

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7374076号
(P7374076)

(45)発行日 令和5年11月6日(2023.11.6)

(24)登録日 令和5年10月26日(2023.10.26)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 G 18/61 (2006.01)	C 0 8 G 18/61
C 0 8 G 18/48 (2006.01)	C 0 8 G 18/48
C 0 8 G 18/42 (2006.01)	C 0 8 G 18/42
C 0 8 G 18/65 (2006.01)	C 0 8 G 18/65
C 0 8 G 18/40 (2006.01)	C 0 8 G 18/40 0 0 9
請求項の数 25 (全57頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2020-502667(P2020-502667)	(73)特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ ピア B A S F S E ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ ィヒスハーフェン・アム・ライン カ ール・ボッシュ・ストラッセ 3 8 C a r l - B o s c h - S t r a s s e 3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n a m R h e i n , G e r m a n y
(86)(22)出願日	平成30年7月19日(2018.7.19)	(74)代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ インハルト
(65)公表番号	特表2020-527642(P2020-527642 A)	(74)代理人	100098501
(43)公表日	令和2年9月10日(2020.9.10)	最終頁に続く	
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/069622		
(87)国際公開番号	WO2019/016313		
(87)国際公開日	平成31年1月24日(2019.1.24)		
審査請求日	令和3年7月16日(2021.7.16)		
(31)優先権主張番号	17182344.6		
(32)優先日	平成29年7月20日(2017.7.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

(54)【発明の名称】 ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

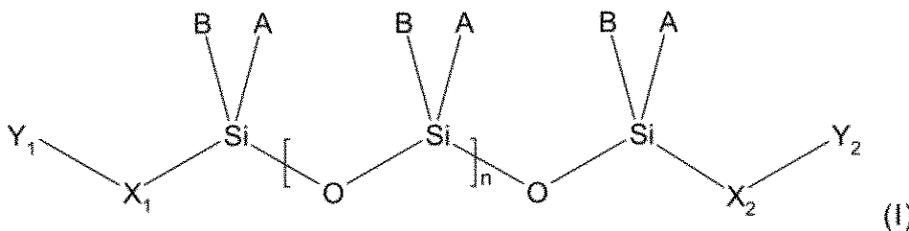
少なくとも構成成分(i)から(iii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) 一般式I

【化1】



10

(式中、nは、1から250の範囲の整数であり、AおよびBは、C1~C20-アルキル基の群から独立して選択され、ここで、(ii.2)の通りのポリシロキサンのX1は、(CH2-CH2-O)m基または(CH2-CH2-CH2-O)m基または(CH2-CHCH3-O)m基であり、(ii.2)の通りのポリシロキサンのX2は、(

20

$\text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 - \text{O}$)_m基または $(\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)$ _m基または $(\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)$ _m基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、2から20の範囲の整数であり； Y_1 および Y_2 は、両方ともヒドロキシル基である)の少なくとも1種のポリシロキサンを含み、

(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンが、構成成分(ii.1)および(ii.2)の全ての総質量に対して、5質量%から20質量%の範囲の割合で存在する、ポリオール組成物；

(iii)連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

10

【請求項2】

20g/10分から350g/10分の範囲の、DIN EN ISO 1133(2012年3月版)に従って決定されるとともに190 から220 の範囲の温度および1kgから30kgの範囲の質量で測定されたメルトマスフローレートを有する、請求項1に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【請求項3】

(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n が、3から50の範囲のまたは100から240の範囲の整数である、請求項1または2に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

20

【請求項4】

(ii.2)の通りのポリシロキサンのAおよびBが、C1-からC5-アルキル基の群から独立して選択され、好ましくはAおよびBが各々同一であり、C1-からC5-アルキル基の群から選択され、より好ましくはAおよびBが両方ともメチル基である、請求項1から3のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【請求項5】

ポリウレタンが、構成成分(i)、(ii)、(iii)の全ての総質量に対して、10質量%から50質量%、好ましくは17質量%から30質量%の範囲の硬質セグメント含有量を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

30

【請求項6】

ポリウレタンが、ショア30Aから98Aの範囲のまたはショア40Dから64Dの範囲の、好ましくはショア30Aから95Aの範囲の、より好ましくはショア70Aから95Aの範囲の硬さを有する、請求項1から5のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【請求項7】

少なくとも構成成分(i)から(iii)：

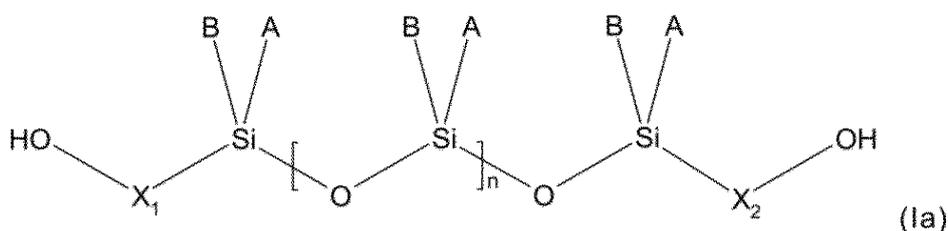
(i)少なくとも4,4'-MDIまたはHDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii)(ii.1)少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、または1種のポリエステルジオール、ここで、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールは、500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量を有する、

40

(ii.2)一般式Ia

【化2】



50

(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含み、

(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの構成成分(ii.1)および(ii.2)の全ての総質量に対して、5質量%から20質量%の範囲の割合で存在する、ポリオール組成物；

(iii)ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、エタン-1,2-ジオールおよび2,4-ジアミノ-3,5-ジ(メチルチオ)トルエンからなる群から選択される少なくとも1種のジオールまたはジアミンを含む連鎖延長剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られる、請求項1から6のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【請求項8】

ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(iii)：

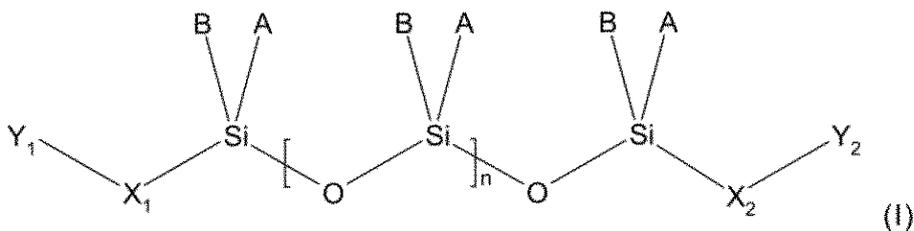
(i)ポリイソシアネート組成物；

(ii)(ii.1)500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2)一般式I

(I)

【化3】



(式中、 n は、1から250の範囲の整数であり、 A および B は、 C_{1-20} -アルキル基の群から独立して選択され、ここで、(ii.2)の通りのポリシロキサンの X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基または $(CH_2 - CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基または $(CH_2 - CHCH_3 - O)_m$ 基であり、(ii.2)の通りのポリシロキサンの X_2 は、 $(O - CHCH_3 - CH_2)_m$ 基または $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基または $(O - CH_2 - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、2から20の範囲の整数であり； Y_1 および Y_2 は、両方ともヒドロキシル基である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含み、

(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの構成成分(ii.1)および(ii.2)の全ての総質量に対して、5質量%から20質量%の範囲の割合で存在する、ポリオール組成物；

(iii)連鎖延長剤組成物

の反応を含む、方法。

【請求項9】

請求項1から7のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンまたは請求項8に記載の方法によって得ることができるもしくは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを使用する方法であって、成形体、射出成形製品、押出製品またはフィルムの生成のための、方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

消費者物品からなる群から選択される、好ましくは、衣類の品目、殊に履物および履物部品、殊に中敷き、外底および靴ひも；宝飾品および宝飾品部品、殊にスマートデバイス用またはモニタリング電子機器用、好ましくはリストバンド、リストバンド部品、ランヤードおよびランヤード部品、身体ストラップおよび身体ストラップ部品、眼鏡および眼鏡部品からなる群から選択される；スポーツ用具の品目、殊にスポーツバンド、抵抗帯；制振材料；発泡ビーズ；織布物品；不織布物品；移動体駆動または飛行装置のための清掃用物品、殊にフロントガラスワイパー；医療物品、殊にドレッシング物品、チューブ、経皮吸収システム、経皮吸収システムの部品、殊にプラスター、プラスターの部品；家具部品；クッション、クッション部品；マットレス、マットレス部品；自動車付属品、殊に自動車ケーブル被覆材または導管；フィルム、殊に床張りフィルム、スキーフィルム、保護フィルム；保護カバー；電気部品のための設計要素からなる群から選択される物品のための、請求項 9 に記載の使用する方法。

10

【請求項 11】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンまたは請求項 8 に記載の方法によって得ることができるもしくは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを含む物品。

【請求項 12】

ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンから得られるまたは得ることができる、ポリウレタンをベースとする発泡ビーズであって、ポリウレタンが、少なくとも構成成分 (i) から (ii) :

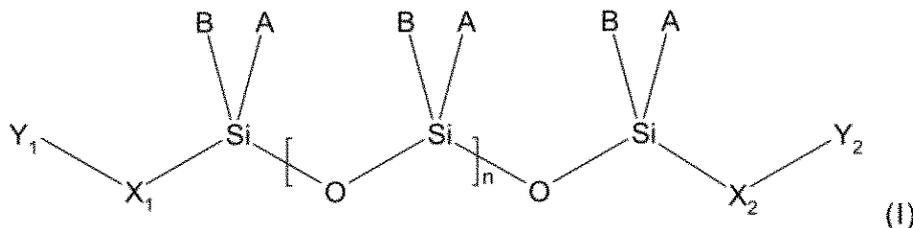
20

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) 一般式 I

【化 4】



30

(式中、n は、1 から 250 の範囲の整数であり、A および B は、C1 ~ C20 - アルキル基の群から独立して選択され、ここで、(ii.2) の通りのポリシロキサンの X₁ は、(CH₂-CH₂-O)_m 基または (CH₂-CH₂-CH₂-O)_m 基または (CH₂-CHCH₃-O)_m 基であり、(ii.2) の通りのポリシロキサンの X₂ は、(CH₂-CHCH₃-O)_m 基または (O-CH₂-CH₂)_m 基または (O-CH₂-CH₂-CH₂)_m 基であり、ここで、各場合における X₁、X₂ についての m は、独立して、2 から 20 の範囲の整数であり；Y₁ および Y₂ は、両方ともヒドロキシル基である) の少なくとも 1 種のポリシロキサンを含み、

40

(ii.2) の通りの少なくとも 1 種のポリシロキサンが、構成成分 (ii.1) および (ii.2) の全ての総質量に対して、5 質量% から 20 質量% の範囲の割合で存在する、ポリオール組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる、発泡ビーズ。

【請求項 13】

ポリウレタンが、少なくとも構成成分 (i) から (iii) :

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量

50

を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(i i . 2) 請求項 1 2 に定義された一般式 I の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(i i i) 連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる、請求項 1 2 に記載のポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【請求項 1 4】

(i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n が、3 から 5 0 の範囲のまたは 1 0 0 から 2 4 0 の範囲の整数である、請求項 1 2 または 1 3 に記載のポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【請求項 1 5】

(i i . 2) の通りのポリシロキサンの A および B が、C 1 - から C 5 - アルキル基の群から独立して選択され、好ましくは A および B が各々同一であるとともに C 1 - から C 5 - アルキル基の群から選択され、より好ましくは A および B が両方ともメチル基である、請求項 1 2 から 1 4 のいずれか一項に記載のポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【請求項 1 6】

(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X 1、X 2 についての指数 m が、各場合において、独立して、1 から 1 5 の範囲の整数である、請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項に記載のポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【請求項 1 7】

ポリウレタンが、構成成分 (i)、(i i)、(i i i) の全ての総質量に対して、1 0 質量% から 5 0 質量%、好ましくは 1 7 質量% から 3 0 質量% の範囲の硬質セグメント含有量を有する、請求項 1 2 から 1 6 のいずれか一項に記載のポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【請求項 1 8】

ポリウレタンが、ショア 3 0 A から 9 8 A の範囲のまたはショア 4 0 D から 6 4 D の範囲の、好ましくはショア 3 0 A から 9 5 A の範囲の、より好ましくはショア 7 0 A から 9 5 A の範囲の硬さを有する、請求項 1 2 から 1 7 のいずれか一項に記載のポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【請求項 1 9】

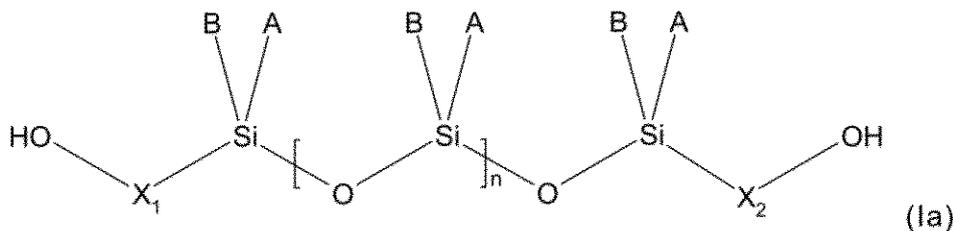
ポリウレタンが、少なくとも構成成分 (i) から (i i i) :

(i) 少なくとも 4 , 4 ' - M D I または H D I を含むジイソシアネート組成物；

(i i) (i i . 1) 少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくは P T H F、または1種のポリエステルジオール、ここで、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールは、5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する、

(i i . 2) 一般式 I a

【化 5】



(式中、 n は、1 0 から 2 0 の範囲の整数であり、A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、(C H 2 - C H 2 - O -) m 基であり、 X_2 は、(O - C H 2 - C H 2) m 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、3 から 1 5 の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサン

10

20

30

40

50

を含み、

(i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンが、構成成分 (i i . 1) および (i i . 2) の全ての総質量に対して、5質量%から20質量%の範囲の割合で存在する、ポリオール組成物；

(i i i) ブタン - 1 , 4 - ジオール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、エタン - 1 , 2 - ジオールおよび2 , 4 - ジアミノ - 3 , 5 - ジ (メチルチオ) トルエンからなる群から選択される少なくとも1種のジオールまたはジアミンを含む連鎖延長剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られる、請求項12から18のいずれか一項に記載のポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【請求項20】

請求項12から19のいずれか一項に記載の発泡ビーズを生成するための方法であって、請求項1から8のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、溶融し、発泡剤と混合し、発泡剤含有溶融物を、1パールから15パールの範囲の圧力で、好ましくは5パールから15パールの範囲の圧力で、発泡させながらペレット化する、方法。

【請求項21】

請求項12から19のいずれか一項に記載の発泡ビーズを生成するための方法であって、請求項1から8のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、発泡剤の存在下にて、1パールから15パールの範囲、好ましくは1パールから5パールの範囲の圧力で膨張させる、方法。

【請求項22】

水蒸気、または電磁放射線の照射によって、請求項12から19のいずれか一項に記載の発泡ビーズまたは請求項20もしくは21に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズを融着させることによって得ることができるビーズ発泡体。

【請求項23】

接着剤を使用して、請求項12から19のいずれか一項に記載の発泡ビーズまたは請求項20もしくは21に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズを接着結合することによって得ることができるビーズ発泡体。

【請求項24】

請求項12から19のいずれか一項に記載の発泡ビーズ、または請求項20に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズ、または請求項22もしくは23に記載のビーズ発泡体を使用する方法であって、スポーツ、衣類、建設、自動車、電子機器の分野における用途のための、方法。

【請求項25】

請求項12から19のいずれか一項に記載の発泡ビーズ、または請求項20もしくは21に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズ、または請求項22もしくは23に記載のビーズ発泡体を使用する方法であって、消費者物品からなる群から選択される、好ましくは、衣類の品目、殊に履物および履物部品、殊に中敷きおよび外底；宝飾品および宝飾品部品、殊にスマートデバイス用またはモニタリング電子機器用、好ましくはリストバンド、リストバンド部品、ランヤードおよびランヤード部品、身体ストラップおよび身体ストラップ部品、眼鏡および眼鏡部品からなる群から選択される；スポーツ用具の品目、殊にスポーツバンド、抵抗帯；制振材料；移動体駆動または飛行装置のための清掃用物品、殊にフロントガラスワイパー；医療物品、家具部品；クッション、クッション部品；マットレス、マットレス部品；自動車付属品、殊に自動車ケーブル被覆材または導管；フィルム、殊に床張りフィルム、スキーフィルム、保護フィルム；保護カバー；電気部品のための設計要素からなる群から選択される物品のための、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも構成成分 (i) から (i i) : (i) ポリイソシアネート組成物

10

20

30

40

50

; (i i) (i i . 1) ポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールが 5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、(i i . 2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される 2 個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも 1 種のポリシロキサンを含むポリオール組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに関する。

【 0 0 0 2 】

本発明は追加的に、このポリウレタンを製造するための方法、それを使用する方法、および該ポリウレタンを含む成形体に関する。さらに、本発明は、該ポリウレタンから得られるまたは得ることができる、ポリウレタンをベースとする発泡ビーズ、発泡ビーズを生成するための方法、ならびにその上、ビーズ発泡体およびそれを使用する方法に関する。

10

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

様々な用途のための熱可塑性ポリウレタンは、従来技術から原則として公知である。供給原料の変動によって、特性の異なるプロファイルを得ることが可能である。

【 0 0 0 4 】

ポリウレタンおよびシリコンエラストマーの特性は、広い範囲内で相補的である。ポリウレタンは、それらの優れた機械的強度、弾力および非常に良好な接着、耐摩耗性、ならびにその上、溶融物からの押出による単純な加工で注目に値する。シリコンエラストマーは、対照的に、並外れた温度安定性、UV 安定性、および耐候安定性を有する。それらは、それらの弾性特性を比較的低い温度に保持し、そのためその上、脆化への傾向を有していない。これに加えて、それらは、特別な撥水性および抗接着表面特性を有する。ウレタンおよびシリコンポリマーの組合せは、シリコンの肯定的特性をなお有しながら、良好な機械的性質を有するとともに同時にシリコンと比較して大きく単純化される加工選択肢で注目に値する材料を利用可能にする。しかしながら、十分な相溶性が、全ての場合においてポリマーブレンドに関して達成されるとは限らず、加えて、ポリマーブレンドの特性は、しばしば、本来のポリマーの特性と著しく異なる。さらなる不利な点は、不相溶性のシロキサンの「ブルーミング」または相移行がしばしばあることである。

