的制造方法中,包含上述第 1 工序(高分子多元醇(a)的分散工序)、第 2 工序(异氰酸酯基末端预聚物的形成工序)、第 3 工序(聚氨酯脲树脂的形成工序)、第 4 工序(粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的配制工序),在第 2 工序中,及/或作为第 3 工序的前工序,使单官能含活性氢基化合物(c)反应,同时,在第 2 工序中,及/或作为第 3 工序的前工序,使双官能含活性氢基化合物(d)反应。

[0185] 上述第 1 工序为,使高分子多元醇(a)分散于非水系的分散介质中配制分散液的工序。

[0186] 这里,“非水系分散介质”由实质性地不溶解高分子多元醇(a)、所得到的异氰酸酯基末端预聚物(II)及聚氨酯脲树脂的有机溶剂组成。可根据高分子多元醇(a)的种类(极性)而使用。又,较好的是,第 1 工序中使用分散剂(例如,记载于特开 2004-161866 公报上的分散剂)。此处,作为分散剂的使用量,以对于高分子多元醇的 0.1-10 质量%为宜。更好地是 0.5~5 质量%。

[0187] 在第 1 工序得到的高分子多元醇(a)的分散液中,分散相(分散介质以外的原料的总和量)与连续相(分散介质)的质量比,考虑到生产效率、制造成本,以分散相/连续相=10/90~80/20 为宜,更好地是 40/60~80/20。

[0188] 上述第 2 工序为,往第 1 工序得到的分散液中添加有机多异氰酸酯(b),使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液。

[0189] 具体地说,在第 1 工序得到的高分子多元醇(a)的分散液中添加有机多异氰酸酯(b),加热系统,使进行尿烷化反应。

[0190] 在第 2 工序中,视需要,可以使用以往公知的尿烷化催化剂。作为尿烷化催化剂,可以例举出三亚乙基二胺、双-2-二甲基氨基乙基醚、二月桂酸二丁基锡、环烷酸铅、环烷酸铁、辛酸铜、铋系催化剂等。

[0191] 在第二发明的第2工序中,视需要,可以使单官能含活性氢基化合物(c)及/或双官能含活性氢基化合物(d)与有机多异氰酸酯(b)发生反应。由此,得到由高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b)及单官能含活性氢基化合物(c)及/或双官能含活性氢基化合物(d)组成的异氰酸酯基末端预聚物。

[0192] 作为将单官能含活性氢基化合物(c)及/或双官能含活性氢基化合物(d)导入分散液中的时间,如在由高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b)形成异氰酸酯基末端预聚物(第2工序结束)之前,没有特别限制,在第1工序中,也可与高分子多元醇(a)一起装入。

[0193] 又,作为第2工序的反应条件,依分散剂的种类(沸点)而异,较好的是40~110℃,1~4小时为宜,更好地是,50~100℃,2~3小时。

[0194] 在第二发明的制造方法中,视需要,作为第3工序的前工序,使单官能含活性氢基化合物(c)及/或双官能含活性氢基化合物(d)与第2工序得到的异氰酸酯基末端预聚物发生反应。由此,得到由高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b)及单官能含活性氢基化合物(c)、双官能含活性氢基化合物(d)组成的异氰酸酯基末端预聚物(II)。

[0195] 作为将单官能含活性氢基化合物(c)及/或双官能含活性氢基化合物(d)导入分散液中的时间,如在由高分子多元醇(a)、有机多异氰酸酯(b)形成异氰酸酯基末端预聚物(第2工序结束)之后,第3工序开始之前,没有特别限制。

[0196] 又,作为异氰酸酯基末端预聚物反应与单官能含活性氢基化合物(c)及/或双官能含活性氢基化合物(d)的反应温度是40~85℃,更好地是,50~80℃。

[0197] 上述第3工序为,在由第2工序,或经由第3工序的前工序得到的分散液中添加水,使有机多异氰酸酯基预聚物末端预聚物(II)与水(e)在非水系的分散介质中发生链增长反应,直至异氰酸酯基完全消耗,由此,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液的工序。

[0198] 此处,水的添加量设为对于异氰酸酯基末端预聚物(II)所具有的异氰酸酯基为过剩量,具体地说,考虑到水的蒸发等引起的减少,较好的是为异氰酸酯基的2~100当量,更好地是,3~20当量。如果添加水过少,不能完全消耗(脲改性)异氰酸酯基,在得到的聚氨酯脲树脂的成形物中,导致机械特性低下,后者因残留于该树脂中的异氰酸酯基,发生经时的变质。

[0199] 作为异氰酸酯基末端预聚物(II)和水(e)反应时的反应温度以40-85℃为宜,更好地是,50-80℃。

[0200] 如反应温度过低,反应所需时间延长,另一方面,反应温度过高,水等蒸发分子量的控制困难。

[0201] 又,在第3工序中,也可使用公知的表面活性剂。

[0202] 上述第4工序为,从由第3工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的工序。

[0203] 具体地说,由过滤法或倾析法,将聚氨酯脲树脂从分散剂分离,然后,在常压或减压下,常温或加温干燥。

[0204] 以下,表示第二发明的较好的制造方法。

[0205] [1] 在第2工序(异氰酸酯基末端预聚物的形成工序)中,使高分子多元醇(a)与有机多异氰酸酯(b)、单官能的含活性氢基化合物(c)发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物(I)的分散液;

[0206] 作为第 3 工序的前工序,对由第 2 工序得到的分散液中添加双官能的含活性氢基化合物 (d),使异氰酸酯基预聚物末端预聚物与双官能的含活性氢基化合物 (d) 反应,形成异氰酸酯基末端预聚物 (II),配制其分散液;

[0207] 在第 3 工序(聚氨酯脲树脂的形成工序)中,对由前一工序得到的分散液中添加水,使异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (II) 与水 (e) 发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液;

[0208] 在第 4 工序(粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的配制工序)中,从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的方法。

[0209] [2] 在第 2 工序(异氰酸酯基末端预聚物的形成工序)中,使高分子多元醇 (a) 和有机多异氰酸酯 (b)、单官能的含活性氢基化合物 (c)、双官能的含活性氢基化合物 (d) 反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物 (II) 的分散液;

[0210] 在第 3 工序(聚氨酯脲树脂的形成工序)中,对由第 2 工序得到的分散液中添加水,使异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (II) 和水 (e) 作链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液;

[0211] 在第 4 工序(粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的配制工序)中,从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的方法。

[0212] [3] 在第 2 工序(异氰酸酯基末端预聚物的形成工序)中,使高分子多元醇 (a) 和有机多异氰酸酯 (b)、及双官能的含活性氢基化合物 (d) 发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液;

[0213] 作为第 3 工序的前工序,往由第 2 工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物 (c),使异氰酸酯基预聚物末端预聚物与单官能的含活性氢基化合物 (c) 反应,形成异氰酸酯基末端预聚物 (II),配制其分散液;

[0214] 在第 3 工序(聚氨酯脲树脂的形成工序)中,对由前一工序得到的分散液中添加水,使异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (II) 和水 (e) 作链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液;

[0215] 在第 4 工序(粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的配制工序)中,从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的方法。

[0216] [4] 在第 2 工序(异氰酸酯基末端预聚物的形成工序)中,使高分子多元醇 (a) 与有机多异氰酸酯 (b) 发生反应,由此配制异氰酸酯基末端预聚物的分散液;

[0217] 作为第 3 工序的前工序,往由第 2 工序得到的分散液中添加单官能的含活性氢基化合物 (c) 及双官能的含活性氢基化合物 (d),使异氰酸酯基预聚物末端预聚物与单官能的含活性氢基化合物 (c) 及双官能的含活性氢基化合物 (d) 发生反应,形成异氰酸酯基末端预聚物 (II),配制其分散液;

[0218] 在第 3 工序(聚氨酯脲树脂的形成工序)中,往由前一工序得到的分散液中添加水,使异氰酸酯基预聚物末端预聚物 (II) 与水 (e) 发生链增长反应,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液;

[0219] 在第 4 工序(粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的配制工序)中,从由第 3 工序得到的分散液中分离、干燥聚氨酯脲树脂,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的方法。

[0220] 上述 [1]~[4] 的制造方法,是在进行由水 (e) 的链增长反应之前,使高分子多元醇

(a)、有机多异氰酸酯 (b)、单官能的含活性氢基化合物 (c) 及双官能的含活性氢基化合物 (d) 反应, 形成异氰酸酯基末端预聚物 (II)。其后, 添加过量水, 由此使异氰酸酯基末端预聚物 (II) 所具有异氰酸酯基和水具有的活性氢基反应的具体方法。通过添加过量的水, 可以不影响由于蒸发导致的水的减少, 使异氰酸酯基末端预聚物 (II) 具有的异氰酸酯基完全消耗 (脲改性)。在这一点上, 上述 [1]~[4] 的制造方法是优选的方法。在添加与异氰酸酯基末端预聚物 (II) 所具有异氰酸酯基当量的水的场合, 或者, 在其他时间添加水的场合, 因需要供给蒸发及副反应, 导致水不到当量, 在得到的聚氨酯脲树脂中残留有异氰酸酯基。

[0221] < 粉末状热塑性聚氨酯脲树脂 >

[0222] 根据本发明 (第一发明及第二发明) 的制造方法制得的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的形状, 为流动性 (成形加工时的流动性) 较好的球形。又, 较好的是, 该粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的休止角为 35° 以下, 更好地是 $20^{\circ} \sim 33^{\circ}$ 。休止角过大则成形加工时的流动性恶化, 容易导致成形不良。

[0223] 另外, 通过对块状树脂的冷冻粉碎制造的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的休止角超过 33° 。

[0224] 根据本发明的制造方法制得的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的数均分子量 (M_n) 较好的是 $18,000 \sim 50,000$, 更好地是 $20,000 \sim 45,000$ 。

[0225] 如果数均分子量过小的话, 不能赋予最终得到的模制品以充分的机械特性及耐久性能。

[0226] 另一方面, 如果数均分子量过大的话, 不能发挥较好的熔融模塑性能 (参照后述的比较例 I-1, I-2, I-8 及比较例 II-3, II-7 ~ II-9)。

[0227] 此处, 所谓“粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的数均分子量 (M_n)”是指由 GPC 测定, 从超高分子量 (M_n 在 50 万以上) 的峰值以外的峰值求得的值。

[0228] 根据本发明的制造方法制得的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的重均分子量 (M_w) 较好的是 $43,000 \sim 110,000$, 更好地是 $47,000 \sim 100,000$ 。

[0229] 此处, 所谓“粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的重均分子量 (M_w)”是指由 GPC 测定, 从超高分子量的峰值以外的峰值求得的值。

[0230] 根据本发明的制造方法制得的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的平均粒径设为 $1,000 \mu m$ 以下, 较好的是 $10 \sim 500 \mu m$, 更好地是 $90 \sim 200 \mu m$ 。

[0231] 在平均粒径过大的场合, 容易在所得到的模制品上出现咬边部或在拐角部出现针孔。

[0232] 另一方面, 在平均粒径过大的场合, 流动性或粉末状态恶化, 容易在所得到的模制品上出现壁厚不匀。

[0233] 此处, “平均粒径”是指激光粒度分析仪所测定的粒径分布曲线上 50% 的累计百分值。

[0234] 又, 粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的平均粒径可由并合使用非极性及 / 或低极性的分散剂和极性分散剂加以调节。

[0235] 本发明的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂可视需要添加添加剂。作为该添加剂, 可以举出颜料、染料、抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂、防结块剂、游离基聚合引发剂、偶合剂、