20

【 0 0 0 5 】

用途の性質に応じて、ポリウレタンの特性は、供給原料の性質および使用される定量比によって変動させることができる。例えば、チューブ材料としての使用のためまたはケーブル被覆材としての使用のために、比較的高い温度の存在下でさえ、使用される熱可塑性ポリウレタンの機械的性質を維持することが有利である。例えばリストバンドまたは宝飾品の部品など身体に近い用途だけでなく、保護フィルム、保護カバーなどの様々な保護用途のため、例外的触覚特性および良好な疎水性、ならびにその上、改善された機械的性質、殊に破断点伸びおよび引張強度を有することが望ましいことが多い。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

そのため、本発明の根底をなす一目的は、改善された触覚特性、良好な疎水性およびその上良好な機械的性質、殊に破断点伸びおよび引張強度を有する材料を提供することであった。本発明の根底をなすさらなる目的は、高温であっても機械的性質が保存される、改善された材料を提供することであった。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明によると、この目的は、少なくとも構成成分 (i) から (i i) :

(i) ポリイソシアネート組成物 ;

(i i) (i i . 1) 5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(i i . 2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される 2

50

個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンによって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、少なくとも構成成分(i)から(iii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される2個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンにも関する。

【0009】

ここでは、ポリシロキサンはマトリックスに組み込まれ、この結果として、ブルーミングまたは相移行などの負の効果は抑制される。驚くべきことに、マトリックスに組み込まれたポリシロキサンを有する本発明の熱可塑性ポリウレタン(Si-TPU)は、純粋なシリコーンプラスチックのものに匹敵する改善された触覚特性および疎水性を有する。さらに、本発明によるSi-TPUは、熱老化に対する改善された安定性を有し、例えば、25A~70Aの範囲の、殊に55Aから70Aの範囲のショア硬さを有する比較的軟質のSi-TPUの場合において特に、著しく改善された結果は、極めて驚くべきことに、加速試験において熱老化に対して達成され；同様に、比較的軟質のTPUについて、機械的性能は、シロキサン不含TPUと比較して、殊に摩耗、破断点伸びおよび引張強度に関して著しく改善される。比較的硬質のSi-TPU(85Aから64Dの範囲の、殊に85Aから95Aの範囲のショア硬さ)について、同様に改善された結果が、驚くべきことに、長期試験においてさえ熱老化に対して得られる。

【0010】

該ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、190 から 220 の範囲の温度および1 kg から 30 kg の範囲の質量で測定された28 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、DIN EN ISO 1133(2012年3月版)に従って決定されたメルトマスフローレート(MFR)を有する。MFRは、190~200 の温度範囲において測定可能であり、材料はしたがって流れることができる。好ましくは、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、190~220 の温度範囲において5 kg から 35 kg の範囲の質量で、20 g / 10分から350 g / 10分の範囲のMFRを有する。より好ましくは、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、190~220 の温度範囲において10 kg から 25 kg の範囲の質量で、40 g / 10分から330 g / 10分の範囲のMFRを有し、より好ましくは、20 kg から 25 kg の範囲の質量および190

【0011】

(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンは、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される2個の末端イソシアネート反応性官能基を有し、すなわち、それは、平均で1.8から2.3の間、好ましくは1.9から2.2の間、殊に2の官能性を有する。本発明に従って使用される少なくとも1種のポリシロキサンは、好ましくは、第1級ヒドロキシル基だけを有する。

【0012】

本発明は、少なくとも構成成分(i)から(iii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

10

20

30

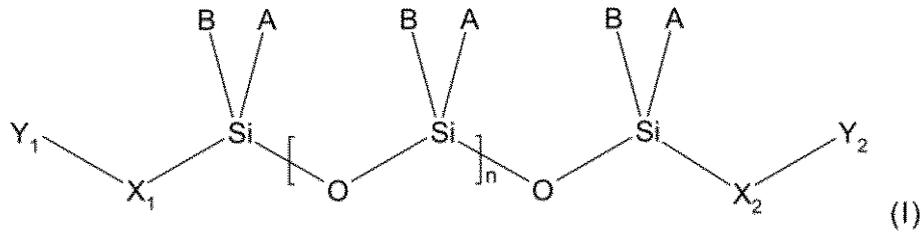
40

50

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) 一般式 I

【化1】



10

(式中、nは、1から250の範囲の整数であり、AおよびBは、C1~C20-アルキル基の群から独立して選択され；X₁は、(CH₂-CH₂-O)_m基、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基、(CH₂-CHCH₃-O)_m基、(CH₂)_m-O基および(CH₂)_m基からなる群から選択され、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基、(O-CHCH₃-CH₂)_m基、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基、O-(CH₂)_m基および-(CH₂)_m基からなる群から選択され、ここで、各場合におけるX₁、X₂についてのmは、独立して、1から100の範囲の整数であり；Y₁、Y₂は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される)

20

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii) 連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンにも関する。

【0013】

一実施形態において、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、少なくとも構成成分(i)から(iii)：

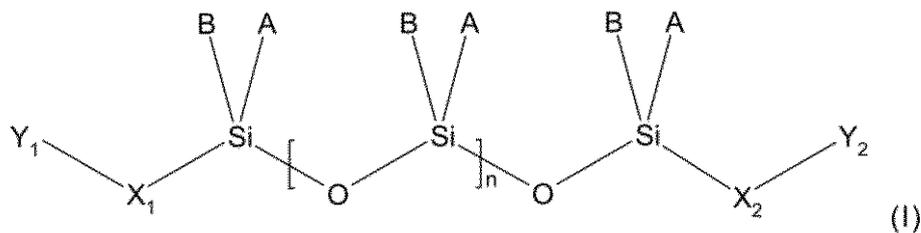
(i) ジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種の二価のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

30

(ii.2) 一般式 I

【化2】



40

(式中、nは、1から250の範囲の整数であり、AおよびBは、C1~C20-アルキル基の群から独立して選択され；X₁は、(CH₂-CH₂-O)_m基、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基、(CH₂-CHCH₃-O)_m基、(CH₂)_m-O基および(CH₂)_m基からなる群から選択され、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基、(O-CHCH₃-CH₂)_m基、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基、O-(CH₂)_m基および-(CH₂)_m基からなる群から選択され、ここで、各場合におけるX₁、X₂についてのmは、独立して、1から100の範囲の整数であり；Y₁、Y₂は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される)

の少なくとも1種のポリシロキサン

50

を含むポリオール組成物；

(i i i) 連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる。

【 0 0 1 4 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、(i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n は、3 から 5 0 の範囲のまたは 1 0 0 から 2 4 0 の範囲の整数である。

【 0 0 1 5 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの A および B は、C 1 - から C 5 - アルキル基の群から独立して選択され、好ましくは、A および B は各々同一であり、C 1 - から C 5 - アルキル基の群から選択され、ここで、より好ましくは、A および B は両方ともメチル基である。

10

【 0 0 1 6 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、各場合において(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 、 X_2 についての指数 m は、独立して、1 から 5 0 の範囲の、好ましくは 1 から 2 0 の範囲の、より好ましくは 1 から 1 5 の範囲の整数である。

【 0 0 1 7 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの Y_1 および Y_2 は、両方ともヒドロキシル基または両方ともアミノ基である。

20

【 0 0 1 8 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 は、($CH_2 - CH_2 - O$)_m 基または ($CH_2 - CH_2 - CH_2 - O$)_m 基または ($CH_2 - CHCH_3 - O$)_m 基であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_2 は、($O - CHCH_3 - CH_2$)_m 基または ($O - CH_2 - CH_2$)_m 基または ($O - CH_2 - CH_2 - CH_2$)_m 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、2 から 2 0 の範囲の整数であり； Y_1 および Y_2 は、両方ともヒドロキシル基である。

【 0 0 1 9 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの特に好ましい実施形態において、(i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n は、3 から 5 0 の範囲の、好ましくは 5 から 4 0 の範囲の、より好ましくは 1 0 から 2 0 の範囲の整数であり；(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 は、($CH_2 - CH_2 - O$)_m 基であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_2 は、($O - CH_2 - CH_2$)_m 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、2 から 2 0 の範囲の、より好ましくは 3 から 1 5 の範囲の整数であり； Y_1 および Y_2 は、両方ともヒドロキシル基である。

30

【 0 0 2 0 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンのさらに特に好ましい実施形態において、(i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n は、1 0 0 から 2 4 0 の範囲の、好ましくは 1 1 0 から 2 3 5 の範囲の整数であり；(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 および X_2 は、両方とも (CH_2)_m 基であり、ここで m は、1 から 5 0 の範囲の、より好ましくは 2 から 1 0 の範囲の、より好ましくは 2 から 5 の範囲の整数であり、より好ましくは 3 であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの Y_1 、 Y_2 は、両方ともアミノ基である。

40

【 0 0 2 1 】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンのさらに特に好ましい実施形態において、(i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n は、3 から 5 0 の範囲の、より好ましくは 2 0 から 4 0 の範囲の整数であり；(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 および X_2 は、両方とも (CH_2)_m 基であり、ここで m は、1 から 5 0 の範囲の

50

、より好ましくは2から10の範囲の、より好ましくは2から5の範囲の整数であり、より好ましくは3であり、(ii.2)の通りのポリシロキサン Y_1 、 Y_2 は、両方ともアミノ基である。

【0022】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンのさらに特に好ましい実施形態において、(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n は、3から50の範囲の、好ましくは10から30の範囲の整数であり；(ii.2)の通りのポリシロキサンの X_1 および X_2 は、両方とも $(CH_2)_m$ 基であり、ここで m は、ゼロ、または1から20の範囲の、好ましくは1から10の範囲の整数であり、より好ましくは1であり、(ii.2)の通りのポリシロキサンの Y_1 、 Y_2 は、両方ともヒドロキシル基である。

10

【0023】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンは、構成成分(ii.1)および(ii.2)の全ての総質量に対して、0.1質量%から50質量%の範囲の、好ましくは1質量%から30質量%の範囲の、より好ましくは5質量%から20質量%の範囲の割合で存在する。本発明は、そのため、(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンが、構成成分(ii.1)および(ii.2)の全ての総質量に対して、0.1質量%から50質量%の範囲の、好ましくは1質量%から39質量%の範囲の、より好ましくは1質量%から30質量%の範囲の、より好ましくは7質量%から30質量%の範囲の、より好ましくは5質量%から20質量%の範囲の割合で存在する、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンにも関する。

20

【0024】

好ましい実施形態において、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、構成成分(i)、(ii)、(iii)の全ての総質量に対して、10質量%から60質量%の範囲の、好ましくは10質量%から50質量%の範囲の、より好ましくは15質量%から40質量%の範囲の、より好ましくは17質量%から30質量%の範囲の硬質セグメント含有量を有する。

【0025】

したがって、本発明は、さらなる実施形態において、構成成分(i)、(ii)、(iii)の全ての総質量に対して、10%から60%の範囲の、好ましくは10質量%から50質量%の範囲の、より好ましくは15%から40%の範囲の、より好ましくは17質量%から30質量%の範囲の硬質セグメント含有量を有する、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに関する。

30

【0026】

好ましい実施形態において、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、ショア30Aから98AAの範囲のまたはショア40Dから64Dの範囲の、好ましくはショア30Aから95Aの範囲の、より好ましくはショア70Aから95Aの範囲の硬さを有する。70Aから95Aの範囲のショア硬さは、発泡ビーズのための使用の場合において殊に好ましい。

【0027】

該ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの特に好ましい実施形態において、(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンは、構成成分(ii.1)および(ii.2)の全ての総質量に対して、0.1質量%から60質量%の範囲の、好ましくは1質量%から60質量%の範囲の、より好ましくは1質量%から50質量%の範囲の、より好ましくは1質量%から30質量%の範囲の、より好ましくは5質量%から45質量%の範囲の、より好ましくは5質量%から20質量%の範囲の割合で存在し、該ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、構成成分(i)、(ii)、(iii)の全ての総質量に対して、10質量%から50質量%、好ましくは15質量%から40質量%の範囲の、より好ましくは17質量%から30質量%の範囲の硬質セグメント含有量を有する。本発明は、したがって、(ii.2)の通りの少なくとも1種のポリシロキサンが、構成成分

40

50

(i i . 1) および (i i . 2) の全ての総質量に対して 0 . 1 質量% から 6 0 質量% の範囲の、好ましくは 0 . 1 質量% から 5 0 質量% の範囲の、より好ましくは 1 質量% から 3 0 質量% の範囲の、より好ましくは 5 質量% から 4 5 質量% の範囲の、より好ましくは 5 質量% から 2 0 質量% の範囲の割合で存在するとともに、構成成分 (i) 、 (i i) 、 (i i i) の全ての総質量に対して、1 0 質量% から 5 0 質量% の範囲の、好ましくは 1 5 質量% から 4 0 質量% の範囲の、より好ましくは 1 7 質量% から 3 0 質量% の範囲の硬質セグメント含有量を有する、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンにも関する。

【 0 0 2 8 】

本発明によると、(i i i) の通り、連鎖延長剤組成物が使用される。該ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンのある実施形態において、(i i i) の通りの連鎖延長剤組成物は、少なくとも 2 個のイソシアネート反応性官能基、好ましくは 2 個のイソシアネート反応性官能基を有する少なくとも 1 種の化合物を含み、ここで、イソシアネート反応性官能基は、好ましくは、ヒドロキシル基、アミノ基およびチオール基の群から選択される。本発明によると、連鎖延長剤は、3 0 0 g / m o l 未満の分子量 M_w を有する化合物を意味すると理解される。本発明の文脈内において、(i i) の通りのポリオール組成物は、ここでは、こうした化合物も不含である。本発明によると、ポリウレタンの製造について公知である連鎖延長剤が使用され得る。可能な低分子量連鎖延長剤は、例えば、「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」[Plastics Handbook, 7 巻, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 1 9 9 3 年第 3 版, 3 . 2 章および 3 . 3 . 2 章に記述されている。ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも 1 種の化合物は、エタン - 1 , 2 - ジオール、ブタン - 1 , 4 - ジオール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオールおよび 2 , 4 - ジアミノ - 3 , 5 - ジ (メチルチオ) トルエンからなる群から選択され、好ましくはブタン - 1 , 4 - ジオールである。

【 0 0 2 9 】

本発明によると、(i i . 1) の通り、少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、すなわち、少なくとも 1 種の二価ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールが使用される。ジオールは、基本的に当業者に公知であり、例えば「Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane」[Plastics Handbook, 7 巻, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 1 9 9 3 年第 3 版, 3 . 1 章に記載されている。ポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールは、本発明に従って使用される。ポリカーボネートも使用され得る。コポリマーも本発明の文脈内において使用され得る。本発明に従って使用されるジオールの数平均分子量 M_n は、 $0 . 5 \times 1 0^3$ g / m o l から $3 \times 1 0^3$ g / m o l の範囲、好ましくは $0 . 8 \times 1 0^3$ g / m o l から $3 \times 1 0^3$ g / m o l の間である。

【 0 0 3 0 】

少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールは二価であり、すなわち、それは、1 . 8 から 2 . 3 の間、好ましくは 1 . 9 から 2 . 2 の間、特に 2 の平均官能性を有する。本発明に従って使用されるポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールは、好ましくは、第 1 級ヒドロキシル基だけを有する。

【 0 0 3 1 】

該ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、(i i . 1) の通りのポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアジペート、ポリカーボネート / ポリカーボネートジオールならびにポリカプロラクトンおよびポリテトラヒドロフラン (P T H F) からなる群から、好ましくはポリエステルジオールおよび P T H F の群から選択され、ここで、ポリエステルジオールは、好ましくは、アジピン酸、ブタン - 1 , 4 - ジオールおよび

10

20

30

40

50

ヘキサン - 1 , 6 - ジオールから形成され ; より好ましくは、PTHFであり、ここで、PTHFは、好ましくは、500 g / mol から 3000 g / mol の範囲の、好ましくは 1000 g / mol から 2000 g / mol の範囲の数平均分子量 M_n を有する。

【0032】

本発明によると、(i)の通り、ポリイソシアネート組成物が使用される。ここでのポリイソシアネート組成物は、少なくとも1種のポリイソシアネートを含む。本発明によると、ポリイソシアネート組成物は、2種以上のポリイソシアネートを含むこともできる。本発明の文脈内における好ましいポリイソシアネートは、ジイソシアネート、殊に脂肪族または芳香族のジイソシアネートである。

【0033】

加えて、本発明の文脈において、使用されるイソシアネート構成成分は、OH構成成分の一部が、先行する反応工程においてイソシアネートと反応された、予備反応プレポリマーであってよい。これらのプレポリマーは、後続工程、実際のポリマー反応において残りのOH構成成分と反応され、次いで、熱可塑性ポリウレタンを形成する。プレポリマーの使用は、第2級アルコール基を有するOH構成成分も使用するという選択肢を提供する。

【0034】

使用される脂肪族ジイソシアネートは、通例の脂肪族および/または脂環式のジイソシアネート、例えばトリ - 、テトラ - 、ペンタ - 、ヘキサ - 、ヘプタ - および/またはオクタメチレンジイソシアネート、2 - メチルペンタメチレン 1 , 5 - ジイソシアネート、2 - エチルテトラメチレン 1 , 4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート (HDI)、ペンタメチレン 1 , 5 - ジイソシアネート、ブチレン 1 , 4 - ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート、1 - イソシアネート - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - イソシアネートメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1 , 4 - および/または 1 , 3 - ビス (イソシアネートメチル)シクロヘキサン (HMDI)、シクロヘキサン 1 , 4 - ジイソシアネート、1 - メチルシクロヘキサン 2 , 4 - および/または 2 , 6 - ジイソシアネート、メチレンジシクロヘキシル 4 , 4 ' - 、 2 , 4 ' - および/または 2 , 2 ' - ジイソシアネート (H12MDI) である。適当な芳香族ジイソシアネートは、殊にナフチレン 1 , 5 - ジイソシアネート (NDI)、トリレン 2 , 4 - および/もしくは 2 , 6 - ジイソシアネート (TDI)、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジイソシアネートジフェニル (TODI)、p - フェニレンジイソシアネート (PDI)、ジフェニルエタン 4 , 4 ' - ジイソシアネート (EDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニル 3 , 3 ' - ジイソシアネート、ジフェニルエタン 1 , 2 - ジイソシアネートならびに/またはジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) である。