阻燃剂、无机及有机填充剂、润滑剂、防静电剂、交联剂等。

[0236] 作为“增塑剂”，可以举出：

[0237] 如邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二异丁酯，邻苯二甲酸二己酯，邻苯二甲酸二庚酯，邻苯二甲酸二-2-乙基己酯，邻苯二甲酸二正辛酯，邻苯二甲酸二壬酯，邻苯二甲酸二异壬酯，邻苯二甲酸二异癸酯，邻苯二甲酸二（十一）酯，邻苯二甲酸二（十三）酯，邻苯二甲酸二环己酯，邻苯二甲酸二苯酯，邻苯二甲酸二苄酯，邻苯二甲酸丁苄酯，邻苯二甲酸十四烷基苄基酯等的邻苯二甲酸酯类；

[0238] 如间苯二甲酸二-2-乙基己酯，间苯二甲酸二异辛酯等的间苯二甲酸酯类；

[0239] 如四氢化邻苯二甲酸二-2-乙基己酯等的四氢化邻苯二甲酸酯类；

[0240] 如己二酸二-2-乙基己酯，己二酸二丁氧基乙酯，己二酸二异壬酯等的己二酸酯类；

[0241] 如壬二酸二正己酯，壬二酸二-2-乙基己酯等的壬二酸酯类；

[0242] 如马来酸二正丁酯，马来酸二-2-乙基己酯等的马来酸酯类；

[0243] 如偏苯三酸三-2-乙基己酯、偏苯三酸三正辛酯、偏苯三酸三异辛酯等的偏苯三酸酯类；

[0244] 如均苯四酸四-2-乙基己酯、均苯四酸四正辛酯等的均苯四酸酯类；

[0245] 如柠檬酸三正丁酯、柠檬酸乙酰基三正丁酯等的柠檬酸酯类；

[0246] 如衣康酸二甲酯，衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、衣康酸二-2-乙基己酯等的衣康酸酯类；

[0247] 如甘油单油酸酯、二甘醇一油酸酯等的油酸酯类；

[0248] 如单蓖麻酸甘油酯、二甘醇蓖麻酸酯等的蓖麻醇酸衍生物类；

[0249] 如硬脂酸甘油酯、二硬脂酸二甘醇酯等的硬脂酸酯类；

[0250] 如壬酸二甘醇酯、季戊四醇脂肪酸酯等的其他脂肪酸酯类；

[0251] 如磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基癸酯、磷酸二苯基辛酯等的磷酸酯类；

[0252] 如二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸三甘醇酯、异辛酸三甘醇酯、二苯甲酸三丙二醇酯、二丁基亚甲基双硫代乙二醇酯等甘醇衍生物；

[0253] 如甘油单乙酸酯、甘油三乙酸酯、甘油三丁酸酯等的甘油衍生物；

[0254] 如环氧大豆油、硬脂酸环氧丁酯、环氧六氢化邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、

[0255] 环氧六氢化邻苯二甲酸二异癸酯、环氧三甘油、环氧化油酸辛酯、环氧化油酸癸酯等的环氧衍生物；

[0256] 其他己二酸系聚酯、癸二酸系聚酯、邻苯二甲酸系聚酯等。

[0257] 作为颜料，可以举出如不溶性偶氮颜料、可溶性偶氮颜料、铜酞菁系颜料、喹吖啶酮系颜料等的有机颜料；如铬酸盐、亚铁氰化合物、金属氧化物、金属盐类（硫酸盐、硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐等）、金属粉末、碳黑等的无机颜料。颜料的添加量，较好的是对于粉末状热塑性聚氨酯树脂通常为 5 质量%，更好地是 1～3 质量%。

[0258] 作为“抗氧化剂”可以举出，苯酚系[2,6-二叔丁基-对甲酚、丁基羟基苯甲醚等]、双酚系[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等]、磷系[亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸酯等]，这些化合物既可以单独使用，也可以组合两种或两种以上使用。

[0259] 作为“紫外线吸收剂”，可以举出二苯酮系[2,4-二羟基二苯酮,2-羟基-4-甲氧基二苯酮等],苯并三唑系[2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑等],水杨酸系[水杨酸苯酯],受阻胺系[双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸酸酯等]。这些化合物既可以单独使用,也可以组合两种或两种以上使用。

[0260] 抗氧化剂及紫外线吸收剂的添加量,通常在对于粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的5质量%以下,较好的是在0.01~3质量%。

[0261] “防止结块剂”并无特别的限定,可以举出公知的无机或有机系防止结块剂。

[0262] 作为无机类防止结块剂,可以举出二氧化硅、滑石、二氧化钛、碳酸钙等,作为有机类防止结块剂,可以举出粒径10 μ m以下的热固性树脂(例如,热固性聚氨酯树脂、三聚氰二胺系树脂、环氧系树脂等),及粒径10 μ m以下的热塑性树脂(例如,热塑性聚氨酯脲树脂、聚(甲基)丙烯酸甲酯等)。

[0263] 其中,较好的是,有机类防止结块剂,特别好的是聚(甲基)丙烯酸甲酯树脂粉末。

[0264] 防止结块剂的添加量,通常在对于粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的3质量%以下,较好的是在0.1~2质量%。

[0265] <凝壳模塑法>

[0266] 由本发明的方法制得的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂可以适用于凝壳模塑法用的粉末材料。

[0267] 下面说明薄壳模塑法一例。

[0268] 首先,对模具(金属模)涂布脱模剂之后,对该模具加热。此处,脱模剂的涂布在60℃以下进行。作为脱模剂的涂布方法,可以举例出入空气喷涂法、刷涂法等。模具加热温度通常为150~300℃,较好的是180~280℃。作为加热方法可以例举出热砂加热法、油加热法等。

[0269] 其次,将粉末材料(由本发明的方法制得的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂)装入模具内,保持15~45秒(敷粉),除去剩余的粉末材料,模具放入200~400℃的加热炉内,通常,通过20~300秒,较好的是30~120秒加热,使粉末材料的熔融完成。

[0270] 其后,将从加热炉取出的模具用水冷法等冷却,脱模,得到凝壳模塑物(例如,0.7~2mm厚的片材)。

[0271] 又,不是立即取出模制品(片材),而是在同一模具内导入聚氨酯泡沫塑料形成材料,使其发泡,形成有聚氨酯泡沫构成的芯材后,脱模,制得由凝壳模塑物构成的、具有表皮层的部件(例如,汽车的仪表安装板、控制箱、扶手等)。这里,作为聚氨酯泡沫,可以举出密度为0.02~0.5g/cm³的软质泡沫及半硬质泡沫。

[0272] 实施例

[0273] 以下,说明本发明的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0274] (配制例1(分散剂溶液的配制))

[0275] 将762克的己二酸,49克的马来酸酐及386克的乙二醇加入置有搅拌器、温度计、馏出塔和氮气导入管、容量2升的反应容器内,边通氮气,边在150℃、常压条件下搅拌,进行酯化反应。

[0276] 在确认无缩合水的时候,添加0.1克的钛酸四丁酯,缓慢减压反应系统内压力直至0.07kPa,同时,缓慢升温至190℃,继续进行反应,由此得到聚酯。得到的聚酯的数均分

子量为 2,000, 碘值为 12.7g I/100 克。

[0277] 接着, 将 74 克上述聚酯和 150 克的乙酸丁酯加入置有搅拌器、温度计、馏出塔和氮气导入管、容量 500ml 的反应容器内, 边通氮气, 边升温至 110℃, 搅拌。其后, 在一小时内, 从滴液漏斗滴下 75 克的甲基丙烯酸二乙基己酯和 1 克过氧化苯甲酰的溶解混合物。滴下完毕后, 升温至 130℃, 继续进行反应 2 小时, 由此得到固形成分为 50% 的分散剂溶液。以下简称为“分散剂溶液 (1)”。

[0278] (配制例 2 (分散剂溶液的配制))

[0279] 取代乙酸丁酯, 使用 113 克的己酸二异壬酯 (DINA), 取代甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 使用甲基丙烯酸月桂酯 96 克, 其他如同配制例 1, 得到固形成分为 60% 的分散剂溶液。以下简称为“分散剂溶液 (2)”。

[0280] (实施例 I-1)

[0281] (1) 第 1 工序

[0282] 将 756.9 克由乙二醇和己二酸得到的数均分子量 2,000 的聚酯二醇 (EA-2000), 和 133.6 克、由 1,6-HD 和邻苯二甲酸得到的数均分子量 1,500 的聚酯二醇 (HoP-1500)、7.4 克的分散剂溶液 (1) 和作为非水系分散介质的异辛烷“协和凝胶 C-800”(协和发酵化学(株)制) 818.2 克装入置有搅拌器、温度计、馏出塔和氮气导入管、容量 3L 的反应容器内, 在 90 ~ 95℃ 搅拌一小时, 由此, 使高分子多元醇 (a) (EA-2000 及 HoP-1500) 分散于异辛烷中, 配制非水系分散液。

[0283] (2) 第 2 工序

[0284] 在第 1 工序得到的分散液中添加 102.2 克的作为有机多异氰酸酯 (b) 的二异氰酸六亚甲基酯 (HDI)、和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”(日东化成株式会社制), 在 90 ~ 95℃ 下使高分子多元醇 (a) 与 HDI 反应 3 小时, 配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处, HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.30。

[0285] (3) 第 3 工序的前工序

[0286] 在第 2 工序得到的异氰酸酯基末端予聚物分散液中添加 5.0 克的作为单官能含活性氢化合物 (c) 的二癸胺 (HDI), 使异氰酸酯基末端予聚物和二癸胺在 65 ~ 70℃ 下反应生成异氰酸酯基末端予聚物 (I), 配置其分散液。

[0287] (4) 第 3 工序

[0288] 对第 3 工序前工序得到的分散液添加 24 克水 (相当于异氰酸酯基末端予聚物 (I) 的异氰酸酯基 (计算值为 0.133 摩尔) 的 10 当量), 使异氰酸酯基末端予聚物 (I) 与水 (e) 在 65 ~ 70℃ 下反应, 直至消耗异氰酸酯基, 由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0289] 在该实施例中, 比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 0.30, 比率 $(x1/x3)$ 为 5/95。

[0290] (5) 第 4 工序

[0291] 从第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分 (聚氨酯脲树脂), 对此添加下述添加剂 (i) ~ (v), 干燥后, 添加 0.30 克的防锈剂 (dustaryagent) “MP1451”(综研化学株式会社制), 由此, 配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。得到的树脂形状为球形, 休止角为 26°。

[0292] [添加剂]

[0293] (i) 黑色颜料:炭黑分散颜料“PV-817”(住化彩色株式会社制)和氧化钛分散颜料“PV-7A130”(住化彩色株式会社制)的混合物(混合比=70/30),添加量对于树脂为1.5质量%。

[0294] (ii) 抗氧化剂:“Irganox 245”(Ciba Specialty Chemicals 制)添加量为0.25克。

[0295] (iii) 紫外线吸收剂:“Tinuvin 213”(Ciba Specialty Chemicals 制)添加量为0.15克。

[0296] (iv) 光稳定剂:“Tinuvin765”(Ciba Specialty Chemicals 制)添加量为0.15克。

[0297] (v) 内部脱模剂:“SH200-100,000cs”(Dow Corning Toray Co., Ltd. 制)添加量为0.20克。

[0298] (实施例 I-2-I-15)

[0299] 经下述第1工序至第4工序,配制各种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0300] (1) 第1工序

[0301] 根据下表1所示配方,除了将高分子多元醇(a)、分散剂溶液、非水系分散介质(异辛烷)装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第1工序,配制非水系分散液。又,在实施例 I-2 中,使用由聚乙二醇 400(1 摩尔)和苯甲酸酐(2 摩尔)得到的增塑剂“PEG400 二苯甲酸酯”75.0 克;在实施例 I-5 中,使用由增塑剂“PEG400 二苯甲酸酯”50.0 克、聚乙二醇 200(1 摩尔)和苯甲酸酐(2 摩尔)得到的增塑剂“PEG200 二苯甲酸酯”50.0 克;在实施例 I-11 中,使用增塑剂“PEG200 二苯甲酸酯”50.0 克。

[0302] (2) 第2工序

[0303] 根据下表1所示配方,除了对各个实施例的第1工序得到的分散液添加 HDI 和催化剂以外,其他如同实施例 I-1 的第2工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。

[0304] 此处,使用的 HDI 中的异氰酸酯基和高分子多元醇(a)中的多元醇基的使用比例(NCO)/(OH)值一并如下表1所示。

[0305] (3) 第3工序的前工序

[0306] 根据下表1所示配方,往第2工序得到的异氰酸酯基末端予聚物分散液中添加单官能含活性氢基化合物(c),使异氰酸酯基末端予聚物与单官能含活性氢基化合物(c)在65-70℃下反应,由此形成异氰酸酯基末端予聚物(I),配制其分散液。

[0307] (4) 第3工序

[0308] 往第3工序前工序得到的分散液添加水(相当于异氰酸酯基末端予聚物(I)的异氰酸酯基的10当量),使异氰酸酯基末端予聚物(I)与水(e)在65~70℃下反应,直至消耗异氰酸酯基,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0309] 在此实施例中,比率 $[(x1+x3)/A]$ 及比率 $(x1/x3)$ 的值一并示于下表1。

[0310] (5) 第4工序

[0311] 从第4工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分(聚氨酯脲树脂),对此添加实施例 I-1 所使用的添加剂(i)-(v)(其添加量如同实施例 I-1),干燥后,添加0.30克的防锈剂“MP1451”,由此,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。得到的树脂形状为球形,休止角为26°。

[0312] 表 1

[0313]

		实施例 I-1	实施例 I-2	实施例 I-3	实施例 I-4	实施例 I-5	实施例 I-6	实施例 I-7
高 分 子 多 元 醇	BA-1000 (g)	—	546.1	238.4	—	—	—	—
	BA-2000 (g)	—	—	—	—	—	—	—
	BA-2500 (g)	—	—	159.0	—	—	407.6	401.7
	BEA-2600 (g)	—	—	—	677.3	347.1-	—	—
	EA-1000 (g)	—	—	—	169.3	—	—	—
	EA-2000 (g)	756.9	—	—	—	520.7	—	—
	HiP-1000 (g)	—	234.1	397.4	—	—	203.8	200.9
	HoP-1500 (g)	133.6	—	—	—	—	203.8	200.9
分散 剂	分散剂溶液(1) (g)	7.4	—	39.7	14.1	—	—	33.5
	分散剂溶液(2) (g)	—	6.5	39.7	—	21.7	34.0	—
异辛烷(分散介质) (g)		818.2	1000.0	1500.0	666.7	1000.0	1500.0	818.2
HDI (g)		102.2	196.8	194.1	128.7	119.2	160.7	158.3
U-600(催化剂) (g)		0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
予聚物(NCO)/(OH)		1.30	1.50	1.65	1.78	1.80	1.90	1.90
单官 能含 活性 氢基 化合 物	二正丁胺 (g)	—	17.1	—	—	—	—	—
	二-2-乙基己胺 (g)	—	—	—	19.4	—	—	—
	二正辛胺 (g)	—	—	—	—	7.6	—	—
	二烯丙基胺 (g)	—	—	—	—	—	17.6	—
	二癸胺 (g)	5.0	—	—	—	—	—	22.1
	癸胺 (g)	—	—	—	—	—	—	—
	正丁醇 (g)	—	—	3.4	—	—	—	—
	正辛醇 (g)	—	—	—	—	—	—	9.3
	月桂醇 (g)	—	—	—	—	—	—	—
水	水添加量(过剩) (g)	24	58	78	53	54	65	68
	水与NCO基反应量	2.4	5.8	7.8	5.3	5.4	6.5	6.8
	(计算值) 质量(g)							

[0314]

	水与NCO基反应量 (计算值) (摩尔)	0.133	0.324	0.432	0.295	0.299	0.362	0.379
x1		0.014	0.133	0.045	0.080	0.032	0.181	0.133
x3		0.266	0.648	0.864	0.590	0.598	0.724	0.758
x1+x3		0.280	0.781	0.909	0.670	0.630	0.905	0.891
A		0.934	1.560	1.398	0.858	0.788	1.006	0.992
(x1+x3) / A		0.30	0.50	0.65	0.78	0.80	0.90	0.90
x1+x3		5/95	17/83	5/95	12/88	5/95	5/95	5/95

[0315] 表 1(续)

[0316]

		实施例 I-8	实施例 I-9	实施例 I-10	实施例 I-11	实施例 I-12	实施例 I-13	实施例 I-14	实施例 I-15
高 分 子 多 元 醇	BA-1000 (g)	—	150.9	215.1	—	—	—	234.3	149.0
	BA-2000 (g)	—	—	—	274.1	215.3	—	—	—
	BA-2500 (g)	404.4	—	—	—	—	436.8	156.2	—
	BEA-2600 (g)	—	—	—	—	178.6	—	—	—
	EA-1000 (g)	—	—	215.1	—	—	—	—	—
	EA-2000 (g)	—	150.9	—	—	—	—	—	149.0
	HiP-1000 (g)	202.2	301.8	71.7	—	321.4	—	390.4	74.5
	HoP-1500 (g)	202.2	150.8	215.1	509.1	—	436.8	—	327.5
分 散 剂	分散剂溶液(1) (g)	—	—	23.9	—	59.5	7.3	39.0	18.6
	分散剂溶液(2) (g)	33.7	31.4	—	3.9	—	—	—	—
异辛烷(分散介质) (g)		666.7	1000.0	1000.0	666.7	538.5	666.7	1000.0	818.2
HDI (g)		159.4	211.5	227.9	176.3	209.1	101.9	190.7	183.8
U-600(催化剂) (g)		0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
予聚物(NCO)/(OH)		1.90	2.00	2.10	2.20	2.50	1.30	1.65	2.00

[0317]

单 官 能 含 活 性 氢 基 化 合 物	二正丁胺 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—
	二-2-乙基己胺 (g)	—	15.2	—	—	—	22.9	—	52.8
	二正辛胺 (g)	—	—	17.1	—	—	—	—	—
	二烯丙基胺 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—
	二癸胺 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—
	癸胺 (g)	8.3	—	—	—	—	—	—	—
	正丁醇 (g)	—	9.3	—	—	—	—	23.2	12.1
	正辛醇 (g)	—	—	27.7	—	68.0	—	—	—
	月桂醇 (g)	16.6	—	31.8	—	—	—	—	—
水添加量 (过剩) (g)		69	96	102	88	87	17	52	64
水与NCO基反应量 (计算值)质量 (g)		6.9	9.6	10.2	8.8	8.7	1.7	5.2	6.4
水与NCO基反应量 (计算值) (摩尔)		0.382	0.534	0.568	0.486	0.485	0.092	0.290	0.355
x1		0.135	0.189	0.284	0.172	0.522	0.095	0.313	0.383
x3		0.764	1.068	1.136	0.972	0.970	0.184	0.580	0.710
x1+x3		0.899	1.257	1.420	1.144	1.492	0.279	0.893	1.093
A		0.998	1.258	1.290	0.952	0.994	0.932	1.372	1.090
(x1+x3) / A		0.90	1.00	1.10	1.20	1.50	0.30	0.65	1.00
x1+x3		15/85	15/85	20/80	15/85	35/65	34/66	35/65	35/65

[0318] 在上述表 1 及下述表 2 中,符号所示物质如下。

[0319] “BA-1000”:

[0320] 由 1,4-BD 和己二酸所得到的、数均分子量为 1000 的聚酯二醇。

[0321] “BA-2000”:

[0322] 由 1,4-BD 和己二酸所得到的、数均分子量为 2000 的聚酯二醇。

[0323] “BA-2500”:

[0324] 由 1,4-BD 和己二酸所得到的、数均分子量为 2500 的聚酯二醇。

[0325] “BEA-2600”:

[0326] 由 1,4-BD 和二乙二醇、己二酸所得到的、数均分子量为 2600 的聚酯二醇。

- [0327] “EA-1000”：
- [0328] 由乙二醇和己二酸所得到的、数均分子量为 1000 的聚酯二醇
- [0329] “EA-2000”：
- [0330] 由乙二醇和己二酸所得到的、数均分子量为 2000 的聚酯二醇。
- [0331] “HiP-1000”：
- [0332] 由 1,6-HD 和间苯二甲酸所得到的、数均分子量为 2000 的聚酯二醇。
- [0333] “HoP-1500”：
- [0334] 由 1,6-HD 和邻苯二甲酸所得到的、数均分子量为 1500 的聚酯二醇。
- [0335] “异辛烷（分散介质）”：
- [0336] “协和溶胶 C-800”（协和发酵化学株式会社制）。
- [0337] “U-600（催化剂）”
- [0338] 铋系催化剂“NEOSTANN U-600”（日东化成株式会社制）
- [0339] （实施例 I-16）
- [0340] 在上述实施例 I-1-I-15 中，分别是根据第一发明的较好制造方法 [1] 及 [2] 中，(2) 的制造方法（在第 3 工序的前工序中，使单官能的含活性氢基化合物 (c) 反应的制造方法）。
- [0341] 作为在上述第一发明的较好制造方法中，[1] 的制造方法（在第 2 工序中，使单官能的含活性氢基化合物 (c) 反应的制造方法）的具体举例，可由如同实施例 I-4 的配方，经下述第 1 工序至第 4 工序，配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。
- [0342] (1) 第 1 工序
- [0343] 除了将 677.3 克的聚酯二醇 (BEA-2600)、169.3 克的聚酯二醇 (EA-1000)、19.4 克的二-2-乙基己胺、14.1 克的分散剂溶液 (1)、666.7 克的异辛烷（协和溶胶 C-800）装入反应容器以外，其他如同实施例 1 的第 1 工序，配制非水系分散液。
- [0344] (2) 第 2 工序
- [0345] 往第 1 工序得到的分散液中添加 128.7 克的 HDI、和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”，在 90-95℃ 下使高分子多元醇 (a) 与 HDI、二辛胺反应 3 小时，配制异氰酸酯基末端予聚物 (I) 的分散液。
- [0346] (3) 第 3 工序
- [0347] 往第 3 工序的前工序得到的分散液中添加 53 克水，使异氰酸酯基末端予聚物 (I) 与水 (e) 在 65-70℃ 下反应，直至消耗异氰酸酯基，由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。
- [0348] 在该实施例中的比率 $[(x1+x3)/A]$ 及比率 $(x1/x3)$ 分别如同实施例 I-4 中的 $x1$ 、 $x3$ 及 A 。
- [0349] (4) 第 4 工序
- [0350] 使用从第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液，如同实施例 I-1 的第 4 工序，配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。得到的树脂形状为球形，休止角为 26°。
- [0351] 比较例 I-1
- [0352] 根据下表 2 所示配方，除了将 341.2 克的聚酯二醇 (EBA-2600)、511.8 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、14.2 克的分散剂溶液 (21)、666.7 克的异辛烷（协和溶胶 C-800）装入反应容器以外，其他如同实施例 I-1 的第 1 工序，配制非水系分散液。

[0353] 其次,除了往所得到的分散液中添加 143.3 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”以外,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处, HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.33。