【0035】

ポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの好ましい実施形態において、(i)の通りのポリイソシアネート組成物は、ジイソシアネートから選択される、好ましくはジフェニルメタン 2 , 2 ' - ジイソシアネート (2 , 2 ' - MDI)、ジフェニルメタン 2 , 4 ' - ジイソシアネート (2 , 4 ' - MDI)、ジフェニルメタン 4 , 4 ' - ジイソシアネート (4 , 4 ' - MDI)、ヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート (HDI) およびメチレンジシクロヘキシル 4 , 4 ' - 、 2 , 4 ' - および 2 , 2 ' - ジイソシアネート (H12MDI) からなる群から選択される、少なくとも1種のポリイソシアネートを含む。

【0036】

本発明によると、(i)の通りのポリイソシアネート組成物は、1種または複数の溶媒を含むこともできる。適当な溶媒は当業者に公知である。適当な例は、酢酸エチル、メチルエチルケトンおよび炭化水素など非反応性溶媒である。

【0037】

本発明によると、構成成分 (i) から (iii) は、使用されるポリオール組成物 (ii)、殊に (ii.1) の通りのポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールおよびポリシロキサン (ii.2) ならびに連鎖延長剤組成物 (iii) の官能性基の和対使

10

20

30

40

50

用されるポリイソシアネート組成物 (i) の官能性基の和のモル比が、1 : 0.8 から 1 : 1.3 の範囲であるような比で使用される。好ましくは、該比は、1 : 0.9 から 1 : 1.2 の範囲、より好ましくは 1 : 0.965 から 1 : 1.05 の範囲、特に好ましくは 1 : 0.98 から 1 : 1.03 の範囲である。

【0038】

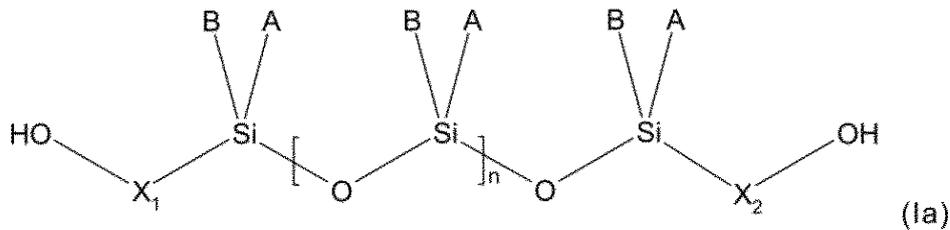
特に好ましい実施形態において、本発明は、少なくとも構成成分 (i) から (iii) :

(i) 少なくとも 4, 4'-MDI または HDI を含むジイソシアネート組成物 ;

(ii) (ii.1) 少なくとも 1 種のポリエーテルジオール、好ましくは PTHF、または 1 種のポリエステルジオール、ここで、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールは、500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する、

(ii.2) 一般式 Ia

【化3】



10

20

(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O-)_m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基であり、ここで、各場合におけるX₁、X₂についてのmは、独立して、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物 ;

(iii) ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、エタン-1, 2-ジオールおよび2, 4-ジアミノ-3, 5-ジ(メチルチオ)トルエンからなる群から選択される少なくとも1種のジオールまたはジアミンを含む連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに関する。

30

【0039】

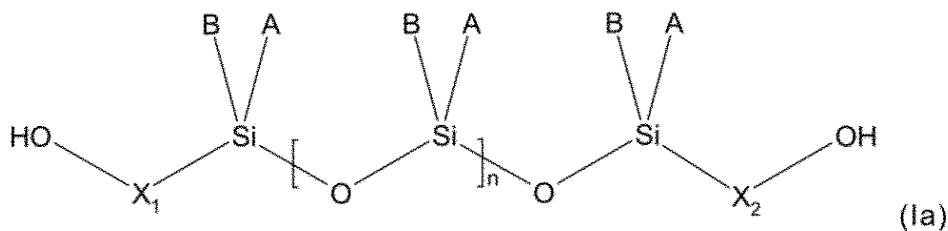
さらに特に好ましい実施形態において、本発明は、少なくとも構成成分 (i) から (ii) :

(i) 少なくともMDIを含むジイソシアネート組成物 ;

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくは PTHF、

(ii.2) 一般式 Ia

【化4】



40

(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O-)_m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数で

50

ある)

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物;

(iii) 少なくともヘキサシラン-1,6-ジオールを含む連鎖延長剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに関する。

【0040】

この実施形態におけるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、好ましくは、20 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、好ましくは35 g / 10分から90 g / 10分の範囲の、より好ましくは40 g / 10分から85 g / 10分の範囲の、DIN EN ISO 1133 (2012年3月版)に従って決定されるとともに190の温度および21.6 kgで測定されたメルトマスフローレートを有する。

10

【0041】

さらに特に好ましい実施形態において、本発明は、少なくとも構成成分(i)から(ii):

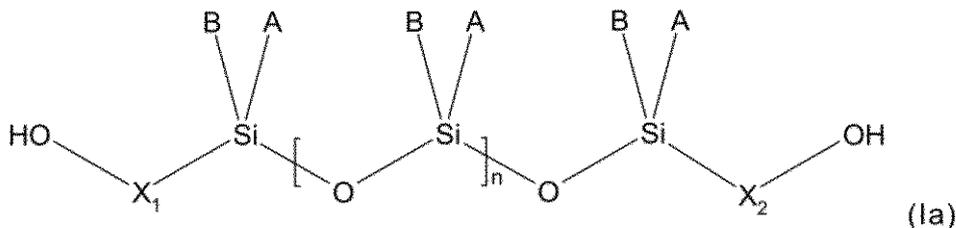
(i) 少なくともHDIを含むジイソシアネート組成物;

(ii) (ii.1) 500 g / molから3000 g / molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオール、

(ii.2) 一般式Ia

【化5】

20



(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり; X₁は、(CH₂-CH₂-O-)_m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

30

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物;

(iii) 少なくともヘキサシラン-1,6-ジオールを含む連鎖延長剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに関する。

【0042】

この実施形態におけるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、好ましくは、20 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、好ましくは28 g / 10分から220 g / 10分の範囲の、より好ましくは28 g / 10分から215 g / 10分の範囲の、DIN EN ISO 1133 (2012年3月版)に従って決定されるとともに190の温度および3.8 kgで測定されたメルトマスフローレートを有する。

40

【0043】

さらに特に好ましい実施形態において、本発明は、

少なくとも構成成分(i)から(iii):

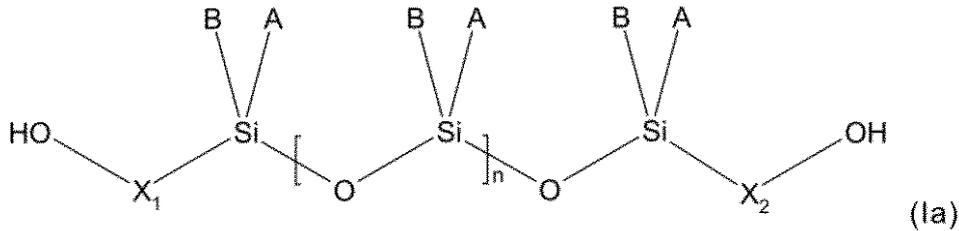
(i) 少なくとも4,4'-MDIを含むジイソシアネート組成物;

(ii) (ii.1) 500 g / molから3000 g / molの範囲の数平均分子量M_nを有する少なくとも1種のポリエステルジオール、

(ii.2) 一般式Ia

50

【化6】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3から15の範囲の整数である)

10

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともブタン - 1, 4 - ジオールを含む連鎖延長剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに関する。

【0044】

この実施形態におけるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、好ましくは、20 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、好ましくは60 g / 10分から120 g / 10分の範囲の、より好ましくは65 g / 10分から105 g / 10分の範囲の、220の温度および2.16 kgで測定されたメルトマスフローレートを有する。

20

【0045】

さらに特に好ましい実施形態において、本発明は、少なくとも構成成分(i)から(iii)：

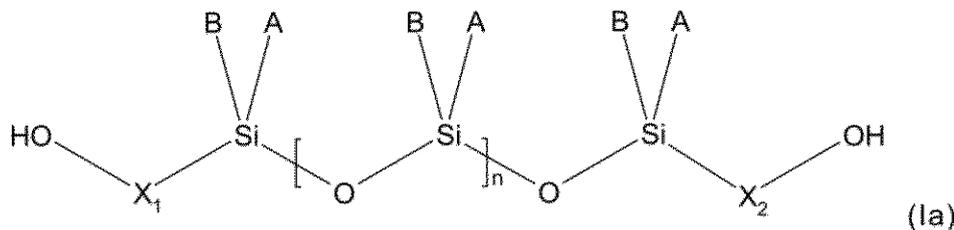
(i) 少なくとも4, 4' - MDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g / molから3000 g / molの範囲の数平均分子量 M_n を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、

(ii.2) 一般式Ia

30

【化7】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3から15の範囲の整数である)

40

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともエタン - 1, 2 - ジオールまたは2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジ(メチルチオ)トルエン、好ましくは2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジ(メチルチオ)トルエンを含む連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに関する。

50

【 0 0 4 6 】

この実施形態におけるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、好ましくは、20 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、好ましくは75 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、より好ましくは85 g / 10分から340 g / 10分の範囲の、D I N E N I S O 1 1 3 3 (2 0 1 2 年 3 月 版) に 従 っ て 決 定 さ れ る と 同 じ に 1 9 0 の 温 度 お よ び 1 0 k g で 測 定 さ れ た メ ル ト マ ス フ ロ ー レ ー ト を 有 す る 。

【 0 0 4 7 】

本発明によると、さらなる添加剤、例えば触媒または助剤および添加物は、構成成分 (i) から (i i i) の反応中に添加することができる。添加物および助剤は、当業者にそれ自体公知である。2種以上の添加剤の組合せを使用することも、本発明によると可能である。

10

【 0 0 4 8 】

本発明の文脈内において、「添加剤」という用語は、特に、触媒、助剤および添加物、殊に安定剤、核形成剤、充填剤、例えばシリケート、または架橋剤、例えば多官能性アルミノシリケートを意味すると理解される。

【 0 0 4 9 】

さらなる実施形態において、本発明は、したがって、上に記載されている通りのポリウレタン、特に、少なくとも1種の添加剤を含む熱可塑性ポリウレタンに関する。

【 0 0 5 0 】

助剤および添加物の例としては、表面活性物質、難燃剤、核形成剤、酸化安定剤、酸化防止剤、潤滑剤および脱成形補助剤、染料および顔料、例えば加水分解、光、熱または変色に対する安定剤、無機および/または有機充填剤、増強剤ならびに可塑剤が挙げられる。適当な助剤および添加物は、例えば、Kunstsstoffhandbuch [Plastics Handbook]、7巻、ViewegおよびHoechtlenによって出版、Carl Hanser Verlag、Munich 1966 (103 ~ 113 ページ) で見出すことができる。

20

【 0 0 5 1 】

適当な触媒は、原則として従来技術から同様に公知である。適当な触媒は、例えば、スズオルガニル、チタンオルガニル、ジルコニウムオルガニル、ハフニウムオルガニル、ビスマスオルガニル、亜鉛オルガニル、アルミニウムオルガニルおよび鉄オルガニル、例えばスズオルガニル化合物、好ましくはスズジアルキル、例えばジメチルスズもしくはジエチルスズ、または脂肪族カルボン酸のスズオルガニル化合物、好ましくはスズジアセテート、スズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ビスマス化合物、例えばビスマスアルキル化合物など、または鉄化合物、好ましくは鉄 (I I) アセチルアセトネート、またはカルボン酸の金属塩、例えばスズ (I I) イソオクトエート、スズジオクトエート、チタネートエステルまたはビスマス (I I I) ネオデカノエートからなる群から選択される有機金属化合物である。

30

【 0 0 5 2 】

好ましい実施形態において、触媒は、スズ化合物およびビスマス化合物、より好ましくはスズアルキル化合物またはビスマスアルキル化合物から選択される。スズ (I I) イソオクトエートおよびネオデカン酸ビスマスが特に適当である。

40

【 0 0 5 3 】

触媒は、典型的に、0 ppmから2000 ppm、好ましくは1 ppmから1000 ppm、より好ましくは2 ppmから500 ppm、最も好ましくは5 ppmから300 ppmの量で使用される。

【 0 0 5 4 】

適当な酸化防止剤は同様に、原則として従来技術から公知である。一実施形態において、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、少なくとも構成成分 (i) から (i i) ならびに任意に (i i i) と追加として

(i v) 酸化防止剤組成物であって、立体障害フェノールから選択される、好ましくは

50

OH基に隣接する少なくともオルト位でtert-ブチル基を有する立体障害フェノールから選択される、より好ましくはエチレンビス(オキシエチレン)ビス(3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート)(Irganox 245 FF、CAS番号36443-68-2)、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox 1076、CAS番号2082-79-3)、オクチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート(Irganox 1135、CAS番号125643-61-0)、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド](Irganox 1098、CAS番号23128-74-7)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox 1010、CAS番号6683-19-8)および3,5-ビス(tert-ブチル)-4-ヒドロキシトルエン(BHT、CAS番号128-37-0)からなる群から選択される、より好ましくはペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]ならびにペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)およびN,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]の混合物からなる群から選択される少なくとも1種の酸化防止剤を含む、酸化防止剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られる。

【0055】

さらなる態様において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(ii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される2個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物の反応を含む、方法にも関する。

【0056】

さらなる態様において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(ii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される2個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 連鎖延長剤組成物の反応を含む、方法にも関する。

【0057】

本発明はさらに、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(ii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) 一般式I

10

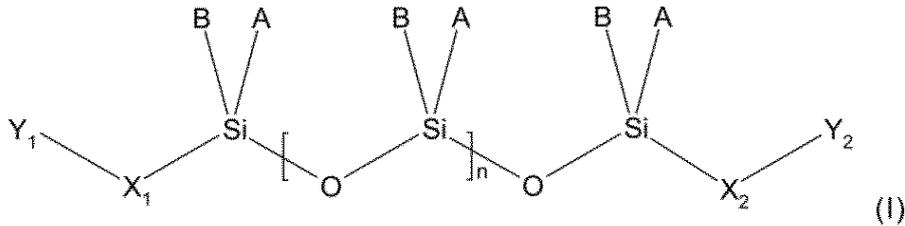
20

30

40

50

【化 8】



(式中、 n は、1から250の範囲の整数であり、 A および B は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基の群から独立して選択され； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CHCH_3 - O)_m$ 基、 $(CH_2)_m - O$ 基および $(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $(O - CHCH_3 - CH_2)_m$ 基、 $(O - CH_2 - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $-O - (CH_2)_m$ 基および $-(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、1から100の範囲の整数であり； Y_1 、 Y_2 は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される)

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii)連鎖延長剤組成物

の反応を含む、方法にも関する。

【0058】

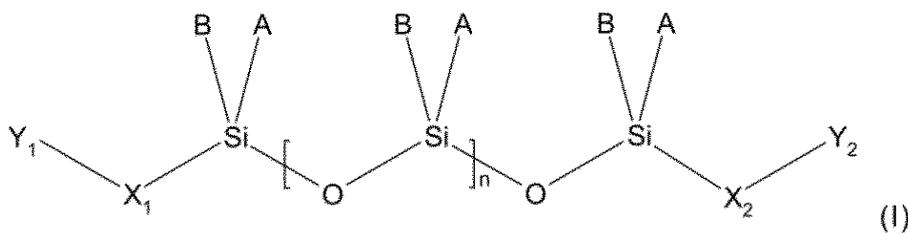
好ましい実施形態において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(iii)：

(i)ジイソシアネート組成物；

(ii)(ii.1)500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種の二価のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2)一般式I

【化 9】



(式中、 n は、1から250の範囲の整数であり、 A および B は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基の群から独立して選択され； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CHCH_3 - O)_m$ 基、 $(CH_2)_m - O$ 基および $(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $O - CHCH_3 - CH_2)_m$ 基、 $(O - CH_2 - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $-O - (CH_2)_m$ 基および $(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、1から100の範囲の整数であり； Y_1 、 Y_2 は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される)

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii)連鎖延長剤組成物

の反応を含む、方法にも関する。

【0059】

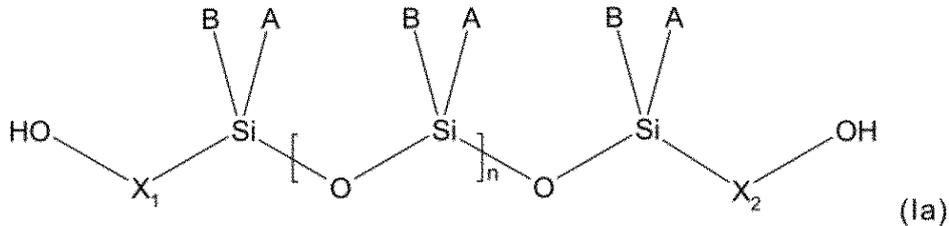
さらに好ましい実施形態において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくとも4, 4'-MDIまたはHDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、または1種のポリエステルジオール、ここで、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールは、500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量を有する、

(ii.2) 一般式Ia

【化10】



10

(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O-) _m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂) _m基であり、ここで、各場合におけるX₁、X₂についてのmは、独立して、3から15の範囲の整数である)

20

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、エタン-1, 2-ジオールおよび2, 4-ジアミノ-3, 5-ジ(メチルチオ)トルエンからなる群から選択される少なくとも1種のジオールまたはジアミンを含む連鎖延長剤組成物の反応を含む、方法にも関する。

【0060】

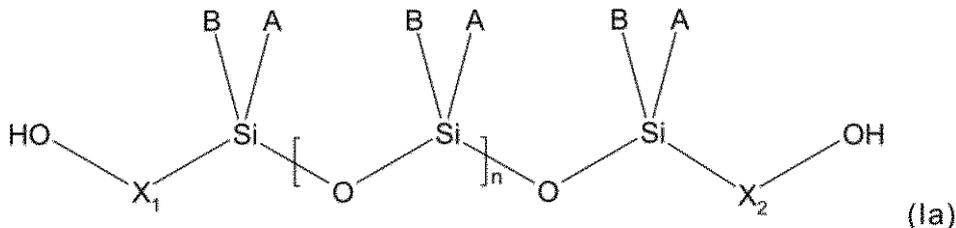
さらに好ましい実施形態において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくともMDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF

(ii.2) 一般式Ia

【化11】



40

(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O-) _m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂) _m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともブタン-1, 4-ジオールを含む連鎖延長剤組成物の反応を含む、方法にも関する。