[0354] 接着,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 38 克的水 (相当于异氰酸酯基的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物与水 (e) 在 65-70℃ 下发生反应,直至消耗异氰酸酯基,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0355] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0356] 该比较例 I-1 为不使用单官能含活性氢基化合物 (c) 的比较例。

[0357] 比较例 I-2

[0358] 根据下表 2 所示配方,除了将 612.0 克的聚酯二醇 (BA-2600)、262.3 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、29.1 克的分散剂溶液 (1)、818.2 克的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0359] 其次,往所得到的分散液中添加 121.3 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处, HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.50。

[0360] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 43 克的水 (相当于异氰酸酯基的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物与水 (e) 在 65-70℃ 下发生反应,直至消耗异氰酸酯基,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0361] 在该实施例中,比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 0.50,比率 $(x1/x3)$ 为 0。

[0362] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0363] 该比较例 I-2 为不使用单官能含活性氢基化合物 (c) 的比较例。

[0364] 比较例 I-3

[0365] 根据下表 2 所示配方,除了将 384.4 克的聚酯二醇 (BA-1000)、192.2 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、192.2 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、25.6 克的分散剂溶液 (2)、600.0 克的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0366] 其次,往所得到的分散液中添加 197.5 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处, HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.67。

[0367] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 29.2 克的 1,6-HD,水 (相当于异氰酸酯基的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分异氰酸酯基和 1,6-HD 具有的活性氢基 (羟基) 反应。然后,在该系统中,添加 4.4 克水 (相当于异氰酸酯基的残余当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分和水具有的活性氢基在 65 ~ 70℃ 下发生反应,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0368] 在该比较例中,比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 0.35,比率 $(x1/x3)$ 为 0。

[0369] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0370] 该比较例 I-3 为使用低分子多元醇取代单官能含活性氢基化合物 (c) 的比较例。

[0371] 比较例 I-4

[0372] 根据下表 2 所示配方,除了将 401.0 克的聚酯二醇 (BA-2500)、200.5 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、200.5 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、33.4 克的分散剂溶液 (1)、818.2 克的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0373] 其次,往所得到的分散液中添加 158.1 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处,HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(NCO)/(OH)$ 为 1.90。

[0374] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 50.8 克的双十三烷基胺 (具有碳原子数 13 的烷基的含活性氢基化合物),使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分异氰酸酯基与双十三烷基胺具有的活性氢基反应。然后,在该系统中,添加 68 克水 (相当于异氰酸酯基的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分和水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下反应,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0375] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0376] 该比较例 I-3 为使用具有碳原子数超过 12 的长链烷基的含活性氢基化合物取代单官能含活性氢基化合物 (c) 的比较例。

[0377] 比较例 I-5

[0378] 根据下表 2 所示配方,除了将 272.8 克的聚酯二醇 (BA-2000)、506.6 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、3.9 克的分散剂溶液 (2)、666.7 克的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0379] 其次,往所得到的分散液中添加 175.5 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处,HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(NCO)/(OH)$ 为 2.20。

[0380] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 36.4 克的十四烷基醇 (具有碳原子数 14 的烷基的含活性氢基化合物),使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分异氰酸酯基与十四烷基醇具有的活性氢基反应。然后,在该系统中,添加 87 克水 (相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分和水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下反应,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0381] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0382] 该比较例 I-5 为使用具有碳原子数超过 12 的长链烷基的含活性氢基化合物取代单官能含活性氢基化合物 (c) 的比较例。

[0383] 比较例 I-6

[0384] 根据下表 2 所示配方,除了将 403.4 克的聚酯二醇 (BA-2500)、201.7 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、201.7 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、33.6 克的分散剂溶液 (2)、666.7 克的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0385] 其次,往所得到的分散液中添加 159.0 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处,HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.90。

[0386] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 28.8 克的十四烷基醇 (具有碳原子数 14 的烷基的含活性氢基化合物),使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分异氰酸酯基与十四烷基醇具有的活性氢基反应。然后,在该系统中,添加 69 克水 (相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分和水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下反应,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0387] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0388] 该比较例 I-6 为使用具有碳原子数超过 12 的长链烷基的含活性氢基化合物取代单官能含活性氢基化合物 (c) 的比较例。

[0389] 比较例 I-7

[0390] 根据下表 2 所示配方,除了将 238.7 克的聚酯二醇 (BA-1000)、159.2 克的聚酯二醇 (BA-2500)、397.9 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、39.8 克的分散剂溶液 (2)、1500.0 克的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0391] 其次,往所得到的分散液中添加 194.3 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处,HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.65。

[0392] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 2.1 克的乙醇,使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分异氰酸酯基与乙醇具有的活性氢基反应。然后,在该系统中,添加 78 克水 (相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分和水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下反应,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0393] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0394] 该比较例 I-7 为使用具有碳原子数不到 4 的烷基的含活性氢基化合物取代单官能含活性氢基化合物 (c) 的比较例。

[0395] 比较例 I-8

[0396] 根据下表 2 所示配方,除了将 413.2 克的聚酯二醇 (BA-2500)、206.6 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、206.6 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、34.4 克的分散剂溶液 (2)、1500.0 克的异

辛烷（协和溶胶 C-800）装入反应容器以外，其他如同

[0397] 实施例 I-1 的第 1 工序，配制非水系分散液。

[0398] 其次，往所得到的分散液中添加 162.9 克的 HDI，和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”，其他如同实施例 I-1 的第 2 工序，配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处，HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.90。

[0399] 其次，往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 2.7 克的作为单官能含活性氢基化合物的二烯丙基胺，使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分异氰酸酯基与二烯丙基胺具有的活性氢基反应。然后，在该系统中，添加 80 克水（相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量），使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分与水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 下反应，由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0400] 在次实施例中，比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 0.90，比率 $(x1/x3)$ 为 3/97。

[0401] 其次，使用得到的聚氨酯脲树脂分散液，其他如同实施例 I-1 的第 4 工序，配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0402] 该比较例 I-8 为比率 $(x1/x3)$ 不到 5/95（单官能含活性氢基化合物比例过小）的比较例。

[0403] 比较例 I-9

[0404] 根据下表 2 所示配方，除了将 138.5 克的聚酯二醇 (BA-1000)、138.5 克的聚酯二醇 (EA-1000)、277.0 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、138.5 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、28.9 克的分散剂溶液 (2)、1000.0 克的异辛烷（协和溶胶 C-800）装入反应容器以外，其他如同实施例 I-1 的第 1 工序，配制非水系分散液。

[0405] 其次，往所得到的分散液中添加 194.1 克的 HDI，和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”，其他如同实施例 I-1 的第 2 工序，配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处，HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.79。

[0406] 其次，往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 83.6 克的作为单官能含活性氢基化合物的二-2-乙基己胺，添加 25.7 克的作为单官能含活性氢基化合物的正丁醇，使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分残余异氰酸酯基与二-2-乙基己胺及正丁醇所具有的活性氢基反应。其次，在该系统中，添加 42 克水（相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量），使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分与水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 下反应，由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0407] 在该实施例中，比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 0.89，比率 $(x1/x3)$ 为 60/40。

[0408] 其次，使用得到的聚氨酯脲树脂分散液，其他如同实施例 I-1 的第 4 工序，配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0409] 该比较例 I-9 为比率 $(x1/x3)$ 超过 35/65（单官能含活性氢基化合物比例过大）的比较例。

[0410] 比较例 I-10

[0411] 根据下表 2 所示配方，除了将 226.6 克的聚酯二醇 (BA-2000)、188.8 克的聚酯二醇 (EBA-2600)、399.8 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、62.9 的分散剂溶液 (2)、538.5 克的异辛

烷（协和溶胶 C-800）装入反应容器以外，其他如同实施例 I-1 的第 1 工序，配制非水系分散液。

[0412] 其次，往所得到的分散液中添加 221.1 克的 HDI，和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”，其他如同实施例 I-1 的第 2 工序，配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处，HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 2.50。

[0413] 其次，往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 8.2 克的作为单官能含活性氢基化合物的正辛醇，使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分残余异氰酸酯基与正辛醇具有的活性氢基反应。其次，在该系统中，添加 135 克水（相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量），使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分和水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 下反应，由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0414] 在该比较例中，比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 1.50，比率 $(x1/x3)$ 为 4/96。

[0415] 其次，使用得到的聚氨酯脲树脂分散液，其他如同实施例 I-1 的第 4 工序，配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0416] 该比较例 I-10 为比率 $(x1/x3)$ 不到 5/95（单官能含活性氢基化合物比例过小）的比较例。

[0417] 比较例 I-11

[0418] 根据下表 2 所示配方，除了将 435.9 克的聚酯二醇 (BA-2500)、435.9 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、7.2 克的分散剂溶液 (1)、666.7 克的异辛烷（协和溶胶 C-800）装入反应容器以外，其他如同实施例 I-1 的第 1 工序，配制非水系分散液。

[0419] 其次，往所得到的分散液中添加 101.7 克的 HDI，和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”，其他如同实施例 I-1 的第 2 工序，配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处，HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO}) / (\text{OH})$ 为 1.30。

[0420] 其次，往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 24.9 克的作为单官能含活性氢基化合物的二-2-乙基己胺，使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分残余异氰酸酯基与二-2-乙基己胺具有的活性氢基反应。其次，在该系统中，添加 16 克水（相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量），使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分与水具有的活性氢基在 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 下反应，由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0421] 在该比较例中，比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 0.30，比率 $(x1/x3)$ 为 37/63。

[0422] 其次，使用得到的聚氨酯脲树脂分散液，其他如同实施例 I-1 的第 4 工序，配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0423] 该比较例 I-10 为比率 $(x1/x3)$ 超过 35/65（单官能含活性氢基化合物比例过大）的比较例。

[0424] 比较例 I-12

[0425] 根据下表 2 所示配方，除了将 234.0 克的聚酯二醇 (BA-1000)、156.0 克的聚酯二醇 (BA-2500)、390.0 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、39.0 的分散剂溶液 (1)、1000.0 克的异辛烷（协和溶胶 C-800）装入反应容器以外，其他如同实施例 I-1 的第 1 工序，配制非水系分散液。

[0426] 其次,往所得到的分散液中添加 190.5 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处,HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO})/(\text{OH})$ 为 1.65。

[0427] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 24.5 克的作为单官能含活性氢基化合物的正丁醇,使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分残余异氰酸酯基和正丁醇所具有的氢基反应。其次,在该系统中,添加 51 克水(相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分与水具有的活性氢基在 65 ~ 70℃ 下反应,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0428] 在该比较例中,比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 0.65,比率 $(x1/x3)$ 为 37/63。

[0429] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0430] 该比较例 I-12 为比率 $(x1/x3)$ 超过 35/65(单官能含活性氢基化合物比例过大)的比较例。

[0431] 比较例 I-13

[0432] 根据下表 2 所示配方,除了将 148 克的聚酯二醇 (BA-1000)、148.1 克的聚酯二醇 (EA-2000)、74.1 克的聚酯二醇 (HiP-1000)、370.3 克的聚酯二醇 (HoP-1500)、18.5 的分散剂溶液 (1)、818.2 克的异辛烷(协和溶胶 C-800)装入反应容器以外,其他如同实施例 I-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0433] 其次,往所得到的分散液中添加 182.7 克的 HDI,和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”,其他如同实施例 I-1 的第 2 工序,配制异氰酸酯基末端予聚物的分散液。此处,HDI 和高分子多元醇 (a) 的使用比例为使得前者所具有的异氰酸酯基和后者所具有的多元醇基的比例 $(\text{NCO})/(\text{OH})$ 为 2.00。