50

【0061】

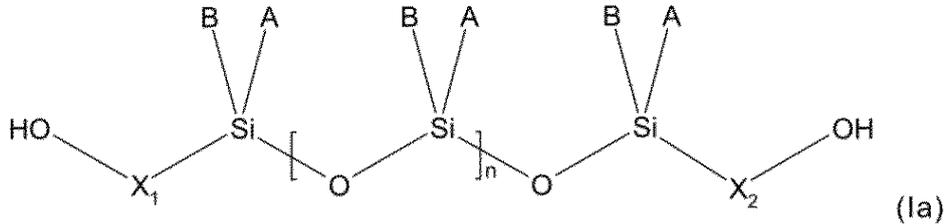
さらに好ましい実施形態において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくとも4, 4'-MDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、

(ii.2) 一般式Ia

【化12】



10

(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O-)_m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

20

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともヘキサン-1, 6-ジオールを含む連鎖延長剤組成物

の反応を含む、方法にも関する。

【0062】

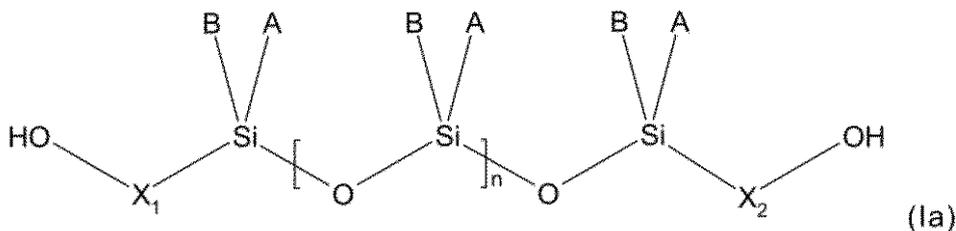
さらに好ましい実施形態において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくとも4, 4'-MDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量M_nを有する少なくとも1種のポリエステルジオール、

(ii.2) 一般式Ia

【化13】



40

(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O-)_m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともブタン-1, 4-ジオールを含む連鎖延長剤組成物

の反応を含む、方法にも関する。

【0063】

さらに好ましい実施形態において、本発明は、ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタ

50

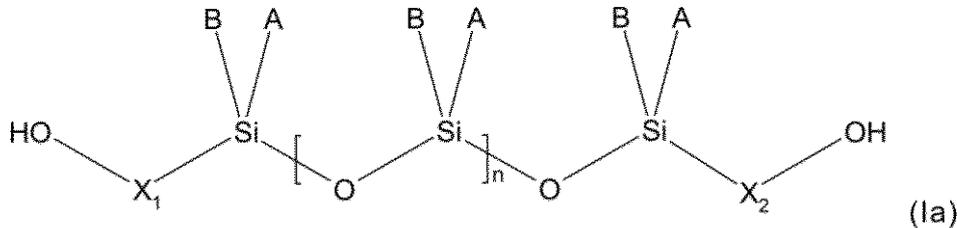
ンを製造するための方法であって、構成成分 (i) から (iii) :

(i) 少なくとも 4, 4'-MDI を含むジイソシアネート組成物 ;

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量 M_n を有する少なくとも 1 種のポリエーテルジオール、好ましくは PTHF、

(ii.2) 一般式 Ia

【化 14】



10

(式中、 n は、10 から 20 の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり ; X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3 から 15 の範囲の整数である)

の少なくとも 1 種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物 ;

(iii) 少なくともエタン - 1, 2 - ジオールまたは 2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジ(メチルチオ)トルエン、好ましくは 2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジ(メチルチオ)トルエンを含む連鎖延長剤組成物

の反応を含む、方法にも関する。

【0064】

ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法の好ましい実施形態において、方法は、構成成分 (i) から (iii) と追加として

(iv) 酸化防止剤組成物であって、立体障害フェノールから選択される、好ましくは OH 基に隣接する少なくともオルト位で tert - ブチル基を有する立体障害フェノールから選択される、より好ましくはエチレンビス(オキシエチレン)ビス(3 - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル)プロピオネート)(Irganox 245 FF、CAS 番号 36443 - 68 - 2)、オクタデシル 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox 1076、CAS 番号 2082 - 79 - 3)、オクチル 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナメート(Irganox 1135、CAS 番号 125643 - 61 - 0)、N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド](Irganox 1098、CAS 番号 23128 - 74 - 7)、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox 1010、CAS 番号 6683 - 19 - 8)および 3, 5 - ビス(tert - ブチル) - 4 - ヒドロキシトルエン(BHT、CAS 番号 128 - 37 - 0)からなる群から選択される、より好ましくはペンタエリスリトールテトラキス(3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ならびにペンタエリスリトールテトラキス(3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート)および N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]の混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の酸化防止剤を含む、酸化防止剤組成物

との反応を含む。

【0065】

20

30

40

50

該方法、適当な供給原料または混合比の好ましい実施形態に関して、相応して当てはまる上の記述が参照される。

【0066】

構成成分(i)から(iii)の反応は、原則として、それ自体公知の反応条件下で行うことができる。反応は、この場合、例えばベルト方法または反応性押出方法において、不連続的にまたは他に連続的に行うことができる。適当な方法は、例えばEP0922552A1またはWO2006/082183A1に記載されている。好ましい実施形態において、構成成分(i)から(iii)の反応は、室温よりも高い温度で行われる。本発明によると、加熱は、当業者に公知の任意の適当な方式で達成することができる。本発明によると、方法が、さらなる工程、例えば構成成分の前処理または得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンの後処理、例えば熱処理などを含むことも可能である。

10

【0067】

本発明はそのためさらに、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン、または本発明による方法によって得ることができるもしくは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを使用する方法であって、成形体、射出成形製品、押出製品またはフィルムの生成のための、方法にも関する。

【0068】

本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンの特性は、それらを様々な領域における用途に適当にする。本発明による熱可塑性ポリウレタンは、例として、改善された触覚特性および純粋なシリコンプラスチックのそれに匹敵する疎水性を有し、これは、それらを、好ましくは衣類の品目、殊に履物および履物部品、殊に中敷き、外底および靴ひも；宝飾品および宝飾品部品、殊にスマートデバイスまたはモニタリング電子機器用（殊に、心拍、体温などの生体機能をモニタリングするため）、好ましくはリストバンド、リストバンド部品、ランヤードおよびランヤード部品、身体ストラップおよび身体ストラップ部品、眼鏡および眼鏡部品からなる群から選択される；スポーツ用具の品目、殊にスポーツバンド、抵抗帯；制振材料；発泡ビーズ；織布物品；不織布物品；移動体駆動または飛行装置のための清掃用物品、殊にフロントガラスワイパー；医療物品、殊にドレッシング物品またはチューブからなる群から選択される消費者物品における使用に特に適当にする。スマートデバイスは、この文脈において、別のデバイスまたはネットワーク、例えば消費者電子機器、電話、スマートウォッチのためのデバイスに無線でネットワーク化されたまたはネットワーク化できる電子デバイスである。

20

30

【0069】

本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、任意のポリシロキサンを含まないとともに匹敵するショアA硬さを有する標準的なTPUと比較した場合、著しく改善された機械的性質、特に、改善された破断点伸び、引裂強度および引張強度をさらに呈し、その上摩耗が著しくより低い。これは、それらを同様に、上記に特定されている通りの消費者物品、例えばリストバンドだけでなく、その上保護用物品、例えば保護フィルムおよび保護カバー、殊に携帯電話ケース、電気部品のための設計要素、例えばラップトップカバー、iPad（登録商標）カバー、ラウドスピーカー、ポータブルスピーカーにおける用途に特に適当にする。

40

【0070】

本発明によって特に優先されるのは、本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを使用するための方法であって、リストバンド、リストバンド部品、ランヤードおよびランヤード部品、身体ストラップおよび身体ストラップ部品のための、殊にスマートデバイスのためのまたはモニタリング電子機器のための、方法である。特に優先されるのは、同様に、保護用物品、好ましくは保護カバーまたは保護フィルム、より好ましくは携帯電話ケースのための、使用する方法である。

【0071】

さらに、本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、著しく改善された耐熱性を有し、したがって、それらの機械的性質、例えば破断点伸びは、比較的高い温度の比

50

較的長い適用の場合においてさえ、わずかに損なわれたのみであり、これは、それらを、熱に曝露される全ての型の物品、例えばケーブル被覆材または導管、例えば自動車付属品、殊に自動車ケーブル被覆材または導管などにおいて特に適当にする。該材料は比較的長い熱作用の場合においてさえ寸法的に安定なままであるとともに熱への曝露後でさえ少なくとも50%の絶対破断点伸びを有することが、ここでは特に関連する。低いショアA硬さ(55A)を有する本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンであっても、熱老化で破断点伸びに若干の劣化のみを呈し、80A未満のショアA硬さを有する普通の熱可塑性ポリウレタンは、熱老化中に数分内で溶融する。

【0072】

本発明はそのためさらに、履物、履物部品、家具部品、クッション、クッション部品、マットレス、マットレス部品、経皮システム、経皮システムの部品、殊にプラスター、プラスターの部品、自動車付属品、殊に自動車ケーブル被覆材または導管、宝飾品、宝飾品部品、殊にリストバンド、フィルム、殊に床張りフィルム、スキーフィルムまたは保護フィルム、および保護カバーからなる群から選択される物品のための、上に記載されている通りの使用方法にも関する。

10

【0073】

本発明は、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン、または上に記載されている通りの方法によって得ることができるもしくは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを含む物品にさらに関する。

【0074】

本発明は、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンから得られるまたは得ることができる本発明のポリウレタンをベースとする粒子発泡体をさらに提供する。熱可塑性ポリウレタンまたは他のエラストマーをベースとする粒子発泡体(ビーズ発泡体、粒子発泡体)およびその上そこから生成される成形体は公知であり(例えば、WO94/20568A1、WO2007/082838A1、WO2017/030835A1、WO2013/153190A1、WO2010/010010A1)、多方面の可能な使用を有する。

20

【0075】

粒子発泡体またはビーズ発泡体は、本発明の文脈内において、ビーズ形態での発泡体を指す。本発明は、そのため同様に、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンから得られるまたは得ることができるポリウレタンをベースとする発泡ビーズに関する。

30

【0076】

「粒子発泡体」、「ビーズ発泡体」および「発泡ビーズ」という用語は、本発明の文脈内において同義的に使用される。

【0077】

粒子発泡体/発泡ビーズの平均直径は、0.2mmから20mm、好ましくは0.5mmから15mmの間、特に1mmから12mmの間である。非球状の、例えば細長いまたは円筒状の粒子発泡体について、直径は、最も長い寸法を意味する。

【0078】

本発明の粒子発泡体は、一般に、50g/lから200g/l、好ましくは60g/lから180g/l、特に好ましくは80g/lから150g/lのかさ密度を有する。かさ密度はDIN ISO 697に準じて測定され、ここで、標準と対照的に、上記値の決定は、0.5l体積を有する容器の代わりに10l体積を有する容器を使用することを伴うが、低密度および高質量を有する発泡ビーズについては殊に、0.5l体積のみを使用する測定は不正確すぎるからである。

40

【0079】

本発明の文脈内における「発泡ビーズ」という用語は、一実施形態において、1mm超の直径を有する発泡および/または膨張ペレットを意味する。

【0080】

50

発泡ビーズの生成のため、優先されるのは、ショア30Aから98Aの範囲の、またはショア40Dから64Dの範囲の硬さ、好ましくはショア30Aから95Aの範囲の、より好ましくはショア70Aから95Aの範囲の硬さを有する、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを使用することである。

【0081】

発泡ビーズは、懸濁液中/オートクレーブ内にて発泡剤を用いる、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンの含浸によって、または発泡剤を用いる、溶解された熱可塑性ポリウレタンの溶解含浸によって、および後続のペレット化で得ることができる。熱可塑性エラストマーをベースとする発泡ビーズを生成するための適当な方法は、例えばWO2005/023920A1、WO2007/082838A1、WO2013/153190A1およびWO2014/198779A1に記載されている。

10

【0082】

粒子発泡体は、従来技術において公知の標準的な方法によって、

i . 上に記載されている通りの本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを用意し；

ii . 上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、発泡剤に圧力下で含浸させ；

iii . 上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、圧力減少によって膨張させる

ことによって生成することができる。

20

【0083】

発泡剤の量は、上に記載されている通りのポリウレタンの、特に熱可塑性ポリウレタンの用いられる量の100質量部に対して、好ましくは0.1質量部から40質量部、特に0.5質量部から35質量部、特に好ましくは1質量部から30質量部である。

【0084】

上に記述されている方法の一実施形態は、

i . 上に記載されている通りの本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、ペレットの形態で用意する工程；

ii . ペレットを発泡剤に圧力下で含浸させる工程；

iii . ペレットを、圧力減少によって膨張させる工程

を含む。

30

【0085】

上に記述されている方法のさらなる実施形態は、さらなる工程：

i . 上に記載されている通りの本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、ペレットの形態で用意する工程；

ii . ペレットを発泡剤に圧力下で含浸させる工程；

iii . ペレットを発泡させることなく、任意に事前の温度低減によって、圧力を標準圧力に低減する工程；

iv . 温度増加によってペレットを発泡させる工程

を含む。

40

【0086】

ペレットは、ここでは、0.2~10mmの平均最小直径（ペレットの3D評価によって、例えば、MicrotracからのPartAn 3D光学測定器具の使用での動画解析によって決定される）を有することが好ましい。

【0087】

個々のペレットは、一般に、0.1mgから50mgの範囲の、好ましくは4mgから40mgの範囲の、特に好ましくは7mgから32mgの範囲の平均質量を有する。ペレットのこの平均質量（粒子質量）は、各場合において10個のペレット粒子の3つの秤量操作によって算術平均として決定される。

【0088】

50

上に記述されている方法の一実施形態は、ペレットを発泡剤に圧力下で含浸させること、ならびに引き続いて、工程(i i)および(i i i)：

i i . 適当な密閉反応容器(例えばオートクレーブ)の中にて高温で圧力下にて発泡剤の存在下でペレットを含浸させる工程、

i i i . 冷却することなく急激に減圧する工程
において、ペレットを膨張させることを含む。

【0089】

工程(i i)における含浸は、ここでは、水およびその上任意に懸濁助剤の存在下で、または発泡剤の存在下だけでおよび水の非存在下で行うことができる。

【0090】

適当な懸濁助剤は、例えば、水不溶性無機安定剤、例えばリン酸三カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、金属炭酸塩；ならびにその上ポリビニルアルコールおよび界面活性剤、例えばドデシルアリアルスルホン酸ナトリウムである。これらは、通常、上に記載されている通りの本発明のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンに対して、0.05質量%から10質量%の量で使用される。

【0091】

選択圧力に応じて、含浸温度は100~200の範囲であり、反応容器の中の圧力は、2~150バール、好ましくは5バールから100バールの間、特に好ましくは20バールから60バールの間であり、含浸時間は、一般に0.5時間から10時間である。

【0092】

該方法を懸濁液中で実施することは当業者に公知であり、例として、WO2007/082838A1に広範に記載されている。

【0093】

該方法を発泡剤の非存在下で実施する場合、ポリマーペレットの凝集を回避するように注意を払わなければならない。

【0094】

該方法を適当な密閉反応容器の中で実施するための適当な発泡剤は、例として、加工条件下にて気体状態である有機液体およびガス、例えば炭化水素もしくは無機ガス、または無機ガスとの有機液体もしくはガスの混合物であり、ここで、これらは組み合わせることもできる。

【0095】

適当な炭化水素の例は、ハロゲン化または非ハロゲン化の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素、好ましくは非ハロゲン化の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素である。

【0096】

好ましい有機発泡剤は、飽和脂肪族炭化水素、特に3個から8個の炭素原子を有するもの、例えばブタンまたはペンタンである。

【0097】

適当な無機ガスは、窒素、空気、アンモニアもしくは二酸化炭素、好ましくは窒素もしくは二酸化炭素、または上に記述されているガスの混合物である。

【0098】

さらなる実施形態において、圧力下で発泡剤を用いるペレットの含浸、および後続の、工程(i i)および(i i i)におけるペレットの膨張は：

i i . 押出機において高温で圧力下にて発泡剤の存在下でペレットを含浸させること

i i i . 制御されない発泡を防止する条件下で、押出機から現れる組成物をペレット化すること
を含む。

【0099】

この方法バージョンにおける適当な発泡剤は、標準圧力1013mbarで、-25から150、特に-10から125の沸点を有する揮発性有機化合物である。良好な適合性を有する材料は、炭化水素(好ましくはハロゲン不含)、特にC4~10-アル

10

20

30

40

50

カン、例えばブタンの、ペンタンの、ヘキサンの、ヘプタンのおよびオクタンの異性体、特に好ましくはイソペンタンである。さらに可能な発泡剤は、さらに立体的要求が厳しい化合物または官能化炭化水素、例えばアルコール、ケトン、エステル、エーテルおよび有機カーボネートである。

【0100】

この場合、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンは、工程(i i)において、押出機の中で、溶融しながら、押出機に供給される発泡剤と圧力下で混合される。発泡剤を含む混合物は、押出され、好ましくは適度なレベルに制御される逆圧を使用して、圧力下でペレット化される(例えば、水中ペレット化)。該方法における溶融ストランド発泡体、およびペレット化は、粒子発泡体を与える。

10

【0101】

押出による方法を実施することは当業者に公知であり、例として、WO 2007/082838 A1に、およびその上WO 2013/153190 A1に広範に記載されている。

【0102】

使用することができる押出機は、例として、Saechtling(編集)、Kunststoff-Taschenbuch [Plastics Handbook]、第27版、Hanser-Verlag、Munich 1998、3.2.1章および3.2.4章に記載されている通り、従来のスクリーベースの機械、特に一軸スクリーおよび二軸スクリー押出機(例えば、Werner & PfleidererからのZSK型)、コニーダー、Kombiplast機械、MPC混練ミキサー、FCMミキサー、KEX混練スクリー押出機および剪断ロール押出機のいずれかである。押出機は、通常、材料が溶融物として存在する温度で、例えば120 から250、特に150 から210で、および発泡剤の添加後、40パールから200パール、好ましくは60パールから150パール、特に好ましくは80パールから120パールの圧力で操作されることで、溶融物との発泡剤の均質化を確実にする。

20

【0103】

該方法は、ここでは、押出機において、または1個もしくは複数の押出機で構成される配置において行うことができる。したがって、例として、構成成分は、第1の押出機において、溶融およびブレンドすることができ、発泡剤は射出される。第2の押出機において、含浸させた溶融物は均質化され、温度および/または圧力は調整される。例として、3個の押出機が互いに組み合わされているならば、構成成分の混合および発泡剤の射出は、2個の異なる方法セクションの間で分けることもできる。好ましい場合、1個のみの押出機が使用されるならば、方法工程-溶融、混合、発泡剤の射出、均質化、ならびに温度および/または圧力の調整-の全ては、単一の押出機において実施される。

30

【0104】

代替としておよびWO 2014/150122 A1またはWO 2014/150124 A1に記載されている方法に従って、任意にもうすでに着色されている対応する粒子発泡体が、対応するペレットを超臨界液体で飽和させ、超臨界液体から除去し、続いて

(a) 物品を加熱流体中に浸漬し、または

(b) 物品をエネルギー放射線を照射する(例えば、赤外またはマイクロ波照射)

ことで、ペレットから直接的に生成することができる。

40

【0105】

適当な超臨界液体の例は、WO 2014/150122 A1に記載されているもの、例えば二酸化炭素、二酸化窒素、エタン、エチレン、酸素または窒素、好ましくは二酸化炭素または窒素である。

【0106】

超臨界液体は、ここでは、 $9 \text{ MPa}^{1/2}$ に等しいまたはそれ以上のHildebrand溶解度パラメーターを有する極性液体も含むことができる。

【0107】

超臨界流体または加熱流体は、ここでは着色剤を含むこともでき、したがって、着色さ

50

れた発泡物品を得る。

【0108】

一実施形態において、本発明は、発泡ビーズを生成するための方法であって、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを溶融し、発泡剤と混合し、発泡剤含有溶融物を、発泡させながらペレット化させる、方法に関する。これは、好ましくは1パールから15パールの範囲の圧力で、より好ましくは5パールから15パールの範囲の圧力で達成される。押出方法が好ましくは使用される。本発明は、一実施形態において、発泡ビーズを生成するための方法であって、上に記載されている通りのポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、発泡剤の存在下にて、1パールから15パールの範囲の、好ましくは1パールから5パールの範囲の圧力で膨張させる、方法にも関する。この方法は、好ましくは閉鎖システムにおいて、または好ましくはオートクレーブにおいて達成される(タンク方法)。

10

【0109】

本発明は、本発明による粒子発泡体から生成される成形体をさらに提供する。

【0110】

対応する成形体は、当業者に公知の方法によって生成することができる。

【0111】

発泡成形物の生成のための、ここでの好ましい方法は、以下の工程：

(x) 本発明の粒子発泡体を適切な鑄型に投入する工程、

(y) 工程(x)からの本発明の粒子発泡体を融着する工程

20

を含む。

【0112】

工程(y)における融着は、好ましくは、閉鎖鑄型において達成され、ここで、融着は、ガス、例えば水蒸気、熱空気(例えば、EP1979401B1に記載されている通り)またはエネルギー放射線(マイクロ波または電波)によって達成することができる。

【0113】

粒子発泡体の融着中の温度は、好ましくは、粒子発泡体が生成されたポリマーの溶融温度未満またはそれに近い。共通して使用されるポリマーについて、粒子発泡体の融着のための温度は、したがって、100 から180 の間、好ましくは120 から150 の間である。

30

【0114】

温度プロファイル/残留時間は、例えば、US2015/0337102またはEP2872309B1に記載されている方法に準じて、ここでは個々に確かめることができる。

【0115】

エネルギー放射線による融着は、一般に、マイクロ波または電波の周波数範囲にて、任意に、水のまたは他の極性液体、例えば極性基を有するマイクロ波吸収炭化水素(例えば、カルボン酸のおよびジオールのもしくはトリオールのエステル、またはグリコールおよび液体ポリエチレングリコールなど)の存在下で行われ、EP3053732A1またはWO2016/146537A1に記載されている方法に準じて達成することができる。

【0116】

本発明は、一実施形態において、上に記載されている通りの発泡ビーズ、または水蒸気、もしくは1kHzから1THzの領域におけるエネルギー放射線の、好ましくは電磁放射線、特に高周波範囲(9kHzから1THz)の放射線の照射によって、上に記載されている通りの方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズを融着することによって得ることができるビーズ発泡体に関する。

40

【0117】

本発明は、上に記載されている通りの発泡ビーズまたは接着剤を使用する、上に記載されている通りの方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズを接着結合することによって得ることができるビーズ発泡体にさらに関する。

【0118】

50

上に明記されている通り、粒子発泡体は着色剤を含むこともできる。着色剤は、ここでは、様々なやり方で添加することができる。

【0119】

一実施形態において、生成される粒子発泡体は、生成後に着色することができる。この場合、対応する粒子発泡体は、着色剤を含む担体液体と接触させ、ここで、担体液体（CL）は、粒子発泡体への担体液体の収着が起こるのに適当である極性を有する。これは、出願番号17198591.4を有するEP出願に記載されている方法に準じて実施することができる。

【0120】

適当な着色剤の例は、無機または有機顔料である。適当な天然または合成無機顔料の例は、カーボンブラック、黒鉛、酸化チタン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト化合物、酸化クロム化合物、酸化銅化合物である。適当な有機顔料の例は、アゾ顔料および多環系顔料である。

10

【0121】

さらなる実施形態において、色は、粒子発泡体の生成中に添加することができる。例として、着色剤は、押出により、粒子発泡体の生成中に押出機の中で添加することができる。

【0122】

代替として、すでに着色された材料は、粒子発泡体の生成のための出発材料として使用することができる、これは押出されるか、または上に記述されている方法によって密閉容器の中で膨張される。

20

【0123】

加えて、WO2014/150122A1に記載されている方法において、超臨界液体または加熱液体は、着色剤を含むことができる。

【0124】

生成された成形体の密度と圧縮特性との間には関係がある。生成された成形物の密度は、有利には、 75 kg/m^3 から 375 kg/m^3 、好ましくは 100 kg/m^3 から 300 kg/m^3 、特に好ましくは 150 kg/m^3 から 200 kg/m^3 である（DIN EN ISO 845、2009年10月）。

【0125】

本発明の粒子発泡体のかさ密度に対する成形物の密度の比は、ここでは、一般に1.5から2.5、好ましくは1.8から2.0の間である。

30

【0126】

本発明の発泡ビーズ/ビーズ発泡体の特性は、それらを様々な領域における用途に適当にする。

【0127】

本発明は、一実施形態において、靴中底、靴中敷き、靴コンピソール、自転車サドル、自転車タイヤ、減衰要素、緩衝材、マットレス、下敷き、把持、保護フィルムのための、自動車内装および外装における構成成分中の、ボールおよびスポーツ用具中の、または床カバー材として、殊にスポーツ用表面、トラックおよびフィールド表面、スポーツ会館、児童公園および通路のための成形体の生成のための、本発明の粒子発泡体を使用する方法を提供する。

40

【0128】

一実施形態において、発泡ビーズは、スポーツ、衣類、建設、自動車、電子機器の分野における用途のために使用される。本発明による発泡ビーズ/ビーズ発泡体は、例として、改善された防汚性を有し、これは、それらを、好ましくは衣類の品目、殊に履物および履物部品、殊に中敷きおよび外底；宝飾品および宝飾品部品、殊にスマートデバイスまたはモニタリング電子機器用（殊に、心拍、体温などの生体機能をモニタリングするため）、好ましくはリストバンド、リストバンド部品、ランヤードおよびランヤード部品、身体ストラップおよび身体ストラップ部品、眼鏡および眼鏡部品からなる群から選択される；スポーツ用具の品目、殊にスポーツバンド、抵抗帯；制振材料；移動体駆動または飛行装

50

置のための清掃用物品、殊にフロントガラスワイパー；医療物品からなる群から選択される消費者物品における使用に特に適当にする。この文脈におけるスマートデバイスは、別のデバイスまたはネットワーク、例えば消費者電子機器、電話、スマートウォッチのためのデバイスに無線でネットワーク化されたまたはネットワーク化できる電子デバイスである。

【 0 1 2 9 】

本発明は、対応する従属参照および他の参照から明らかである以下の実施形態および実施形態の組合せによって、より詳細に例示される。特に、実施形態の範囲が記述されているあらゆる場合において、例えば「実施形態 1 から 4 のいずれかに記載の方法」などの表現の文脈において、この範囲の各実施形態は、当業者に明白に開示されていると見なされると認められるべきであり、すなわち、この表現の文言は、「実施形態 1、2、3 および 4 のいずれかに記載の方法」と同義であると、当業者によって理解されるべきである。

10

【 0 1 3 0 】

1. 少なくとも構成成分 (i) から (i i) :

(i) ポリイソシアネート組成物；

(i i) (i i . 1) 5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(i i . 2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される 2 個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも 1 種のポリシロキサンを含むポリオール組成物

20

を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 1 】

2. 少なくとも構成成分 (i) から (i i i) :

(i) ポリイソシアネート組成物；

(i i) (i i . 1) 5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(i i . 2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される 2 個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも 1 種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

30

(i i i) 連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 2 】

3. 2 0 g / 1 0 分から 3 5 0 g / 1 0 分の範囲の、D I N E N I S O 1 1 3 3 (2 0 1 2 年 3 月 版) に従って決定されるとともに 1 9 0 から 2 2 0 の範囲の温度および 1 k g から 3 0 k g の範囲の質量で測定されたメルトマスフローレートを有する、実施形態 1 または 2 に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 3 】

4. 少なくとも構成成分 (i) から (i i i) :

40

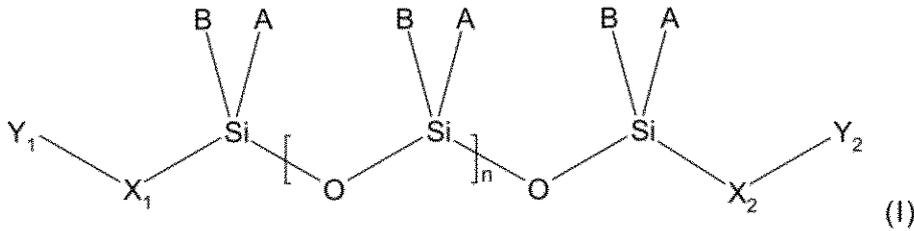
(i) ポリイソシアネート組成物；

(i i) (i i . 1) 5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(i i . 2) 一般式 I

50

【化 1 5】



(式中、 n は、1から250の範囲の整数であり、 A および B は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基の群から独立して選択され； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CHCH_3 - O)_m$ 基、 $(CH_2)_m - O$ 基および $(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $(O - CHCH_3 - CH_2)_m$ 基、 $(O - CH_2 - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $O - (CH_2)_m$ 基および $-(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、1から100の範囲の整数であり； Y_1 、 Y_2 は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から3のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0134】

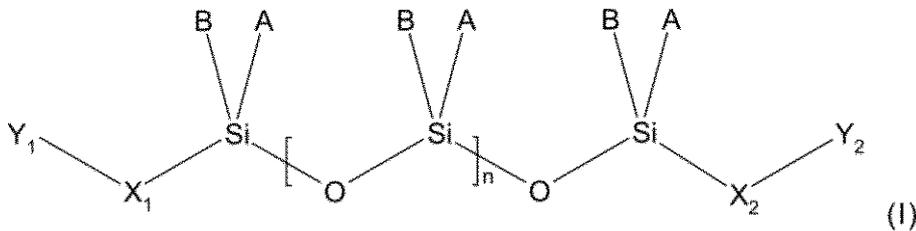
5. 少なくとも構成成分(i)から(iii)：

(i) ジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種の二価のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) 一般式I

【化 1 6】



(式中、 n は、1から250の範囲の整数であり、 A および B は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基の群から独立して選択され； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基、 $(CH_2 - CHCH_3 - O)_m$ 基、 $(CH_2)_m - O$ 基および $(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $(O - CHCH_3 - CH_2)_m$ 基、 $(O - CH_2 - CH_2 - CH_2)_m$ 基、 $O - (CH_2)_m$ 基および $-(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、1から100の範囲の整数であり； Y_1 、 Y_2 は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から4のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 5 】

6. (i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n が、3から50の範囲のまたは100から240の範囲の整数である、実施形態4または5に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 6 】

7. (i i . 2) の通りのポリシロキサンのAおよびBが、C1 - からC5 - アルキル基の群から独立して選択され、好ましくはAおよびBが各々同一であり、C1 - からC5 - アルキル基の群から選択され、より好ましくはAおよびBが両方ともメチル基である、実施形態4から6のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 7 】

8. (i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 、 X_2 についての指数 m が、各場合において、独立して、1から50の範囲の、好ましくは1から20の範囲の、より好ましくは1から15の範囲の整数である、実施形態4から7のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 8 】

9. (i i . 2) の通りのポリシロキサンの Y_1 および Y_2 が、両方ともヒドロキシル基または両方ともアミノ基である、実施形態4から8のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 3 9 】

10. (i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 が、 $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基または $(CH_2 - CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基または $(CH_2 - CHCH_3 - O)_m$ 基であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_2 が、 $(O - CHCH_3 - CH_2)_m$ 基または $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基または $(O - CH_2 - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、2から20の範囲の整数であり； Y_1 および Y_2 が、両方ともヒドロキシル基である、実施形態4から9のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 0 】

11. (i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n が、3から50の範囲の、好ましくは5から40の範囲の、より好ましくは10から20の範囲の整数であり；(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 が $(CH_2 - CH_2 - O)_m$ 基であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_2 が $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、2から20の範囲の、より好ましくは3から15の範囲の整数であり； Y_1 および Y_2 が、両方ともヒドロキシル基である、実施形態4から10のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 1 】

12. (i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n が、100から240の範囲の、好ましくは110から235の範囲の整数であり；(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 および X_2 が両方とも $(CH_2)_m$ 基であり、ここで m は、1から50の範囲の、より好ましくは2から10の範囲の、より好ましくは2から5の範囲の整数であり、より好ましくは3であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの Y_1 、 Y_2 は、両方ともアミノ基である、実施形態4から10のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 2 】

13. (i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n が、3から50の範囲の、より好ましくは20から40の範囲の整数であり；(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 および X_2 が、両方とも $(CH_2)_m$ 基であり、ここで m は、1から50の範囲の、より好ましくは2から10の範囲の、より好ましくは2から5の範囲の整数であり、より好ましくは3であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの Y_1 、 Y_2 が、両方ともアミノ基である、実施形態4から10のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 3 】

14. (i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンの指数 n が、3から50の範囲の、好ましくは10から30の範囲の整数であり；(i i . 2) の通りのポリシロキサンの X_1 および X_2 が、両方とも $(CH_2)_m$ 基であり、ここで m は、1から20の範囲の、好ましくは1から10の範囲の整数であり、より好ましくは1であり、(i i . 2) の通りのポリシロキサンの Y_1 、 Y_2 が、両方ともヒドロキシル基である、実施形態4から10のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 4 】

15. (i i i) の通りの連鎖延長剤組成物が、少なくとも2個のイソシアネート反応性官能基、好ましくは2個のイソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種の化合物を含み、ここで、イソシアネート反応性官能基は、好ましくは、ヒドロキシル基、アミノ基およびチオール基の群から選択される、実施形態2から14のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 5 】

16. イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種の化合物が、エタン - 1, 2 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオールおよび2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジ(メチルチオ)トルエンからなる群から選択され、好ましくはブタン - 1, 4 - ジオールである、実施形態15に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 6 】

17. (i i . 2) の通りの少なくとも1種のポリシロキサンが、構成成分(i i . 1) および(i i . 2) の全ての総質量に対して、0.1質量%から50質量%の範囲の、好ましくは1質量%から30質量%の範囲の、より好ましくは5質量%から20質量%の範囲の割合で存在する、実施形態1から16のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 7 】

18. (i i . 1) の通りのポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールが、二価ポリエステルジオールおよびポリエーテルジオールの群から、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアジペート、ポリカーボネート/ポリカーボネートジオール、ならびにポリカプロラクトンおよびポリテトラヒドロフラン(PTHF)からなる群から、好ましくはポリエステルジオールおよびPTHFの群から選択され、ここで、ポリエステルジオールは、好ましくは、アジピン酸、ブタン - 1, 4 - ジオールおよびヘキサン - 1, 6 - ジオール；より好ましくはPTHFから形成され、ここで、PTHFは、好ましくは、500 g/molから3000 g/molの範囲の、好ましくは1000 g/molから2000 g/molの範囲の数平均分子量 M_n を有する、実施形態1から17のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 8 】

19. (i) の通りのポリイソシアネート組成物が、ジイソシアネートから選択される、好ましくはジフェニルメタン2, 2' - ジイソシアネート(2, 2' - MDI)、ジフェニルメタン2, 4' - ジイソシアネート(2, 4' - MDI)、ジフェニルメタン4, 4' - ジイソシアネート(4, 4' - MDI)、ヘキサメチレン1, 6 - ジイソシアネート(HDI)、ならびにメチレンジシクロヘキシル4, 4' - , 2, 4' - および2, 2' - ジイソシアネート(H12MDI)からなる群から選択される少なくとも1種のポリイソシアネートを含む、実施形態1から18のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【 0 1 4 9 】

20. ポリウレタンが、構成成分(i)、(i i)、(i i i) の全ての総質量に対して、10質量%から50質量%、好ましくは17質量%から30質量%の範囲の硬質セグメント含有量を有する、実施形態2から19のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

10

20

30

40

50

【0150】

21. ポリウレタンが、ショア30AAから98Aの範囲の、またはショア40Dから64Dの範囲の、好ましくはショア30Aから95Aの範囲の、より好ましくはショア70Aから95Aの範囲の硬さを有する、実施形態2から20のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0151】

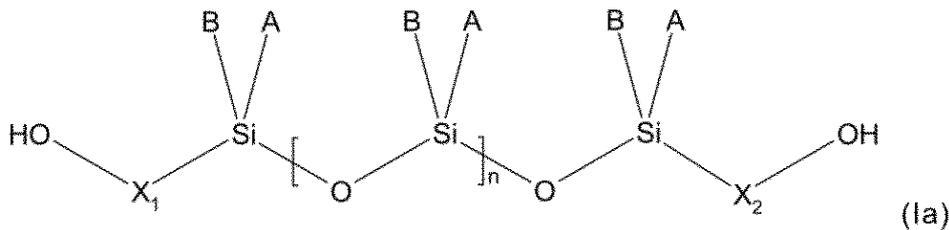
22. 少なくとも構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくとも4,4'-MDIまたはHDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、または1種のポリエステルジオール、ここで、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールは、500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量 M_n を有する、