[0434] 其次,往所得到的异氰酸酯基末端予聚物的分散液中添加 57.7 克的作为单官能含活性氢基化合物的二-2-乙基己胺,添加 12.9 克的作为单官能含活性氢基化合物的正丁醇,使异氰酸酯基末端予聚物具有的部分残余异氰酸酯基与二-2-乙基己胺及正丁醇具有的活性氢基反应。其次,在该系统中,添加 61 克水(相当于异氰酸酯基残余部分的 10 当量),使异氰酸酯基末端予聚物具有的异氰酸酯基残余部分和水具有的活性氢基在 65 ~ 70℃ 下反应,由此配制聚氨酯脲树脂的分散液。

[0435] 在该比较例中,比率 $[(x1+x3)/A]$ 为 1,比率 $(x1/x3)$ 为 38/62。

[0436] 其次,使用得到的聚氨酯脲树脂分散液,其他如同实施例 I-1 的第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0437] 该比较例 I-13 为比率 $(x1/x3)$ 超过 35/65(单官能含活性氢基化合物比例过大)的比较例。

[0438] 表 2

[0439]

比较例		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13
高分子多元醇	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
分散剂	分散剂溶液(1) [g]	—	29.1	—	33.4	—	—	39.8	—	—	62.9	7.2	39.0	18.5
	分散剂溶液(2) [g]	14.2	—	25.6	—	3.9	33.6	39.8	34.4	28.9	—	—	—	—
(分散介质) [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(催化剂)[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
予聚物(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
含活性氢基化合物	二-2-乙基己胺 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	83.6	—	24.9	—	57.7
	二烯丙基胺 (g)	—	—	—	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—
	十二烷基胺 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	正丁醇 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	25.7	—	—	24.5	12.9
	正辛烷 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82	—	—	—
	双十三烷基胺 (g)	—	—	—	50.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	乙醇 (g)	—	—	—	—	—	—	21	—	—	—	—	—	—

[0440]

	十四烷基醇 (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
	与 NCO 基 的 反 应 量 计 算 值	质量[g]	3.8	43	4.4	68	8.7	69	7.8	8.0	4.2	13.5	1.6	5.1	6.1
		[摩尔]	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
	x3		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
	(x1+x3)		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
(x1+x3)/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	
(x1/x3)		0	0	0	0	0	0	0	3/97	60/40	4/96	37/63	37/63	38/62	

[0441] < 粉末状热塑性聚氨酯树脂的评价 >

[0442] 对于由实施例 I-1 ~ I-16 以及比较例 I-1 ~ I-13 所得到的各粉末状聚氨酯树脂,就下述的项目进行测定与评价。结果如下面的表 3 和表 4 所示。

[0443] (1) 分子量测定

[0444] 由 GPC(凝胶渗透色谱法)测定,求出难熔融物质(Mn 在 50 万以上的成分)的比例(测定图表上峰值的面积比例),除去难熔融物质的成分中的数均分子量(Mn)及重均分子量(Mw)。测定条件如下:

[0445] 测定仪:“HLC-8120”(东曹株式会社制)

[0446] 柱(column):“TSKgel MultiporeH_{XL-M}”(东曹株式会社制),1 个

[0447] 粒径 = 5 μm, 尺寸 = 7.8mm × ID30cm × 4 根

[0448] 载体:四氢呋喃(THF)

[0449] 检测器:视差折射

[0450] 试样:THF/正甲基吡咯酮 = 2/1 的 1% 溶液

[0451] 标准曲线:标准聚苯乙烯

[0452] (2) 平均粒径:

[0453] 求得以激光式粒度分析仪“Microtrack HRA”(日机装株式会社制)测定的粒径分布曲线中 50% 的累计百分值。

[0454] (3) 熔融模塑性(流平性):

[0455] 将粉末状聚氨酯树脂在加热至 230℃ 的模具内热熔 10 秒钟,除去未熔融的粉末,在 300 度的炉内放置 45 秒后,由水冷凝壳模塑,制得厚 1mm 的模制片材。目视观察如此

得到的片材的熔融状态,按下述基准评价。

[0456] (评价基准)

[0457] “◎”:未见熔融不良。

[0458] “○”:多少见有不显著的熔融不良。

[0459] “×”:见有相当的熔融不良。

[0460] (4) 熔融模塑性(针孔状态)

[0461] 目视观察上述(3)得到的片材表面上的针孔的有无及其程度,按下述基准评价。

[0462] (评价基准)

[0463] “◎”:未见针孔。

[0464] “○”:多少见有不显著的针孔。

[0465] “×”:见有相当的针孔。

[0466] (5) 熔融模塑性(脱模时的干燥涂膜强度体现性)

[0467] 目视观察上述(3)得到的片材脱模时变形的有无及其程度,按下述基准评价。

[0468] (评价基准)

[0469] “◎”:未见变形。

[0470] “○”:多少见有不显著的变形。

[0471] “×”:见有明显的变形。

[0472] (6) 模制物的耐折皱性:

[0473] 将上述(3)得到的片材脱模后放置 30 秒钟,在折弯 180° 的状态下保持 30 秒钟,扩开静置 24 小时后,目视观察折弯部分,按下述基准评价。

[0474] (评价基准)

[0475] “◎”:未见折皱。

[0476] “○”:多少见有不显著的折皱。

[0477] “×”:见有明显的折皱。

[0478] (6) 模制物表面的耐磨损性能:

[0479] 将上述(3)得到的片材用往复运动平面磨耗试验机,在下述条件下进行 100 次往复运动试验,目视观察片材表面状态,按下述基准评价。

[0480] (条件)

[0481] 往复速度=40 次/分

[0482] 磨擦件:30mm×12mm

[0483] 负荷=29.4N

[0484] 磨损材料:5 张本色细棉平布 3 号的层叠物

[0485] “◎”:未见损伤。

[0486] “○”:多少见有不显著的损伤。

[0487] “×”:见有明显的损伤。

[0488] (8) 模制物表面的机械性能:

[0489] 将上述(3)得到的片材根据 JIS K 6251-6252 标准机械拉力试验及撕裂试验,测得拉伸强度及撕裂强度。

[0490] 模制物的耐起霜性(blooming resistance)

[0491] 将上述 (3) 得到的片材浸渍于 50 度的水中 48 小时之后,干燥,目视观察表面上的起霜有无及其程度,按下述标准评价。

[0492] 评价基准

[0493] “◎”:未见起霜。

[0494] “○”:多少见有不显著的起霜。

[0495] “×”:见有明显的起霜。

[0496]

表 3

表 3	实施例 I-1	实施例 I-2	实施例 I-3	实施例 I-4	实施例 I-5	实施例 I-6	实施例 I-7	实施例 I-8	实施例 I-9	实施例 I-10	实施例 I-11	实施例 I-12	实施例 I-13	实施例 I-14	实施例 I-15	实施例 I-16
数均分子量 (Mn)	35,000	25,000	35,000	32,000	42,000	21,000	30,000	32,000	27,000	24,000	33,000	21,000	20,000	22,000	21,000	31,000
重均分子量 (Mw)	80,000	60,000	80,000	75,000	95,000	50,000	78,000	81,000	55,000	60,000	78,000	50,000	42,000	44,000	42,000	74,000
难熔物质比例 (PA%)	10	18	13	7	20	6	10	9	12	10	11	18	3	3	5	9
平均粒径[μm]	95	140	180	130	200	120	250	150	85	175	140	160	145	165	150	130
熔模成型性	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
模制物的耐折皱性	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
模制物表面的耐磨损性能	14	10	11	15	12	10	14	15	16	18	13	16	8	8	11	14
	550	550	530	580	400	450	590	550	600	590	530	550	400	400	500	560
	45	40	52	55	45	40	50	48	55	60	59	54	35	40	45	56
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐起霜性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0497]

表 4

表 4	比较例 I-1	比较例 I-2	比较例 I-3	比较例 I- 4	比较例 I- 5	比较例 I-6	比较例 I-7	比较例 I-8	比较例 I-9	比较例 I- 10	比较例 I- 11	比较例 I- 12	比较例 I- 13
数均分子量 (Mn)	60,000	78,000	*1)	29,000	35,000	33,000	*2)	52,000	13,000	31,000	14,000	16,000	16,000
重均分子量 (Mw)	150,000	250,000		76,000	81,000	84,000		130,000	31,000	95,000	30,000	35,000	32,000
难熔融性物质比例 (PA%)	25	40		11	9	10		25	4	60	2	2	3
平均粒径[μm]	150	180	130	230	150	140	—	130	100	160	150	160	150
熔 融 模 塑 性	×	×	—	◎	◎	◎	—	×	◎	×	◎	◎	◎
	×	×	—	◎	◎	◎	—	×	◎	×	◎	◎	◎
	◎	◎	—	◎	◎	◎	—	◎	×	◎	×	×	×
模制物的耐折皱性	◎	◎	—	◎	◎	◎	—	◎	×	◎	×	×	×
模制物表面的 耐磨损性能	◎	◎	—	◎	◎	◎	—	◎	×	◎	×	×	×
拉伸强度 [MPa]	7	3	—	13	14	14	—	5	9	3	5	6	8
机械 特性	350	320	—	600	530	540	—	320	600	200	330	350	400
断裂伸长 率[%]	35	25	—	52	56	50	—	33	40	18	25	28	33
撕裂强度 [kN/m]	◎	◎	—	×	×	×	—	◎	○	◎	◎	◎	◎
耐起霜性能													

[0498] *1) 各批分子量有变动。这是因为,虽然试图将异氰酸酯基的残余部分与水的具有活性氢基的反应以 R = 0.98 加以控制,但添加的部分水蒸发,无法使规定量 (与异氰酸酯

基残余部分当量)的活性氢基与异氰酸酯基残余部分确实反应。

[0499] *2) 各批量分子量变动很大。这可以认为由于乙醇的蒸发所导致。

[0500] 实施例 II-1

[0501] (1) 第 1 工序

[0502] 将 170.2 克由 1,4-BD 和己二酸得到的数均分子量 1,000 的聚酯二醇 (PBA-1000)、255.3 克由 1,4-BD 和乙二醇、己二酸得到的数均分子量 2,600 的聚酯二醇 (PBEA-2600)、255.3 克由 1,6-HD 和间苯二甲酸得到的数均分子量 1,000 的聚酯二醇 (PHiP-1000)、170.2 克由 1,6-HD 和邻苯二甲酸得到的数均分子量 1,500 的聚酯二醇 (PHoP-1500)、9.23 克作为单官能含有活性氢基化合物 (c) 的二-2-乙基己胺 (D-2EHA)、18.4 克的分散剂溶液 (1)、670.6 克的作为非水系分散介质的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入置有搅拌器、温度计、馏出塔和氮气导入管、容量 3 升的反应容器内,在 90 ~ 95℃ 下搅拌 1 小时,由此制得高分子多元醇 (a) (PBA-1000, PBEA-2800, PHiP1000, PHoP-1500),然后,分散,配制非水系分散液。

[0503] (2) 第 2 工序

[0504] 往第 1 工序得到的分散液中添加 139.3 克的作为有机多异氰酸酯 (b) 的二异氰酸六亚甲基酯 (HDI)、和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”(日东化成株式会社制),在 90 ~ 95℃ 下使高分子多元醇 (a) 与 HDI 及二-2-乙基己胺反应、形成异氰酸酯基末端预聚物,配制分散液。

[0505] (3) 第 3 工序的前工序

[0506] 往第 2 工序得到的分散液中添加 2.41 克的作为双官能含活性氢基化合物 (d) 的 1,4-BD 及 1.36 克的 1,6-HD,使异氰酸酯基末端预聚物与 1,4-BD 及 1,6-HD 在 65 ~ 70℃ 下发生反应,形成异氰酸酯基末端预聚物 (I),配制其分散液。

[0507] (4) 第 3 工序

[0508] 往第 3 工序前工序得到的分散液中添加 24.1 克水 (相当于异氰酸酯基末端预聚物 (I) 的异氰酸酯基 (计算值) 的 10 当量),使异氰酸酯基末端预聚物与水在 65 ~ 70℃ 下进行链增长反应,直至消耗异氰酸酯基,形成聚氨酯树脂,配制其分散液。

[0509] 在该实施例中,比率 $[(x_1+x_2+x_3)/A]$ 为 0.300,比率 $x_1/(x_2+x_3)$ 为 0.111/95,比率 (x_2/x_3) 为 0.286。

[0510] (5) 第 4 工序

[0511] 从第 3 工序得到的聚氨酯树脂的分散液滤出固形分 (聚氨酯树脂),对此添加下述添加剂 (i) ~ (v),干燥后,添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”(综研化学株式会社制),由此,配制粉末状热塑性聚氨酯树脂。得到的树脂形状为球形,休止角为 26°。

[0512] [添加剂]

[0513] (i) 黑色颜料:炭黑分散颜料“PV-817”(住化彩色株式会社制)和氧化钛分散颜料“PV-7A130”(住化彩色株式会社制)的混合物 (混合比 = 70/30),添加量对于树脂为 1.5 质量%。

[0514] (ii) 抗氧化剂:“Irganox 245”(Ciba Specialty Chemicals 制)添加量为 0.25 克。

[0515] (iii) 紫外线吸收剂:“Tinuvin 213”(Ciba Specialty Chemicals 制)添加量为 0.15 克。

[0516] (iv) 光稳定剂：“Tinuvin765” (Ciba Specialty Chemicals 制) 添加量为 0.15 克。

[0517] (v) 内部脱模剂：“SH200-100,000cs” (Dow Coming Toray Co., Ltd. 制) 添加量为 0.20 克。

[0518] (实施例 II-2 ~ II-14)

[0519] 经下述第 1 工序、第 2 工序、第 3 工序的前工序、第 3 工序及第 4 工序, 配制各种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0520] (1) 第 1 工序

[0521] 根据下表 5 所示配方, 除了将高分子多元醇 (a) (PBA-1000, PBEA-2600, PHiP-1000, 及 PHoP-1500)、单官能含活性氢基化合物 (c)、分散剂溶液 (1)、非水系分散介质 (异辛烷) 装入反应容器以外, 其他如同实施例 II-1 的第 1 工序, 配制非水系分散液。

[0522] (2) 第 2 工序

[0523] 根据下表 5 所示配方, 除了对各个实施例的第 1 工序得到的分散液添加 HDI 和催化剂 (U-600) 以外, 其他如同实施例 II-1 的第 2 工序, 形成异氰酸酯基末端预聚物, 配制其分散液。

[0524] (3) 第 3 工序的前工序

[0525] 根据下表 5 所示配方, 除了往各实施例的第 2 工序得到的分散液中添加 1,4-BD 和 1,6-BD 以外, 其他如同实施例 II-1 的第 3 工序的前工序, 形成异氰酸酯基末端预聚物 (I), 配制其分散液。

[0526] (4) 第 3 工序

[0527] 根据下表 5 所示配方, 除了往各实施例的第 3 工序前工序得到的分散液中添加水 (相当于异氰酸酯基末端预聚物 (I) 的异氰酸酯基 (计算值) 的 10 当量) 以外, 其他如同实施例 II-1 的第 3 工序, 形成聚氨酯脲树脂, 配制其分散液。

[0528] 在此实施例中, 比率 $[(x_1+x_2+x_3)/A]$ 及比率 $[x_1/(x_2+x_3)]$ 的值一并示于下表 5。

[0529] (5) 第 4 工序

[0530] 从各实施例的第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分 (聚氨酯脲树脂), 对此添加实施例 II-1 所使用的添加剂 (i) ~ (v) (其添加量分别如同实施例 II-1), 干燥后, 添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”, 由此, 配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。得到的树脂形状都为球形, 休止角都为 26°

[0531] 表 5

[0532]

实施例		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10	II-11	II-12	II-13	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	159.0	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	238.5	237.1
	PHiP-1500[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	238.5	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	159.0	158.1
	分散剂溶液 (D)[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	17.2	17.1
	异辛烷 (分散介质) [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	677.7	677.6
(b)	HDI[g]	139.3	156.4	188.0	223.1	229.7	190.4	183.3	190.1	189.9	183.7	183.1	191.4	190.2	189.1
	U-600 (催化剂) [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	0.051
(c)	D-2EHA [g]	9.23	14.97	25.57	37.37	39.57	12.95	49.86	25.86	25.82	24.99	24.91	—	—	—
	正丁醇 [g]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.99	—	—
	正辛醇 [g]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.95	—
	月桂醇 [g]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.85
(d)	1,4-BD [g]	2.41	3.91	6.68	9.76	10.34	7.15	5.80	1.01	1.69	17.95	19.52	6.80	6.76	6.72
	1,6-HD [g]	1.36	2.20	3.75	5.49	5.81	4.02	3.26	0.57	0.95	10.09	10.97	3.82	3.80	3.78
(e)	水添加量 [g]	24.1	39.1	66.8	97.6	103.3	71.4	57.8	83.9	81.9	32.6	27.9	68.0	67.6	67.2
	水反应量 计算值(g)	2.41	3.91	6.68	9.76	10.33	7.14	5.78	8.39	8.19	3.26	2.79	6.80	6.76	6.72
	x1 (摩尔)	0.038	0.62	0.106	0.155	0.164	0.054	0.206	0.107	0.107	0.103	0.103	0.108	0.107	0.107
	x2 (摩尔)	0.076	0.124	0.212	0.310	0.328	0.227	0.184	0.032	0.053	0.569	0.619	0.216	0.214	0.213
	x3 (摩尔)	0.268	0.434	0.741	1.083	1.147	0.792	0.642	0.932	0.909	0.362	0.309	0.755	0.750	0.746
	A (摩尔)	1.275	1.240	1.176	1.106	1.092	1.192	1.147	1.190	1.188	1.150	1.146	1.198	1.190	1.183
	(x1+x2+x3)/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	0.900
	x1/(x2+x3)	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	0.111
	x2/x3	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	0.286

[0533] 在上面的表 5 和下面的表 6 中,符号所示物质如下:

[0534] “BA-1000”:

[0535] 由 1,4-BD 和己二酸所得到的、数均分子量为 1000 的聚酯二醇。

[0536] “PBEA-2600”:

[0537] 由 1,4-BD 和乙二醇、己二酸所得到的、数均分子量为 2600 的聚酯二醇。

[0538] “PHiP-1000”:

[0539] 由 1,6-HD 和间苯二甲酸所得到的、数均分子量为 1000 的聚酯二醇。

[0540] “PHoP-1500”:

[0541] 由 1,6-HD 和邻苯二甲酸所得到的、数均分子量为 1500 的聚酯二醇。

[0542] “异辛烷 (分散介质)”:

[0543] “协和溶胶 C-800”(协和发酵化学株式会社制)。

[0544] “U-600 (催化剂)”:

[0545] 铋系催化剂“NEOSTANN U-600”(日东化成株式会社制)

[0546] “D-2EHA”:

[0547] 二-2-乙基己胺。

[0548] 比较例 II-1 ~ II-6

[0549] 经下述第 1 工序、第 2 工序、第 3 工序的前工序、第 3 工序及第 4 工序,配制各种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0550] (1) 第 1 工序

[0551] 根据下表 6 所示配方,除了将高分子多元醇 (a) (PBA-1000, PBEA-2600, PHiP-1000, 及 PHoP-1500)、二-2-乙基己胺 (D-2EHA)、分散剂溶液 (1)、非水系分散介质 (异辛烷) 装入反应容器以外,其他如同实施例 II-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0552] (2) 第 2 工序

[0553] 根据下表 6 所示配方,除了往各个比较例的第 1 工序得到的分散液中添加 HDI 和催化剂 (U-600) 以外,其他如同实施例 II-1 的第 2 工序,形成异氰酸酯基末端予聚物,配制其分散液。

[0554] (3) 第 3 工序的前工序

[0555] 根据下表 6 所示配方,除了往各比较例的第 2 工序得到的分散液中添加 1,4-BD 和 1,6-BD 以外,其他如同实施例 II-1 的第 3 工序的前工序,形成异氰酸酯基末端予聚物,配制其分散液。

[0556] (4) 第 3 工序

[0557] 根据下表 6 所示配方,除了往各比较例的第 3 工序前工序得到的分散液中添加水 (相当于异氰酸酯基末端予聚物 (I) 的异氰酸酯基 (计算值) 的 10 当量) 以外,其他如同实施例 II-1 的第 3 工序,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液。

[0558] 在各比较例中,比率 $[(x_1+x_2+x_3)/A]$ 及比率 $[x_1/(x_2+x_3)]$ 的值一并示于下表 6。

[0559] 比较例 II-1 及比较例 II-2 为比率 $[(x_1+x_2+x_3)/A]$ 值在本发明的范围之外的例子,比较例 II-3 及比较例 II-4 为比率 $[x_1/(x_2+x_3)]$ 的值在本发明的范围之外的例子。比较例 II-5 及比较例 II-6 为比率 (x_2/x_3) 的值在本发明的范围之外的例子。

[0560] (5) 第 4 工序

[0561] 从各实施例的第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分 (聚氨酯脲树脂),对此添加实施例 II-1 所使用的添加剂 (i) ~ (v) (其添加量分别如同实施例 II-1),干燥后,添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”,由此,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0562] 得到的树脂形状为球形,休止角为 26° 。

[0563] 比较例 II-7 ~ II-9

[0564] 经下述第 1 工序、第 2 工序、第 3 工序的前工序、第 3 工序及第 4 工序,配制各种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0565] (1) 第 1 工序

[0566] 根据下表 6 所示配方,除了将高分子多元醇 (a) (PBA-1000, PBEA-2600, PHiP-1000, 及 PHoP-1500)、分散剂溶液 (1)、非水系分散介质 (异辛烷) 装入反应容器以外,其他如同实施例 II-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0567] (2) 2 工序

[0568] 根据下表 6 所示配方,除了往各个比较例的第 1 工序得到的分散液中添加 HDI 和催化剂 (U-600) 以外,其他如同实施例 II-1 的第 2 工序,形成异氰酸酯基末端予聚物,配制

其分散液。

[0569] (3) 3 工序的前工序

[0570] 根据下表 6 所示配方,除了往在各比较例的第 2 工序得到的分散液中添加 1,4-BD 和 1,6-BD 以外,其他如同实施例 II-1 的第 3 工序的前工序,形成异氰酸酯基末端予聚物,配制其分散液。

[0571] (4) 第 3 工序

[0572] 根据下表 6 所示配方,除了往各比较例的第 3 工序前工序得到的分散液中添加水(相当于异氰酸酯基末端予聚物的异氰酸酯基(计算值)的 10 当量)以外,其他如同实施例 II-1 的第 3 工序,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液。在各比较例中,比率 $[(x1+x2+x3)/A]$ 及比率 $[x1/(x2+x3)]$ 的值一并示于下表 6。

[0573] 比较例 II-7 ~ II-9 是未使用含有单官能活性氢基化合物的例子。

[0574] (5) 第 4 工序

[0575] 从各实施例的第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分(聚氨酯脲树脂),对此添加实施例 II-1 所使用的添加剂(i)~(v)(其添加量分别如同实施例 II-1),干燥后,添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”,由此,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0576] 得到的树脂形状都为球形,休止角都为 26° 。