(ii.2) 一般式Ia

【化17】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、エタン-1,2-ジオールおよび2,4-ジアミノ-3,5-ジ(メチルチオ)トルエンからなる群から選択される少なくとも1種のジオールまたはジアミンを含む連鎖延長剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から21のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0152】

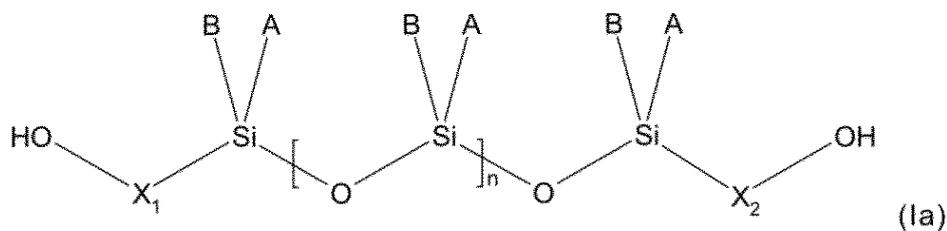
23. 少なくとも構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくともMDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量 M_n を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、

(ii.2) 一般式Ia

【化18】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、3から15の範囲の整数である)

)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともブタン-1,4-ジオールを含む連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から22のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0153】

24. 20g/10分から350g/10分の範囲の、好ましくは35g/10分から90g/10分の範囲の、より好ましくは40g/10分から85g/10分の範囲の、DIN EN ISO 1133(2012年3月版)に従って決定されるとともに190の温度および21.6kgで測定されたメルトマスフローレートを有する、実施形態23に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

10

【0154】

25. 少なくとも構成成分(i)から(iii)：

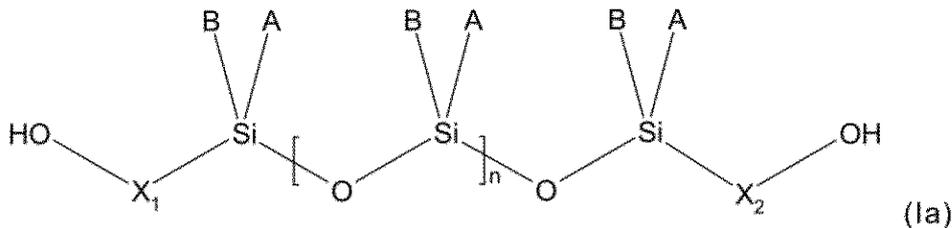
(i) 少なくともHDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量M_nを有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、

(ii.2) 一般式Ia

【化19】

20



(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O-)_m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

30

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともヘキサン-1,6-ジオールを含む連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から22のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0155】

26. 20g/10分から350g/10分の範囲の、好ましくは28g/10分から220g/10分の範囲の、より好ましくは28g/10分から215g/10分の範囲の、DIN EN ISO 1133(2012年3月版)に従って決定されるとともに190の温度および3.8kgで測定されたメルトマスフローレートを有する、実施形態25に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

40

【0156】

27. 少なくとも構成成分(i)から(iii)：

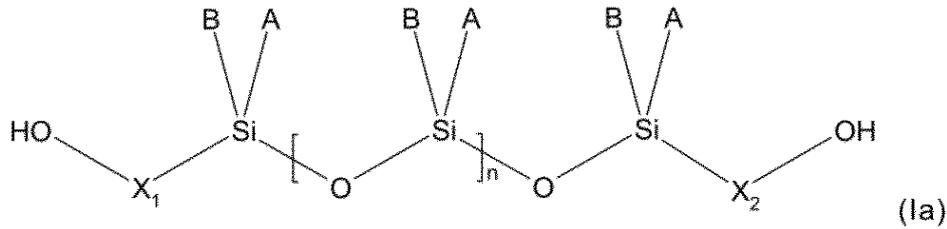
(i) 少なくとも4,4'-MDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500g/molから3000g/molの範囲の数平均分子量M_nを有する少なくとも1種のポリエステルジオール、

(ii.2) 一般式Ia

50

【化20】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3から15の範囲の整数である)

10

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともブタン - 1, 4 - ジオールを含む連鎖延長剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から22のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0157】

28. 20 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、好ましくは60 g / 10分から120 g / 10分の範囲の、より好ましくは65 g / 10分から105 g / 10分の範囲の、DIN EN ISO 1133 (2012年3月版)に従って決定されるとともに220の温度および2.16 kgで測定されたメルトマスフローレートを有する、実施形態27に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

20

【0158】

29. 少なくとも構成成分(i)から(iii)：

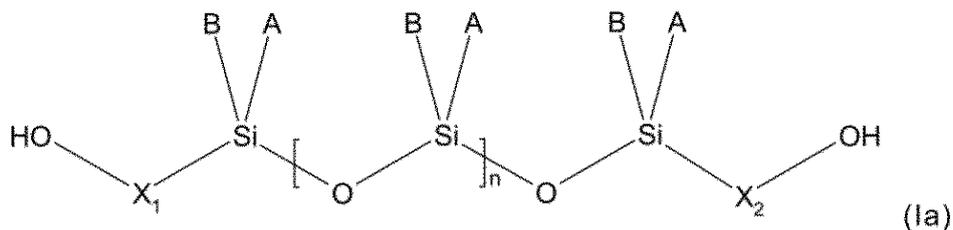
(i) 少なくとも4, 4' - MDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g / molから3000 g / molの範囲の数平均分子量 M_n を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、

(ii.2) 一般式Ia

30

【化21】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3から15の範囲の整数である)

40

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともエタン - 1, 2 - ジオールまたは2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジ(メチルチオ)トルエン、好ましくは2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジ(メチルチオ)トルエンを含む連鎖延長剤組成物

を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から22のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

50

【0159】

30. 20 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、好ましくは75 g / 10分から350 g / 10分の範囲の、より好ましくは85 g / 10分から340 g / 10分の範囲の、DIN EN ISO 1133 (2012年3月版)に従って決定されるとともに190の温度および10 kgで測定されたメルトマスフローレートを有する、実施形態29に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0160】

31. 少なくとも構成成分(i)から(iii)と追加として

(iv) 酸化防止剤組成物であって、立体障害フェノールから選択される、好ましくはOH基に隣接する少なくともオルト位にtert-ブチル基を有する立体障害フェノールから選択される、より好ましくはエチレンビス(オキシエチレン)ビス(3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート)(Irganox 245 FF、CAS番号36443-68-2)、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox 1076、CAS番号2082-79-3)、オクチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート(Irganox 1135、CAS番号125643-61-0)、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド](Irganox 1098、CAS番号23128-74-7)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox 1010、CAS番号6683-19-8)および3,5-ビス(tert-ブチル)-4-ヒドロキシトルエン(BHT、CAS番号128-37-0)からなる群から選択される、より好ましくはペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ならびにペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)およびN,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]の混合物からなる群から選択される少なくとも1種の酸化防止剤を含む、酸化剤組成物を反応させることによって得ることができるまたは得られる、実施形態1から30のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタン。

【0161】

32. ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(ii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される2個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物の反応を含む、方法。

【0162】

33. ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法であって、構成成分(i)から(iii)：

(i) ポリイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(ii.2) チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から選択される2個の末端イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

10

20

30

40

50

(i i i) 連鎖延長剤組成物の反応を含む、方法。

【 0 1 6 3 】

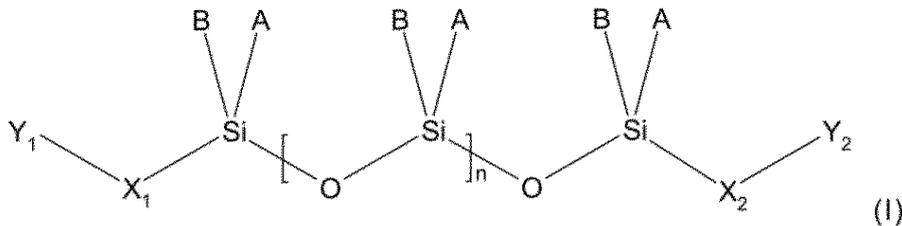
3 4 . 構成成分 (i) から (i i i) :

(i) ポリイソシアネート組成物 ;

(i i) (i i . 1) 5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(i i . 2) 一般式 I

【 化 2 2 】



10

(式中、 n は、 1 から 2 5 0 の範囲の整数であり、 A および B は、 C 1 ~ C 2 0 - アルキル基の群から独立して選択され ; X 1 は、 (C H 2 - C H 2 - O -) m 基、 (C H 2 - C H 2 - C H 2 - O) m 基、 (C H 2 - C H C H 3 - O) m 基、 (C H 2) m - O 基および (C H 2) m 基からなる群から選択され、 X 2 は、 (O - C H 2 - C H 2) m 基、 (O - C H C H 3 - C H 2) m 基、 (O - C H 2 - C H 2 - C H 2) m 基、 - O - (C H 2) m 基および - (C H 2) m 基からなる群から選択され、ここで、各場合における X 1、 X 2 についての m は、独立して、 1 から 1 0 0 の範囲の整数であり ; Y 1、 Y 2 は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される)

20

の少なくとも 1 種のポリシロキサンを含むポリオール組成物 ;

(i i i) 連鎖延長剤組成物

の反応を含む、実施形態 3 2 または 3 3 に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

30

【 0 1 6 4 】

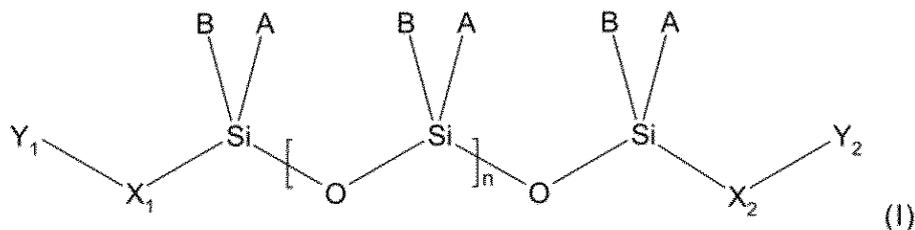
3 5 . 構成成分 (i) から (i i) :

(i) ジイソシアネート組成物 ;

(i i) (i i . 1) 5 0 0 g / m o l から 3 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種の二価のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオール、

(i i . 2) 一般式 I

【 化 2 3 】



40

(式中、 n は、 1 から 2 5 0 の範囲の整数であり、 A および B は、 C 1 ~ C 2 0 - アルキル基の群から独立して選択され ; X 1 は、 (C H 2 - C H 2 - O -) m 基、 (C H 2 - C H 2 - C H 2 - O) m 基、 (C H 2 - C H C H 3 - O) m 基、 (C H 2) m - O 基および (C H 2) m 基からなる群から選択され、 X 2 は、 (O - C H 2 - C H 2) m 基、 (O - C H C H 3 - C H 2) m 基、 (O - C H 2 - C H 2 - C H 2) m 基、 - O - (C H 2) m 基

50

および $-(CH_2)_m$ 基からなる群から選択され、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、1 から 100 の範囲の整数であり； Y_1 、 Y_2 は、チオ基、ヒドロキシル基およびアミノ基からなる群から独立して選択される）

の少なくとも 1 種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii) 連鎖延長剤組成物

の反応を含む、実施形態 32 から 34 のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

【0165】

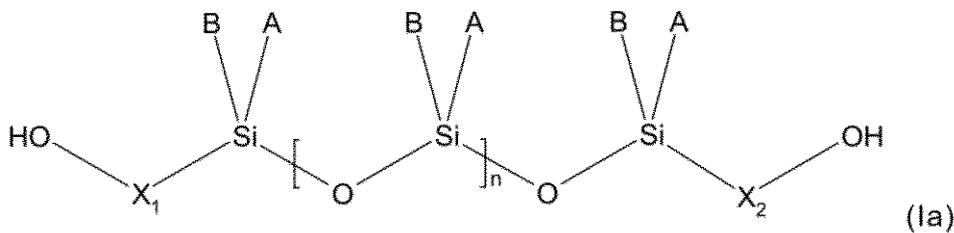
36. 構成成分 (i) から (iii)：

(i) 少なくとも 4, 4'-MDI または HDI を含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 少なくとも 1 種のポリエーテルジオール、好ましくは PTHF、または 1 種のポリエステルジオール、ここで、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールは、500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する、

(ii.2) 一般式 Ia

【化24】



(式中、 n は、10 から 20 の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $-(CH_2-CH_2-O-)_m$ 基であり、 X_2 は、 $-(O-CH_2-CH_2)_m$ 基であり、ここで、各場合における X_1 、 X_2 についての m は、独立して、3 から 15 の範囲の整数である)

の少なくとも 1 種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii) ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、エタン-1, 2-ジオールおよび 2, 4-ジアミノ-3, 5-ジ(メチルチオ)トルエンからなる群から選択される、少なくとも 1 種のジオールまたはジアミンを含む連鎖延長剤組成物

の反応を含む、実施形態 32 から 34 のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

【0166】

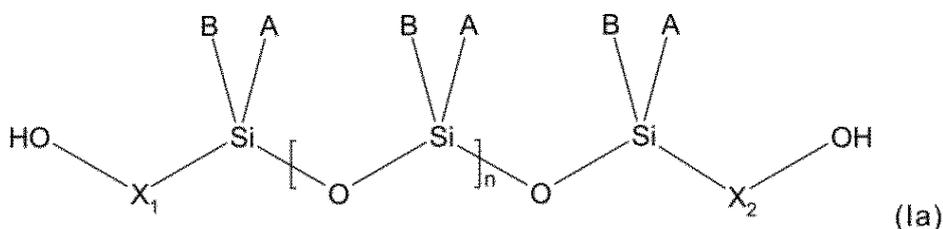
37. 構成成分 (i) から (iii)：

(i) 少なくとも MDI を含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/mol から 3000 g/mol の範囲の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリエーテルジオール、好ましくは PTHF、

(ii.2) 一般式 Ia

【化25】



10

20

30

40

50

(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともブタン - 1, 4 - ジオールを含む連鎖延長剤組成物の反応を含む、実施形態32から34のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

【0167】

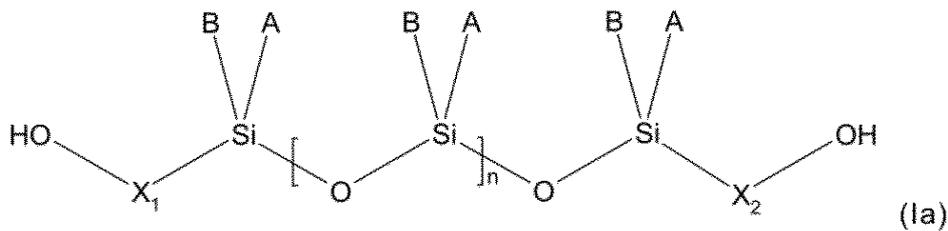
38. 構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくともHDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、

(ii.2) 一般式Ia

【化26】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサンを含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともヘキサン - 1, 6 - ジオールを含む連鎖延長剤組成物の反応を含む、実施形態32から34のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

【0168】

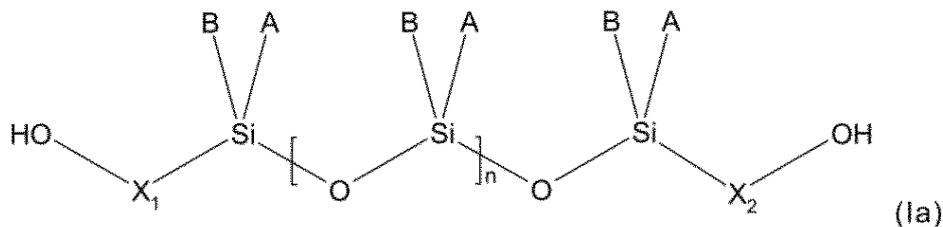
39. 構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくとも4, 4' - MDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量 M_n を有する少なくとも1種のポリエステルジオール、

(ii.2) 一般式Ia

【化27】



(式中、 n は、10から20の範囲の整数であり、 A および B は、両方ともメチル基であり； X_1 は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)_m$ 基であり、 X_2 は、 $(O - CH_2 - CH_2)_m$ 基であり、ここで、 X_1 、 X_2 についての m は同一であり、3から15の範囲の整数である)

)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともブタン-1,4-ジオールを含む連鎖延長剤組成物

の反応を含む、実施形態32から34のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

【0169】

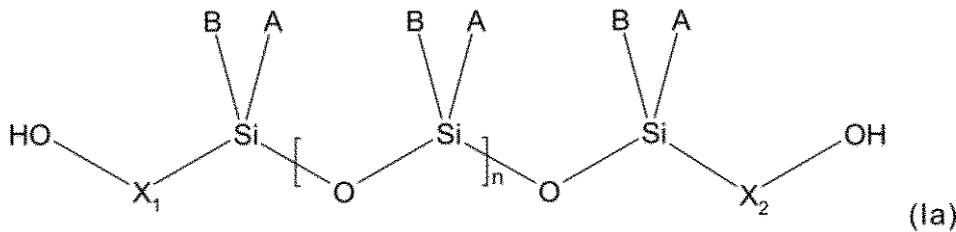
40. 構成成分(i)から(iii)：

(i) 少なくとも4,4'-MDIを含むジイソシアネート組成物；

(ii) (ii.1) 500 g/molから3000 g/molの範囲の数平均分子量を有する少なくとも1種のポリエーテルジオール、好ましくはPTHF、

(ii.2) 一般式Ia

【化28】



(式中、nは、10から20の範囲の整数であり、AおよびBは、両方ともメチル基であり；X₁は、(CH₂-CH₂-O)_m基であり、X₂は、(O-CH₂-CH₂)_m基であり、ここで、X₁、X₂についてのmは同一であり、3から15の範囲の整数である)

の少なくとも1種のポリシロキサン

を含むポリオール組成物；

(iii) 少なくともエタン-1,2-ジオールまたは2,4-ジアミノ-3,5-ジ

(メチルチオ)トルエン、好ましくは2,4-ジアミノ-3,5-ジ(メチルチオ)トルエンを含む連鎖延長剤組成物

の反応を含む、実施形態32から34のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

【0170】

41. 構成成分(i)から(iii)と追加として

(iv) 酸化防止剤組成物であって、立体障害フェノールから選択される、好ましくはOH基に隣接する少なくともオルト位にtert-ブチル基を有する立体障害フェノール

から選択される、より好ましくはエチレンビス(オキシエチレン)ビス(3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート)(Irganox 245