[0577] 比较例 II-10 ~ II-12

[0578] 经下述第 1 工序、第 2 工序、第 3 工序的前工序、第 3 工序及第 4 工序,配制各种粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0579] (1) 第 1 工序

[0580] 根据下表 6 所示配方,除了将高分子多元醇(a)(PBA-1000, PBEA-2600, PHiP-1000, 及 PHoP-1500)、单官能含活性氢基化合物、分散剂溶液

[0581] (1)、非水系分散剂(异辛烷)装入反应容器以外,其他如同实施例 II-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0582] (2) 第 2 工序

[0583] 根据下表 6 所示配方,除了往各个比较例的第 1 工序得到的分散液中添加 HDI 和催化剂(U-600)以外,其他如同实施例 II-1 的第 2 工序,形成异氰酸酯基末端予聚物,配制其分散液。

[0584] (3) 第 3 工序的前工序

[0585] 根据下表 6 所示配方,除了往在各比较例的第 2 工序得到的分散液中添加 1,4-BD 和 1,6-BD 以外,其他如同实施例 II-1 的第 3 工序的前工序,形成异氰酸酯基末端予聚物,配制其分散液。

[0586] (4) 第 3 工序

[0587] 根据下表 6 所示配方,除了往各比较例的第 3 工序前工序得到的分散液中添加水(相当于异氰酸酯基末端予聚物的异氰酸酯基(计算值)的 10 当量)以外,其他如同实施例 II-1 的第 3 工序,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液。

[0588] 在各比较例中,比率 $[(x1+x2+x3)/A]$,比率 $[x1/(x2+x3)]$ 及比率 $[x2/x3]$ 值一并示于下表 6。

[0589] 比较例 II-10 系使用双十三烷基胺(烃基碳原子数=13)替代了单官能含活性氢

基化合物(c)的例子,比较例 II-11 系使用乙醇(烃基碳原子数=2)替代了单官能含活性氢基化合物(c)的例子,比较例 II-12 系使用十四醇(烃基碳原子数=14)替代了单官能含活性氢基化合物(c)的例子。

[0590] 又,在比较例 II-10 ~ II-12 中,单官能含活性氢基化合物的装入量,以该化合物对于高分子多元醇(a)的摩尔比与对于实施例 II-3 中的二-2-乙基己胺的高分子多元醇(a)的摩尔比一致。

[0591] (5) 第 4 工序

[0592] 从各实施例的第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分(聚氨酯脲树脂),对此添加实施例 II-1 所使用的添加剂(i)~(v)(其添加量分别如同实施例 II-1),干燥后,添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”,由此,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0593] 得到的树脂形状都为球形,休止角都为 26° 。

[0594] 比较例 II-13

[0595] 经下述第 1 工序、第 2 工序、第 3 工序的前工序、第 3 工序及第 4 工序,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0596] (1) 第 1 工序

[0597] 根据下表 6 所示配方,除了将高分子多元醇(a)(PBA-1000, PBEA-2600, PHiP-1000, 及 PHoP-1500)、分散剂溶液(1)、非水系分散介质(异辛烷)装入反应容器以外,其他如同实施例 II-1 的第 1 工序,配制非水系分散液。

[0598] (2) 第 2 工序

[0599] 根据下表 6 所示配方,除了往各个比较例的第 1 工序得到的分散液中添加 HDI 和催化剂(U-600)以外,其他如同实施例 II-1 的第 2 工序,形成异氰酸酯基末端预聚物,配制其分散液。

[0600] (3) 第 3 工序

[0601] 根据下表 6 所示配方,除了往各比较例的第 3 工序前工序得到的分散液中添加水(相当于异氰酸酯基末端预聚物的异氰酸酯基(计算值)的 10 当量)以外,其他如同实施例 II-1 的第 3 工序,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液。

[0602] 在各比较例中,比率 $[(x_1+x_2+x_3)/A]$ 为 0.90,比率 $(x_1/(x_2+x_3))$ 及比率 (x_2/x_3) 值皆为零。

[0603] 比较例 II-13 系既不使用单官能含活性氢基化合物(c),也不使用双官能含活性氢基化合物(d)的例子。

[0604] (4) 第 4 工序

[0605] 从各实施例的第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分(聚氨酯脲树脂),对此添加实施例 II-1 所使用的添加剂(i)~(v)(其添加量分别如同实施例 II-1),干燥后,添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”,由此,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0606] 得到的树脂形状为球形,休止角为 26° 。

[0607] 表 6

[0608]

比较例		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10	II-11	II-12	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	157.6	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	236.4	240.0
	PHiP-1500 [g]	258.9	213.8	240.0	224.3	238.5	229.2	242.2	241.9	241.4	232.3	240.7	236.4	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	157.6	160.0
分散剂溶液(I)[g]		18.7	15.4	17.3	16.2	17.2	16.6	17.5	17.5	17.4	16.8	17.4	17.1	17.3
异辛烷 (分散介质)[g]		669.3	685.3	678.6	674.7	680.5	670.7	679.4	679.1	678.6	677.4	677.8	677.6	679.1
(b)	HDI[g]	130.4	242.3	191.4	178.9	190.2	182.8	193.2	192.9	192.5	185.3	191.9	188.5	191.7
U-600(催化剂)[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	0.051
(c)	D-2EHA [g]	6.24	43.80	7.81	72.98	25.87	24.86	—	—	—	—	—	—	—
双十三烷基胺[g]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	39.42	—	—	—
乙醇[g]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.98	—	—
十四烷醇[g]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.70	—
(d)	1,4-BD[g]	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[g]	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)[g]	16.3	114.4	73.2	49.4	84.9	25.0	78.4	76.1	73.3	65.8	68.2	67.0	97.2
	水(反应量) 计算值[g]	1.63	11.44	7.32	4.94	8.49	2.50	7.84	7.61	7.33	6.58	6.82	6.70	9.72
x1(摩尔)		0.026	0.181	0.032	0.302	0.107	0.103	0	0	0	0	0	0	0
x2(摩尔)		0.052	0.363	0.233	0.157	0.021	0.649	0.218	0.242	0.271	0.209	0.216	0.212	0
x3(摩尔)		0.181	1.270	0.813	0.548	0.943	0.278	0.871	0.845	0.813	0.731	0.757	0.743	1.080
A(摩尔)		1.292	1.067	1.198	1.119	1.191	1.144	1.209	1.207	1.205	1.160	1.201	1.180	1.200
(x1+x2+x3)/A		0.200	1.700	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.810	0.810	0.810	0.900
x1/(x2+x3)		0.111	0.111	0.031	0.429	0.111	0.111	0	0	0	0	0	0	0
x2/x3		0.286	0.286	0.286	0.286	0.023	2.333	0.250	0.286	0.333	0.286	0.286	0.286	0

[0609] <粉末状热塑性聚氨酯脲树脂的评价>

[0610] 对于由实施例 II-1 ~ II-14 以及比较例 II-1 ~ II-13 所得到的各粉末状聚氨酯脲树脂,就下述的 (1) ~ (12) 项目进行测定与评价。结果如下面的表 7 和表 8 所示。

[0611] 又,对于比较例 II-11,未进行一部分项目的测定和评价。

[0612] (1) 分子量测定

[0613] 由 GPC(凝胶渗透色谱法)测定,求出难熔融物质(Mn 在 50 万以上的成分)的比例(测定图表上峰值的面积比例),除去难熔融物质的成分中的数均分子量(Mn)及重均分子量(Mw)。测定条件如下。

[0614] 测定仪:“HLC-8120”(东曹株式会社制)

[0615] 柱:“TSKgel MultiporeHXL-M”(东曹株式会社制),1 个

[0616] 粒径=5 μm,尺寸=7.8mm×ID30cm×4 根

[0617] 载体:四氢呋喃(THF)

[0618] 检测器:视差折射

[0619] 试样:THF/正甲基吡咯酮=2/1 的 1%溶液

[0620] 标准曲线:标准聚苯乙烯

[0621] (2) 平均粒径:

[0622] 求得以激光式粒度分析仪“Microtrack HRA”(日机装株式会社制)测定的粒径分布曲线中 50% 的累计百分值。

[0623] (3) 熔融模塑性(流平性):

[0624] 将粉末状聚氨酯树脂在加热至 230 度的模具内热熔融 10 秒钟,除去未熔融的粉末,在 300 度的炉内放置 45 秒后,由水冷凝壳模塑,制得厚 1mm 的成形片材。目视观察如此得到的片材的熔融状态,按下述基准评价。

[0625] (评价基准)

[0626] “◎”:未见熔融不良。

[0627] “○”:多少见有不显著的熔融不良。

[0628] “×”:见有相当的熔融不良。

[0629] (4) 熔融模塑性(针孔状态)

[0630] “◎”:未见熔融不良。

[0631] “○”:多少见有不显著的熔融不良。

[0632] “×”:见有相当的熔融不良。

[0633] 目视观察上述(3)得到的片材表面上的针孔的有无及其程度,按下述基准评价。

[0634] (评价基准)

[0635] “◎”:未见针孔。

[0636] “○”:多少见有不显著的针孔。

[0637] “×”:见有相当的针孔。

[0638] (5) 高温熔融模塑性(脱模时的干燥涂膜强度体现性)

[0639] 目视观察上述(3)得到的片材脱模时变形的有无及其程度,按下述基准评价。

[0640] (评价基准)

[0641] “◎”:未见变形。

[0642] “○”:仅有些微的变形。

[0643] “×”:见有明显的变形。

[0644] (6) 低温熔融模塑性(流平性)

[0645] 将粉末状聚氨酯树脂在加热至 210 度的模具内热熔融 10 秒钟,除去未熔融的粉末,放置在 270 度的炉内 45 秒钟,由水冷凝壳模塑,制得厚 1mm 的成形片材。目视观察上述制得的片材的熔融状态,按如同上述(3)的基准评价。

[0646] (7) 低温熔融模塑性(针孔状态)

[0647] 目视观察上述(6)得到的片材表面针孔的有无及其程度,按如同上述(4)的基准评价。

[0648] (8) 低温熔融模塑性(脱模时的干燥涂膜强度体现性)

[0649] 目视观察上述(6)得到的片材脱模时变形的有无及其程度,按如同上述(5)的基准评价。

[0650] 模制物的表面特性(模制物的耐折皱性):

[0651] 将上述(6)得到的片材脱模后放置在加热 30 秒钟,在折弯 180° 的状态下保持 30 秒钟,扩开静置 24 小时后,目视观察折弯部分,按下述基准评价。

[0652] (评价基准)

[0653] “◎”:未见折皱。

[0654] “○”:多少见有不显著的折皱。

[0655] “×”:见有明显的折皱。

[0656] (10) 模制物的表面特性（耐磨损性能）：

[0657] 将上述 (6) 得到的片材用往复运动平面磨耗试验机，在下述条件下进行 100 次往复运动试验，目视观察片材表面状态，按下述基准评价。

[0658] 条件：

[0659] 往复速度 = 40 次 / 分

[0660] 磨擦件 : 30mm × 12mm

[0661] 负荷 = 29.4N

[0662] 磨损材料 : 5 张本色细棉平布 3 号的层叠物

[0663] “◎”：未见损伤。

[0664] “○”：多少见有不显著的损伤。

[0665] “×”：见有明显的损伤。

[0666] (11) 模制物的耐起霜性

[0667] 将上述 (6) 得到的片材浸渍于 50 度的水中 48 小时之后，干燥，目视观察表面上的起霜有无及其程度，按下述标准评价。

[0668] 评价基准

[0669] “◎”：未见起霜。

[0670] “○”：多少见有不显著的起霜。

[0671] “×”：见有明显的起霜。

[0672] (12) 模制物表面的机械性能：

[0673] 将上述 (6) 得到的片材根据 JIS K 6251-6252 标准机械拉力试验及撕裂试验，测得拉伸强度及撕裂强度。

[0674]