FF、CAS番号36443-68-2)、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox 1076、CAS

番号2082-79-3)、オクチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート(Irganox 1135、CAS番号125643-61-0)、

N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)](Irganox 1098、CAS番号2312

8-74-7)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox 1010、CAS番号6683-19-8)および3,5-ビス(tert-ブチル)-4-ヒドロキシトル

エン(BHT、CAS番号128-37-0)からなる群から選択される、より好ましくはペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ

キシトルエン)プロピオネート(Irganox 1010、CAS番号6683-19-8)および3,5-ビス(tert-ブチル)-4-ヒドロキシトルエン(BHT、CAS番号128-37-0)からなる群から選択される、より好ましくはペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ

10

20

30

40

50

キシフェニル)プロピオネート)、N, N' -ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオンアミド]、ならびにペンタエリスリトールテトラキス (3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート)およびN, N' -ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオンアミド]の混合物からなる群から選択される少なくとも1種の酸化防止剤を含む、酸化剤組成物の反応を含む、実施形態32から40のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを製造するための方法。

【0171】

42. 実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンまたは実施形態32から41のいずれかに記載の方法によって得ることができるもしくは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを使用するための方法であって、成形体、射出成形製品、押出製品またはフィルムの生成のための、方法。

10

【0172】

43. 実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンまたは実施形態32から41のいずれかに記載の方法によって得ることができるもしくは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを使用する方法であって、消費者物品からなる群から選択される、好ましくは衣類の品目、殊に履物および履物部品、殊に中敷き、外底および靴ひも；宝飾品および宝飾品部品、殊にスマートデバイス用またはモニタリング電子機器用、好ましくはリストバンド、リストバンド部品、ランヤードおよびランヤード部品、身体ストラップおよび身体ストラップ部品、眼鏡および眼鏡部品からなる群から選択される；スポーツ用具の品目、殊にスポーツバンド、抵抗帯；制振材料；発泡ビーズ；織布物品；不織布物品；移動体駆動または飛行装置のための清掃用物品、殊にフロントガラスワイパー；医療物品、殊にドレッシング物品、チューブ、経皮システム、経皮システムの部品、殊にプラスター、プラスターの部品；家具部品；クッション、クッション部品；マットレス、マットレス部品；自動車付属品、殊に自動車ケーブル被覆材または導管；フィルム、殊に床張りフィルム、スキーフィルム、保護フィルム；保護カバー；電気部品用設計要素からなる群から選択される物品のための、方法。

20

【0173】

44. 実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンまたは実施形態32から41のいずれかに記載の方法によって得ることができるもしくは得られるポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを含む物品。

30

【0174】

45. 実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンから得られるまたは得ることができる、ポリウレタンをベースとする発泡ビーズ。

【0175】

46. ポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンが、ショア30Aから98Aの範囲の、またはショア40Dから64Dの範囲の、好ましくはショア30Aから95Aの範囲の、より好ましくはショア70Aから95Aの範囲の硬さを有する、実施形態45に記載の発泡ビーズ。

40

【0176】

47. 実施形態45または46に記載の発泡ビーズを生成するための方法であって、実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、溶融し、発泡剤と混合し、発泡剤含有溶融物を、好ましくは1パールから15パールの範囲の圧力で、より好ましくは5パールから15パールの範囲の圧力で、発泡させながらペレット化する、方法。

【0177】

48. 実施形態45または46に記載の発泡ビーズを生成するための方法であって、請求項1から31のいずれか一項に記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、発泡剤の存在下にて、1パールから15パールの範囲、好ましくは1パールから5パールの

50

範囲の圧力で膨張させる、方法。

【 0 1 7 8 】

49．実施形態45もしくは46に記載の発泡ビーズまたは実施形態47もしくは48に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズを、水蒸気、または特に高周波範囲（9kHzから1THz）における電磁放射線の照射によって融着することによって得ることができるビーズ発泡体。

【 0 1 7 9 】

50．接着剤を使用して、実施形態45もしくは46に記載の発泡ビーズまたは実施形態47もしくは48に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズを接着結合することによって得ることができるビーズ発泡体。

10

【 0 1 8 0 】

51．実施形態45もしくは46に記載の発泡ビーズ、または実施形態47もしくは48に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズ、または実施形態49もしくは50に記載のビーズ発泡体を使用する方法であって、スポーツ、衣類、建設、自動車、電子機器の分野における用途のための、方法。

【 0 1 8 1 】

52．実施形態45もしくは46に記載の発泡ビーズ、または実施形態47もしくは48に記載の方法によって得られるもしくは得ることができる発泡ビーズ、または実施形態49もしくは50に記載のビーズ発泡体を使用する方法であって、好ましくは衣類の品目、殊に履物および履物部品、殊に中敷きおよび外底；宝飾品および宝飾品部品、殊にスマートデバイスまたはモニタリング電子機器用（殊に、心拍、体温などの生体機能をモニタリングするため）、好ましくはリストバンド、リストバンド部品、ランヤードおよびランヤード部品、身体ストラップおよび身体ストラップ部品、眼鏡および眼鏡部品からなる群から選択される；スポーツ用具の品目、殊にスポーツバンド、抵抗帯；制振材料；移動体駆動または飛行装置のための清掃用物品、殊にフロントガラスワイパー；医療物品からなる群から選択される消費者物品のための、方法。

20

【 0 1 8 2 】

53．実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンから得られるまたは得ることができる、ポリウレタン製の粒子発泡体。

【 0 1 8 3 】

54．粒子発泡体の平均直径が、0.2mmから20mmの間である、実施形態53に記載の粒子発泡体。

30

【 0 1 8 4 】

55．粒子発泡体の平均直径が、0.5mmから15mmの間である、実施形態53または54に記載の粒子発泡体。

【 0 1 8 5 】

56．粒子発泡体の平均直径が、1mmから12mmの間である、実施形態53から55のいずれかに記載の粒子発泡体。

【 0 1 8 6 】

57．実施形態53から56のいずれかに記載の粒子発泡体を生成するための方法であって、

40

i．実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを用意する工程；

ii．実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを発泡剤に圧力下で含浸させる工程；

iii．実施形態1から31のいずれかに記載のポリウレタン、特に熱可塑性ポリウレタンを、圧力減少によって膨張させる工程

を含む、方法。

【 0 1 8 7 】

58．成形体を生成するための方法であって、

50

(x) 実施形態 5 3 から 5 6 のいずれかに記載の粒子発泡体を適切な鋳型に投入する工程、

(y) 工程 (x) からの粒子発泡体を融着させる工程を含む、方法。

【 0 1 8 8 】

5 9 . 工程 (y) における融着が、密閉鋳型において達成される、実施形態 5 8 に記載の方法。

【 0 1 8 9 】

6 0 . 工程 (y) における融着が、水蒸気、熱空気またはエネルギー放射線によって達成される、実施形態 5 8 または 5 9 に記載の方法。

【 0 1 9 0 】

6 1 . 実施形態 5 8 から 6 0 のいずれかに記載の方法によって得られるまたは得ることができる成形体であって、密度が、 75 kg / m^3 から 375 kg / m^3 の間である、成形体。

【 0 1 9 1 】

6 2 . 靴中底、靴中敷き、靴コンビソール、自転車サドル、自転車タイヤ、減衰要素、緩衝材、マットレス、下敷き、把持、保護フィルム、自動車内装および外装における構成成分、ボール、または床カバー材、殊にスポーツ表面、トラックおよびフィールド表面、スポーツ会館、児童公園および通路のための床カバー材である、実施形態 6 1 に記載の成形体。

【 0 1 9 2 】

6 3 . 実施形態 5 3 から 5 6 のいずれかに記載の粒子発泡体を使用する方法であって、実施形態 6 1 または 6 2 に記載の成形体の生成のための、方法。

【 0 1 9 3 】

引用文献

「 Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane
」 [Plastics Handbook, 7 巻, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第 3 版, 1993, 3 . 1, 3 . 2 章および 3 . 3 . 2 章, 103 ~ 113 ページ

EP 0 9 2 2 5 5 2 A 1

WO 2 0 0 6 / 0 8 2 1 8 3 A 1

WO 2 0 0 5 / 0 2 3 9 2 0 A 1

WO 2 0 0 7 / 0 8 2 8 3 8 A 1

WO 2 0 1 3 / 1 5 3 1 9 0 A 1

WO 2 0 1 4 / 1 9 8 7 7 9 A 1

WO 2 0 1 0 / 0 7 6 2 2 4 A 1

US 9 0 9 7 8 3 5 B 2

WO 9 4 / 2 0 5 6 8 A 1

WO 2 0 0 7 / 0 8 2 8 3 8 A 1

WO 2 0 1 7 / 0 3 0 8 3 5 A 1

WO 2 0 1 3 / 1 5 3 1 9 0 A 1

WO 2 0 1 0 / 0 1 0 0 1 0 A 1

Saechtling (編集), Kunststoff - Taschenbuch [Plastics Handbook], 第 2 7 版, Hanser - Verlag Munich 1998, 3 . 2 . 1 章および 3 . 2 . 4 章

WO 2 0 1 4 / 1 5 0 1 2 2 A 1

WO 2 0 1 4 / 1 5 0 1 2 4 A 1

EP 1 9 7 9 4 0 1 B 1

US 2 0 1 5 / 0 3 3 7 1 0 2 A

EP 2 8 7 2 3 0 9 B 1

10

20

30

40

50

EP 3 0 5 3 7 3 2 A
 WO 2 0 1 6 / 1 4 6 5 3 7 A 1
 EP 1 7 1 9 8 5 9 1 . 4

【0194】

次に続く実施例は、本発明を例示するのに役立つが、本発明の主題に関して決して限定するものでない。

【実施例】

【0195】

1. 化学物質

【0196】

【表1】

名称	化学名
イソシアネート1	ジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート(4,4'-MDI)
イソシアネート2	ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)
連鎖延長剤1	ブタン-1,4-ジオール(BDO)
連鎖延長剤2	ヘキサン-1,6-ジオール(1,6-HDO)
連鎖延長剤3	エタン-1,2-ジオール(MEG)
連鎖延長剤4	芳香族ジアミン(95質量%超の2,4-ジアミノ-3,5-ジ(メチルチオ)トルエン)
酸化防止剤1	ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
酸化防止剤2	N,N'-1,6-ヘキサンジイルビス[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパンアミド]
酸化防止剤3	酸化防止剤1および酸化防止剤2の、1:1の比の混合物
酸化防止剤3	酸化防止剤1および酸化防止剤2の混合物
ポリオール1	109.5~115.1mg KOH/gの範囲のOH価を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTHF)
ポリオール2	アジピン酸、ブタン-1,4-ジオールおよびヘキサン-1,6-ジオールから形成される、56mg KOH/gのヒドロキシル価を有するポリエステルジオール;数平均分子量 M_n :2000 g/mol(ADS/BDO/HDO)
加水分解安定剤	カルボジイミドおよびポリグリコールエーテルに基づくポリマー
可塑剤	O-アセチルクエン酸トリブチル
粘着防止剤	エチレンビスステアルアミド
触媒1	EvonikからのKosmos(登録商標)29スズ触媒
Siポリオール1	59%のPDMSおよび41%のEO含有量ならびに62mg KOH/gのOH価を有する二官能性ポリオール
Siポリオール2	55%のPDMSおよび45%のEO含有量ならびに57mg KOH/gのOH価を有する二官能性ポリオール
Siポリオール3	72%のPDMSおよび28%のEO含有量ならびに65mg KOH/gのOH価を有する二官能性ポリオール

【0197】

PDMS:ポリジメチルシロキサン

EO:エチレンオキシド

【 0 1 9 8 】

2 . 測定方法

引張強度 : D I N 5 3 5 0 4

破断点伸び : D I N 5 3 5 0 4

引裂強度 : D I N I S O 3 4 - 1 B b

引裂伝播抵抗 : D I N I S O 3 4 - 1 B b

シヨア硬さ : D I N I S O 7 6 1 9 - 1

摩耗決定 : D I N I S O 4 6 4 9

熱空気抵抗 : D I N 5 3 5 0 8

メルトマスフローレート (M F R) : D I N E N I S O 1 1 3 3 (2 0 1 2 年 3 月 版)

10

【 0 1 9 9 】

硬質セグメント含有量 (硬質相含有量) を、 W O 2 0 1 0 / 0 7 6 2 2 4 A 1 / U S 9 0 9 7 8 3 5 B 2 から の 式 :

【 数 1 】

$$\text{硬質相含有量} = \left\{ \sum_{x=1}^n [(m_{KVx} / M_{KVx}) * M_{iso} + m_{KVx}] \right\} / m_{ges}$$

(以下の定義を有する :

$M_{k v x}$: g / m o l での連鎖延長剤 x のモル質量

$m_{K V x}$: g での連鎖延長剤 x の質量

$M_{I s o}$: g / m o l での、使用されたイソシアネートのモル質量

$m_{g e s}$: g での、全ての出発材料の総質量

k : 連鎖延長剤の数)

に従って決定した。

20

【 0 2 0 0 】

3 . [実施例 1]

芳香族イソシアネートを用いる S i ベースの熱可塑性ポリウレタン (T P U) の製造
6 6 0 g のポリオール 1 および 4 4 0 g の S i ポリオール 3 を 7 2 . 2 8 g の連鎖延長剤 1 と一緒に 2 l プリキ缶中に秤量し、窒素で短時間ブランケットした。缶を適当な蓋で密封し、温蔵庫の中でおよそ 9 0 ° に加熱した。缶の中の液体構成成分をラボジャック上で、プロペラ攪拌機によって混合した。8 . 1 g の酸化防止剤 1 および 8 . 1 g の酸化防止剤 2 を引き続いて添加し、混合物を攪拌した。4 3 3 . 6 1 g のイソシアネート 1 を 8 0 ° で添加した。全体的な配合は、表 1 に示されている。イソシアネート 1 は、4 5 ° の温度を有していた。混合をプロペラ攪拌機によって 2 0 0 r p m で達成した。1 1 0 ° に達すると、反応混合物をテフロン (登録商標) 皿に注ぎ入れた。テフロン (登録商標) 皿を加熱ステージに 1 2 5 ° で置いた。1 0 分後、固体スラブを加熱ステージから除去し、引き続いて、2 4 時間の間温蔵庫の中にて 8 0 ° で加熱処理した。冷却スラブをカッティングミルの中で微粉碎した。結果として得られるペレットを 1 1 0 ° で 3 時間の間乾燥させた。2 m m および 6 m m の試験片を射出成形方法によって生成し、それぞれの D I N 標準の要件に従って使用した。

30

40

【 0 2 0 1 】

4 . [実施例 2 ~ 4]

芳香族イソシアネートを用いる S i ベースの T P U の製造

芳香族イソシアネートを有するさらなる S i ベースの T P U を、実施例 1 の手順に準じて生成し、個々の構成成分を、表 1 に報告されている量 (配合) で使用した。

【 0 2 0 2 】

50

【表2】

表1:実施例1および実施例2から4についての配合

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリオール1	660.00 g	950.00 g	900.00 g	880.00 g
Siポリオール3	440.00 g	50.00 g	100.00 g	220.00 g
連鎖延長剤1	72.28 g	67.82 g	67.52 g	73.61 g
イソシアネート1	433.61 g	439.01 g	432.60 g	461.78 g
酸化防止剤1	8.11 g	7.61 g	7.58 g	8.26 g
酸化防止剤2	8.11 g	7.61 g	7.58 g	8.26 g

10

【0203】

5. 芳香族イソシアネートを用いるSiベースのTPUの機械的性質の決定

実施例1ならびに実施例2、3および4による試験片について、引張強度、破断点伸びおよびショア硬さを測定し、硬質セグメント含有量および摩耗を決定した。下記の表2は試験の結果を示す。

【0204】

【表3】

表2:実施例1ならびに実施例2、3および4による、芳香族イソシアネートを用いるSiベースのTPUについての機械的研究の結果

	Siポリオール3	硬質セグメント含有量	引張強度	MFR (190°C/21.6 kg) [g/10分]
実施例1	40質量%	17質量%	射出成形不可能	流れて通過
実施例2	5質量%	17質量%	>35 MPa	40
実施例3	10質量%	17質量%	>35 MPa	80.4
実施例4	20質量%	17質量%	>15 MPa	流れて通過

20

表2-続き

	破断点伸び	引裂強度	ショア硬さ (ショアA)	摩耗
実施例1	射出成形不可能	射出成形不可能	射出成形不可能	射出成形不可能
実施例2	>500%	>40 kN/m	<75A	<15 mm ³
実施例3	>500%	>40 kN/m	<75A	<15 mm ³
実施例4	>500%	>35 kN/m	<75A	<15 mm ³

30

40

【0205】

驚くべきことに、5~30質量%、特に5~20質量%の範囲のSiポリオール、特にSiポリオール3の含有量を有するSiベースのTPUについて、40質量%の含有量を有するSiベースのTPUと比較して、機械的性質、特に引張強度、破断点伸びおよび引裂強度における有意な改善があったことが見出された。摩耗は全ての実施例について15 mm³未満であり；これは、任意のポリシロキサンを含まないとともにその上70のショアA硬さを有する標準的なTPUを上回る驚くべき改善である。

【0206】

50

6. [実施例5]

脂肪族イソシアネートを用いるSiベースのTPUの製造

40質量%のSiポリオール3の含有量を有するSiベースのTPUを、実施例1からの手順に従って生成し、使用された構成成分の量を表3に示した。比較例1からの芳香族イソシアネート1の代わりに、脂肪族イソシアネート2を使用した。試験片の生成は不可能であったが、TPUを射出成形方法によって加工できなかったからであった。

【0207】

7. [実施例6~8]

脂肪族イソシアネートを用いるSiベースのTPUの製造

5質量%から20質量%の範囲のSiポリオール3の含有量を有するSiベースのTPUを、実施例1についての手順に従って生成し、使用された構成成分の量を表3に示した。実施例1からの芳香族イソシアネート1の代わりに、脂肪族イソシアネート2を使用した。2mmおよび6mmの試験片を、比較例1からの手順に従って射出成形方法によって生成した。

【0208】

【表4】

表3:実施例5および実施例6から8についての配合

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリオール1	600.00 g	950.00 g	900.00 g	800.00 g
Siポリオール3	400.00 g	50.00 g	100.00 g	200.00 g
連鎖延長剤2	96.51 g	98.76 g	98.45 g	97.81 g
イソシアネート2	279.21 g	309.04 g	304.85 g	296.47 g
50%アジピン酸ジオクチル(DOA)中の触媒1	688 μl	704 μl	702 μl	697 μl
酸化防止剤1	6.95 g	7.12 g	7.58 g	8.26 g
酸化防止剤2	6.95 g	7.12 g	7.58 g	8.26 g

【0209】

8. 脂肪族イソシアネートを用いるSiベースのTPUの機械的性質の決定

実施例5および実施例6~8による試験片について、引張強度、破断点伸び、引裂強度およびショア硬さを測定し、硬質セグメント含有量を決定した。下記の表4は試験の結果を示す。

【0210】

10

20

30

40

50

【表 5】

表4:実施例5および実施例6から8の脂肪族イソシアネートを用いるSiベースのTPUについての機械的研究の結果。

	Siポリオール3 [質量%]	硬質セグメント含有量 [質量%]	引張強度	MFR (190°C/ 3.8 kg) [g/10分]
実施例5	40	17(射出成形不可能)	n.m.	214.7
実施例6	5	17	>20 MPa	28.8
実施例7	10	17	>20 MPa	54.07
実施例8	20	17	>15 MPa	116.98

n.m.:測定不可能

10

表4-続き

	破断点伸び	引裂強度	ショア硬さ (ショアA)
実施例5	n.m.	n.m.	n.m.
実施例6	>500%	>30 kN/m	<90A
実施例7	>500%	>30 kN/m	<90A
実施例8	>500%	>30 kN/m	<90A

20

【0211】

脂肪族イソシアネートを用いるSiベースのTPUは、1質量%から30質量%の範囲の、好ましくは5質量%から20質量%の範囲のSiポリオール含有量について、各場合において>15MPaの改善された引張強度および>30kN/mの引裂強度を有していた。

【0212】

9. [比較例1]

Siポリオールを用いず芳香族イソシアネートを用いるTPUの製造

Siポリオールを用いないTPUを、実施例1からの手順に従って生成し、使用された構成成分の量を表5に示した。2mmおよび6mmの試験片を、実施例1からの手順に従って射出成形方法によって生成した。

30

【0213】

10. [実施例9および10]

芳香族イソシアネートおよび様々なSiポリオールを用いるSiベースのTPUの製造
10質量%から20質量%の範囲のSiポリオール2(実施例7、10質量%)またはSiポリオール1(実施例8、20質量%)の含有量を有するSiベースのTPUを、比較例1からの手順に従ってを生成し、使用された構成成分の量を表5に示した。2mmおよび6mmの試験片を、実施例1からの手順に従って射出成形方法によって生成した。

【0214】

40

50

【表 6】

表5:比較例1ならびに実施例9および10についての配合

	比較例1	実施例9	実施例10
ポリオール2	1000.00 g	720.00 g	640.00 g
Siポリオール	--	2	1
Siポリオールの量	0.00 g	80.00 g	160.00 g
連鎖延長剤1	164.3 g	164.28 g	164.62 g
イソシアネート1	560.00 g	560.0 g	560.0 g
加水分解安定剤	6.40 g	6.4 g	6.4 g

【0215】

11. 芳香族イソシアネートを用いるSiベースのTPUの熱安定性の決定(長期試験)
比較例1ならびに実施例9および10の試験片を長期の熱空気老化試験にかけ、熱空気に対するそれらの抵抗性について試験した。この目的のため、全ての試験片を空気中にて165で3000時間の間保管し、これより前におよびその後に破断点伸びを決定した。結果は表6に示されている。

【0216】

【表 7】

表6:比較例1ならびに実施例9および10についての、熱老化(長期試験)の前後の各場合における破断点伸び値

	熱老化前のショア硬さ(ショアA)	熱老化前の破断点伸び	熱老化後の破断点伸び	MFR (220°C/2.16 kg) [g/10分]
比較例1	95A	>500%	試験片が溶融した	7.13
実施例9	95A	>500%	>300%	65.7
実施例10	95A	>500%	>300%	103.5

【0217】

比較例1の試験片についての熱老化は変形をもたらしたと、および165での保管の2000時間後、破断点伸びは50%未満に落ちたことを観察することができた。これと対照的に、ともに10質量%から20質量%のSiポリオールを含んでいた実施例9および10の試験片は、熱老化前の破断点伸びと比較して50%超の熱老化後の破断点伸びを呈した。Siポリオールの組み込みは、したがって証拠として、老化特性における改善をもたらす。

【0218】

12. [比較例2]

Siポリオールを用いず芳香族イソシアネートを用いるTPUの製造

Siポリオールを用いないTPUを実施例1からの手順に従って生成し、使用された構成成分の量を表7に示した。2mmおよび6mmの試験片を、比較例1からの手順に従って射出成形方法によって生成した。

【0219】

13. [実施例11および12]

芳香族イソシアネートおよび様々なSiポリオール、ならびにその上様々な連鎖延長剤を用いるSiベースのTPUの製造

10

20

30

40

50

10質量%（実施例11）または20質量%（実施例12）のSiポリオール2の含有量を有するSiベースのTPUを比較例1からの手順に従って生成し、使用された構成成分の量を表7に示した。2mmおよび6mmの試験片を、実施例1からの手順に従って射出成形方法によって生成した。

【0220】

【表8】

表7:比較例2ならびに実施例11および12についての配合

	比較例2	実施例11	実施例12
ポリオール1	900.00 g	765.00 g	680.00 g
Siポリオール2	0.00 g	85.00 g	170.00 g
連鎖延長剤3(ジオール)	33.26 g	0	0
連鎖延長剤4(ジアミン)	0.0 g	118.62 g	128.72 g
可塑剤	335.5 g	343.68	346.31 g
イソシアネート1	372.15 g	351.48 g	351.48 g
粘着防止剤	9.73 g	9.97 g	10.04 g
酸化防止剤1	8.11 g	8.6 g	8.66 g
酸化防止剤2	8.11 g	8.6 g	8.66 g

10

20

【0221】

14. 芳香族イソシアネートを用いるSiベースのTPUの熱安定性の決定（加速試験）

比較例2ならびに実施例11および12の試験片を加速熱空気老化試験にかけ、熱空気に対するそれらの抵抗性について試験した。この目的のため、全ての試験片を空気中にて200で6時間の間保管し、これより前におよびその後に、破断点伸びを決定した。結果は表8に示されている。

【0222】

【表9】

表8:比較例2ならびに実施例11および12についての、熱老化(加速試験)の前後の各場合における破断点伸び値

	熱老化前のシヨア硬さ (シヨアA)	熱老化前の破断点伸び	熱老化後の破断点伸び	MFR 190°C/10 kg [g/10分]
比較例2	55A	>500%	熔融した	26.6
実施例11	55A	>400%	>300%	89.0
実施例12	55A	>500%	>300%	330

30

40

【0223】

低いシヨアA硬さ（55A）を有するとともに任意のSiポリオールを有していなかったTPU（比較例2）の機械的性能は、加速試験においてさえ熱老化によって著しく損なわれ、試験片はほんの数分内に熔融した。これと対照的に、SiベースのTPUは、殊に連鎖延長剤4との組合せにおけるSiポリオール2を用いるこの場合において、それらが55AのみのシヨアA硬さを有していても、熱老化における破断点伸びの若干の劣化のみを呈し、6時間後でさえ、これはまだ300%超のままであり；加えて、実施例11および12の試験片は両方とも寸法的に安定なままである。標準的な場合における標準的なTPU材料は、180超の温度で熔融されるので、これは、殊にジアミン連鎖延長剤4との組合せにおけるSiポリオールの組み込みによってもたらされる非常に良好な老化性能

50

である。

【0224】

15. [実施例13および比較例3]

eTPUの製造

15.1 TPUの製造

実施例13および比較例3のTPUを反応押出機上で以下の通りに製造した。一方で、連鎖延長剤3、ポリオール1、およびその上任意にSiポリオール3ならびに触媒の混合物を160の装入温度で、ならびに、これとは別に、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、およびフェノール系酸化防止剤3を65の装入温度で、48Dの加工長さを有するCoperion-Werner & PfleidererからのZSK 58二軸スクリー押出機の第1のバレル中に計量して入れた。二軸スクリーの速度は200rpmであった。下流方向におけるバレルについての設定温度値は、スクリーの最初の3分の1で200から230の間、スクリーの第2の3分の1で210から190の間、およびスクリーの第3および最終の3分の1で190~200であった。出力は200kg/hであった。水中ペレット化による溶融物の細断および統合的な遠心乾燥の後、ペレットをおよそ80から90で最終乾燥にかけた。表9はTPUの組成を示しており、全ての構成要素の質量はグラムで報告されている。

10

【0225】

【表10】

表9:実施例13および比較例3のTPUの組成

20

組成	実施例13	比較例3
ポリオール1[g]	900.00	1000
Siポリオール3[g]	100.00	-
イソシアネート1[g]	633.28	610.6
連鎖延長剤1[g]	140.49	133.0
酸化防止剤3[g]	17.880	18.0
指数	1000	985
2時間後のMFR(190°C/21.6kg)/110°C[g/10分]	70	63
ショア硬さ	85A	n.d.

30

n.d.:決定されず

【0226】

【表11】

表10:実施例14および15のTPUの組成

組成	実施例14	実施例15
ポリオール1[g]	900.00	900.00
Siポリオール3[g]	100.00	100.00
イソシアネート1[g]	432.45	685.64
連鎖延長剤1[g]	69.35	160.52
酸化防止剤3[g]	15.16	18.62
指数	1000	1000
ショア硬さ	70A	90A

40

【0227】

15.2 eTPUの製造

99質量部の乾燥熱可塑性ポリウレタン(TPU)、および2.05の平均官能性を有するジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートと別の押出方法で混合された1質量部の

50

TPUを混合し、44mmのスクリー直径および42の長さ対直径比を有する二軸スクリー押出機において溶融した。溶融した後、CO₂（2質量部）およびN₂（0.2質量部）の混合物を発泡剤として添加した。押出機長さの残りを通過する過程において、発泡剤およびポリマー溶融物を互いと混合させたことで、均質混合物を形成した。2.05の平均官能性を有するジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートが別の押出方法で添加されたTPU、および発泡剤を含む押出機の総スループットは、40kg/時間であった。溶融物混合物を引き続いて、ギアポンプ（GP）を使用し、スクリーンチェンジャーを有するダイバータバルブ（DV）を介して、ダイプレート（DP）に押し込み、水中ペレット化システム（UWP）のカッティングチャンバーの中でペレットに切断し、温度制御および加圧された水とともに輸送し、該方法において膨張させた。遠心乾燥機によって水から膨張ペレットを分離させた後、膨張ペレットを60で3時間の間乾燥させた。比較例3および実施例13について、設置部のために使用された温度は表11に列挙されている。

10

【0228】

【表12】

表11:比較例3および実施例13についての設置部の温度データ

	押出機中の温度範囲(°C)	GPの温度範囲(°C)	DVの温度範囲(°C)	DPの温度範囲(°C)
比較例3	160 - 220	160 - 200	160 - 200	220
実施例13	180 - 220	180	180	220

20

【0229】

実施例13および比較例3のために使用された水温および水圧、ならびにその上、結果として得られる、膨張ペレットのかさ密度は、表12に列挙されている。

【0230】

【表13】

表12:実施例13および比較例3の、水温および水圧ならびに結果として得られる、膨張ペレットのかさ密度

	粒子質量(mg)	かさ密度(g/l)	UWP中の水圧(バール)	UWP中の水温(°C)
比較例3	26	180	15	45
実施例13	26	190	15	50

30

【0231】

15.2.1異なるショア硬さを有するTPUをベースとするeTPUの製造

99質量部の乾燥熱可塑性ポリウレタン（TPU）、および2.05の平均官能性を有するジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートと別の押出方法で混合された1質量部のTPUを混合し、18mmのスクリー直径および40の長さ対直径比を有する二軸スクリー押出機において溶融した。

【0232】

溶融した後、CO₂およびN₂の混合物を発泡剤として添加した。押出機長さの残りを通過する過程において、発泡剤およびポリマー溶融物を互いと混合させたことで、均質の混合物を形成した。2.05の平均官能性を有するジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートを別の押出方法で添加したTPU、および発泡剤を含む押出機の総スループットは

40

50

、1.75 kg/hであった。溶融物混合物を引き続いて、ギアポンプ（GP）を使用し、スクリーンチェンジャーを有するダイバータバルブ（DV）を介して、ダイプレート（DP）に押し込み、水中ペレット化システム（UWP）のカッティングチャンバーの中でペレットに切断し、温度制御および加圧された水とともに輸送し、該方法において膨張させた。遠心乾燥機によって水から膨張ペレットを分離させた後、膨張ペレットを60で3時間の間乾燥させた。使用された発泡剤の量、およびその上、設置部について設定された温度は、表13に列挙されている。

【0233】

【表14】

表13:比較例3および実施例13についての設置部の温度データ

	CO ₂ 質量部	N ₂ 質量部	押出機中の温度範囲(°C)	GPの温度範囲(°C)	DVの温度範囲(°C)	DPの温度範囲(°C)
実施例14	1.6	0.3	170 - 215	185	200	200
90A 実施例15	1.75	0.3	200 - 220	200	210	230

10

【0234】

実施例14および実施例15のために使用された水温および水圧、ならびにその上、結果として得られる、膨張ペレットのかさ密度が、表14に列挙されている。

【0235】

【表15】

表14:実施例14および比較例15の水温および水圧ならびに結果として得られる、膨張ペレットのかさ密度

	粒子質量(mg)	かさ密度(g/l)	UWP中の水圧(バール)	UWP中の水温(°C)
実施例14	3.3	136	15	40
90A 実施例15	3.3	142	15	40

30

【0236】

16. eTPUの防汚性およびより容易な清浄

実施例13および比較例3の膨張ペレットの試料を、5gの鉢植え用土および50mlの水道水の懸濁液中に、2週間絶えず攪拌しながらねじ蓋瓶の中にて室温で汚れとともに保管した。汚した後、試料を冷たい流水下で1分間、追加の化学物質または機械的洗浄剤を使用することなく濯いだ。汚れ残渣を目視評価し、表15に列挙した。

40

【0237】

50

【表 16】

表15:汚れ保管後の試料を清浄した後の汚れ残渣(目視評価)。

	実施例13 (Siポリオール を用いる)	比較例3 (Siポリオール を用いない)
清浄性	0	++

++非常に汚い/+汚い/0残留物なしおよび表面の変色なし

【0238】

比較例3は、清浄した後に表面の明確な土汚れを示している。実施例13のSiポリオール含有膨張ペレットは、驚くべきことに、清浄するのに非常に容易であり、保管後でさえ表面の変色を呈しておらず、すなわち、シリコン修飾eTPUの防汚性は、有意により良好であった。これは、最終生成物の生成における追加のコーティング工程を省く。

【0239】

17. [実施例16~18]

芳香族イソシアネートおよび様々な硬質セグメント含有量/Siポリオールの様々な含有量を用いるSiベースのTPUの製造

芳香族イソシアネートを用いるさらなるSiベースのTPUを、実施例1の手順に準じて製造し、個々の構成成分を、表16に報告されている量(配合)で使用し; Siポリオール3およびポリオール1は、この場合において常に、4:1のSiポリオール3:ポリオール1質量比で一貫して使用した。

【0240】

【表17】

表16:実施例16から18についての配合

	実施例16 [g]	実施例17 [g]	実施例18 [g]
ポリオール1	200	160	130
Siポリオール3	800	640	520
連鎖延長剤1	102.55	164.08	199.98
イソシアネート1	446.77	585.24	660.61
酸化防止剤1	7.82	7.82	7.63
酸化防止剤2	7.82	7.82	7.63

【0241】

実施例16~18の試験片について、引裂伝播抵抗、破断点伸びおよびショア硬さAおよびDを測定し、硬質セグメント含有量を決定した。下記の表17は試験の結果を示す。

【0242】

10

20

30

40

50

【表 18】

表17:実施例16から18の様々な硬質セグメント含有量を有するSiベースのTPUの機械的研究の結果

	硬質セグメント含有量 [質量%]	シヨ アA	シヨ アD	引張強度 [MPa]	破断点伸び[%]	引裂伝播抵抗 [kN/m]
実施例16	25	74	15	/	/	6
実施例17	40	94	36	7	20	13
実施例18	50	98	57	19	240	87

10

【0243】

驚くべきことに、実施例16～18においてポリオール含有量に対して80質量%の、高いポリシロキサジオール含有量を有するSiベースのTPUについて、機械的性質、特に引張強度、破断点伸びおよび引裂伝播抵抗は、有意に劣化することが見出された。上記で与えられている実施例は、これが、広範囲の硬質セグメント含有量について観察され得ることを示している。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I		
C 0 8 G	18/76 (2006.01)	C 0 8 G	18/76	0 5 7
C 0 8 G	18/73 (2006.01)	C 0 8 G	18/73	
C 0 8 G	18/00 (2006.01)	C 0 8 G	18/00	A
C 0 8 J	9/18 (2006.01)	C 0 8 J	9/18	C F F

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100100354

弁理士 江藤 聡明

(72)発明者 イェーニゲン, ユリア クリスタ

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72)発明者 ロイ, ナバラ

アメリカ合衆国、ミシガン州 4 8 1 9 2、ワイアードット、ビドル アベニュー 1 6 0 9

(72)発明者 ペゼルト, エルマー

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラーセ 6 0

(72)発明者 ペトロフィク, デヤン

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラーセ 6 0

(72)発明者 ゲートマン, ペーター

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72)発明者 ケンプフェルト, ディルク

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラーセ 6 0

審査官 三宅 澄也

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 3 4 1 7 9 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 0 1 7 6 2 6 (U S , A 1)

特開平 0 3 - 0 2 1 6 7 5 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 1 5 7 4 5 1 (J P , A)

中国特許出願公開第 1 0 6 8 3 2 1 8 4 (C N , A)

特表 2 0 1 6 - 5 0 0 7 0 8 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 1 4 6 5 3 7 (W O , A 1)

特表 2 0 1 7 - 5 1 9 0 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 8 G 1 8 /

C 0 8 G 7 1 /

C 0 8 J 9 /