表 7

表 7	实施例 II-1	实施例 II-2	实施例 II-3	实施例 II-4	实施例 II-5	实施例 II-6	实施例 II-7	实施例 II-8	实施例 II-9	实施例 II-10	实施例 II-11	实施例 II-12	实施例 II-13	实施例 II-14
数均分子量 (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
难熔物质比例 (PA%)	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
熔融模塑性	流平性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	针孔状态	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	脱模时干燥膜的强度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	实现的程度	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
低温	流平性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	针孔状态	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	脱模时干燥膜的强度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	实现的程度	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
表面特性	模制物的耐折裂性	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	模制物表面的耐磨损性能	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	耐起霜性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	拉伸强度 [MPa]	15	16	18	13	12	12	17	22	16	17	19	19	18
机械特性	断裂伸长率 [%]	600	580	550	430	400	480	530	590	590	560	530	580	630
	撕裂强度 [kN/m]	58	65	70	52	45	58	60	71	65	63	71	67	65

[0675]

表 8

表 8	比较例 II-1	比较例 II-2	比较例 II-3	比较例 II-4	比较例 II-5	比较例 II-6	比较例 II-7	比较例 II-8	比较例 II-9	比较例 II-10	比较例 II-11	比较例 II-12	比较例 II-13
数平均分子量 (Mn)	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 (Mw)	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
难熔融性物质比 例 (PA%)	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
溶解模塑性	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	×	◎	—	◎	×
	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	×	◎	—	◎	×
	×	◎	◎	×	◎	×	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎
	◎	×	×	◎	×	◎	×	×	×	×	—	◎	×
表面特性	×	◎	◎	×	◎	×	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎
	×	◎	◎	×	◎	×	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	—	×	◎
	17	6	8	7	8	19	3	5	6	17	—	16	20
机械特性	650	360	300	350	400	570	250	280	300	500	—	650	350
	55	35	25	35	40	55	20	22	24	67	—	62	60

[0676] *1) 各批分子量有较大变动。这可认为是由于乙醇的蒸发所导致。

[0677] 上述实施例 II-1 ~ II-14 分别是采用第二发明的较佳制造方法 (1) ~ (4) 中的

(1) 的制造方法进行。

[0678] 第二发明的较佳制造方法中,作为(2)~(4)的制造方法的具体举例,根据如同实施例 II-3 的同一配方的实施例 II-15~II-17 制造粉末状热塑性聚氨酯脲树脂,分别就得到的树脂作上述(1)~(12)的项目进行测定和评价。其结果与实施例 II-3 的结果一并示于下表 9。从表 9 所示结果可以看出,采用第二发明的较佳制造方法(1)(实施例 II-3)及(2)~(4)中的任一制造方法,所得到的树脂的评价结果都良好。

[0679] 实施例 II-15

[0680] (1) 第 1 工序

[0681] 将 157.1 克的聚酯二醇 (PBA-1000)、235.7 克的聚酯二醇 (PBEA-2600)、235.7 克的聚酯二醇 (PHiP-1000)、157.1 克的聚酯二醇 (PHoP-1500)、25.57 克作为单官能含活性氢基化合物 (c) 的二-2-乙基己胺、6.68 克作为双官能含活性氢基化合物 (d) 的 1,4-BD 及 3.75 克的 1,6-HD、17.0 克的分散剂溶液 (1)、677.5 克的作为非水系的分散介质的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入置有搅拌器、温度计、馏出塔和氮气导入管、容量 3 升的反应容器内,在 90~95℃ 下搅拌 1 小时,由此使高分子多元醇 (a) (PBA-1000, PBEA-2600, PhiP1000 及 PhoP-1500) 分散于异辛烷中,配制非水系分散液。

[0682] (2) 第 2 工序

[0683] 往第 1 工序得到的分散液中添加 188.0 克的作为有机多异氰酸酯 (b) 的二异氰酸六亚甲基酯 (HDI)、和 0.050 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”(日东化成株式会社制),在 90~95℃ 下使高分子多元醇 (a) 与 HDI 及二-2-乙基己胺、1,4-BD、1,6-HD 反应 3 小时、形成异氰酸酯基末端预聚物 (I),配制其分散液。

[0684] (3) 第 3 工序

[0685] 往第 3 工序前工序得到的分散液中添加 66.8 克水 (相当于异氰酸酯基末端预聚物 (I) 的异氰酸酯基 (计算值) 的 10 当量),使异氰酸酯基末端预聚物与水在 65~70℃ 下进行链增长反应,直至消耗异氰酸酯基,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液。

[0686] 在该实施例中, x1, x2, x3 及 A 分别如同实施例 II-3 中的 x1, x2, x3 及 A。

[0687] (4) 第 4 工序

[0688] 从第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分 (聚氨酯脲树脂),对此添加下述添加剂 (i)-(v) (其添加量分别如同实施例 II-1 中)。干燥后,添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”(综研化学株式会社制),由此,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。得到的树脂形状为球形,休止角为 26°。

[0689] 实施例 II-16

[0690] (1) 第 1 工序

[0691] 将 157.1 克的聚酯二醇 (PBA-1000)、235.7 克的聚酯二醇 (PBEA-2600)、235.7 克的聚酯二醇 (PHiP-1000)、157.1 克的聚酯二醇 (PHoP-1500)、6.68 克作为双官能含活性氢基化合物 (d) 的 1,4-BD 及 3.75 克的 1,6-HD、17.0 克的分散剂溶液 (1)、677.5 克的异辛烷 (协和溶胶 C-800) 装入置有搅拌器、温度计、馏出塔和氮气导入管、容量 3 升的反应容器内,在 90-95℃ 下搅拌 1 小时,由此使高分子多元醇 (a) (PBA-1000, PBEA-2600, PHiP1000 及 PHoP-1500) 分散于异辛烷中,配制非水系分散液。

[0692] (2) 第 2 工序

[0693] 往第 1 工序得到的分散液中添加 188.0 克的作为有机多异氰酸酯 (b) 的二异氰酸六亚甲基酯 (HDI)、和 0.051 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”(日东化成株式会社制),在 90~95℃下使高分子多元醇 (a) 与 HDI 及 1,4-BD、1,6-HD 反应 3 小时、形成异氰酸酯基末端预聚物 (I),配制其分散液。

[0694] (3) 第 3 工序的前工序

[0695] 往第 2 工序得到的分散液中添加 25.57 克的作为单官能含活性氢基化合物

[0696] (c) 的二-2-乙基己胺,使异氰酸酯基末端预聚物与二-2-乙基己胺在 65~70℃下发生反应,形成异氰酸酯基末端预聚物 (I),配制其分散液。

[0697] (4) 第 3 工序

[0698] 往第 3 工序前工序得到的分散液中添加 66.8 克水(相当于异氰酸酯基末端预聚物 (I) 的异氰酸酯基(计算值)的 10 当量),使异氰酸酯基末端预聚物与水在 65~70℃下进行链增长反应,直至消耗异氰酸酯基,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液。

[0699] 在该实施例中, x1, x2, x3 及 A 分别如同实施例 II-3 中的 x1, x2, x3 及 A。

[0700] (5) 第 4 工序

[0701] 从第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分(聚氨酯脲树脂),对此添加添加剂 (i)~(v)(其添加量分别如同实施例 II-1 中)。干燥后,添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”(综研化学株式会社制),由此,配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。得到的树脂形状为球形,休止角为 26°。

[0702] 实施例 II-17

[0703] (1) 第 1 工序

[0704] 将 157.1 克的聚酯二醇 (PBA-1000)、235.7 克的聚酯二醇 (PBEA-2600)、235.7 克的聚酯二醇 (PHiP-1000)、157.1 克的聚酯二醇 (PHoP-1500)、17.0 克的分散剂溶液 (1)、677.5 克作为非水系分散介质的异辛烷(协和溶胶 C-800)装入置有搅拌器、温度计、馏出塔和氮气导入管、容量 3 升的反应容器内,在 90~95℃下搅拌 1 小时,由此使高分子多元醇 (a) (PBA-1000, PBEA-2600, PHiP1000 及 PHoP-1500) 分散于异辛烷中,配制非水系分散液。

[0705] (2) 第 2 工序

[0706] 往第 1 工序得到的分散液中添加 188.0 克的作为有机多异氰酸酯 (b) 的二异氰酸六亚甲基酯 (HDI)、和 0.051 克铋系催化剂“NEOSTANN U-600”(日东化成株式会社制),在 90~95℃下使高分子多元醇 (a) 与 HDI 反应 3 小时、形成异氰酸酯基末端预聚物,配制其分散液。

[0707] (3) 第 3 工序的前工序

[0708] 往第 2 工序得到的分散液中添加 25.57 克的作为单官能含活性氢基化合物 (c) 的二-2-乙基己胺、添加 6.68 克的作为双官能含活性氢基化合物 (d) 的 1,4-BD 及 3.75 克的 1,6-HD,使异氰酸酯基末端预聚物与二-2-乙基己胺、1,4-BD 及 3.75 克的 1,6-HD 在 65~70℃下反应,形成异氰酸酯基末端预聚物,配制其分散液。

[0709] (4) 第 3 工序

[0710] 往第 3 工序前工序得到的分散液中添加 66.8 克水(相当于异氰酸酯基末端预聚物 (I) 的异氰酸酯基(计算值)的 10 当量),使异氰酸酯基末端预聚物和水在 65~70℃下进行链增长反应,直至消耗异氰酸酯基,形成聚氨酯脲树脂,配制其分散液。

[0711] 在该实施例中, x1, x2, x3 及 A 分别如同实施例 II-3 中的 x1, x2, x3 及 A。

[0712] (5) 第 4 工序

[0713] 从第 3 工序得到的聚氨酯脲树脂的分散液滤出固形分(聚氨酯脲树脂), 对此添加添加剂(i)~(v)(其添加量分别如同实施例 II-1 中)。干燥后, 添加 0.30 克的防锈剂“MP1451”(综研化学株式会社制), 由此, 配制粉末状热塑性聚氨酯脲树脂。

[0714] 表 9

[0715]

表 9			实施例 II-15	实施例 II-16	实施例 II-17	实施例 II-3
数均分子量 (Mn)			35,000	36,000	36,000	35,000
重均分子量 (Mw)			72,000	73,000	71,000	71,000
难熔融性物质比例 (PA%)			8	8	8	8
平均粒径[μm]			150	150	150	150
熔融模塑性	高温	流平性	◎	◎	◎	◎
		针孔状态	◎	◎	◎	◎
		脱模时干燥涂膜强度的实现	◎	◎	◎	◎
	低温	流平性	◎	◎	◎	◎
		针孔状态	◎	◎	◎	◎
		脱模时干燥涂膜强度的实现	◎	◎	◎	◎
表面特性	模制物的耐折皱性		◎	◎	◎	◎
	模制物表面的耐磨损性能		◎	◎	◎	◎
	耐起霜性能		◎	◎	◎	◎
机械特性	拉伸强度[MPa]		17	18	18	18
	断裂伸长率[%]		530	550	530	550
	撕裂强度[kN/m]		65	65	70	70

[0716] 下面说明工业上利用的可能性。

[0717] 根据本发明的制造方法得到的粉末状热塑性聚氨酯脲树脂适合于凝壳模塑用的粉末材料。使用该聚氨酯脲树脂的凝壳模塑物, 作为汽车的内饰材料特别合适, 还可用于沙发等室内家具的材料。