



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102336888 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201110199971. X

(22) 申请日 2011. 07. 14

(30) 优先权数据

2010-161577 2010. 07. 16 JP

2011-105179 2011. 05. 10 JP

(73) 专利权人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中村昭文 须崎弘

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(56) 对比文件

US 4647646 A, 1987. 03. 03,

US 3836493 A, 1974. 09. 17,

JP 2000-143766 A, 2000. 05. 26,

CN 101395223 A, 2009. 03. 25,

刘益军. “聚氨酯原料及助剂手册”. 《聚氨酯原料及助剂手册》. 化学工业出版社, 2005, (第1版), 第407页.

审查员 廖杨

(51) Int. Cl.

C08G 18/80(2006. 01)

C08G 18/50(2006. 01)

C08G 18/10(2006. 01)

C08L 75/04(2006. 01)

C08L 75/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

热固性聚氨酯树脂组合物及其聚氨酯弹性体成型品

(57) 摘要

本发明要解决的课题在于提供一种耐压缩永久变形性以及低硬度性优异的热固性聚氨酯树脂组合物及其聚氨酯弹性体成型品。本发明涉及一种热固性聚氨酯树脂组合物以及使用其来成型的聚氨酯弹性体成型品,其特征在于,该热固性聚氨酯树脂组合物含有异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)和胺当量为50~350的三胺(2),所述聚氨酯预聚物通过将多元醇(A)、和多异氰酸酯(B)、和封端剂(C)作为必需原料而获得。

1. 一种 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其特征在于,其含有异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)和胺当量为 50 ~ 350 的三胺(2),所述聚氨酯预聚物通过将多元醇(A)、和多异氰酸酯(B)、和封端剂(C)作为必需原料而获得,其中,通过所述多元醇(A)和所述多异氰酸酯(B)形成的异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物所具有的异氰酸酯基与所述封端剂(C)所具有的羟基的摩尔比率为 $\text{NCO}/\text{OH} = 1.1/1.0 \sim 0.8/1.0$ 的范围,并且所述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)所具有的异氰酸酯基、与所述三胺(2)所具有的氨基的摩尔比率为 $\text{NCO}/\text{NH} = 1.35/1.0 \sim 1.0/1.0$ 的范围,使用所述热固性聚氨酯树脂组合物获得的聚氨酯弹性体成型品的根据 JIS K6253 测定的 JIS-A 的硬度为 70 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述三胺(2)的胺当量为 100 ~ 200。

3. 根据权利要求 1 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述三胺(2)不具有芳香环。

4. 根据权利要求 1 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述三胺(2)为聚醚系三胺。

5. 根据权利要求 1 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述多元醇(A)为选自自由聚醚多元醇以及聚酯多元醇组成的组中的 1 种以上的多元醇。

6. 根据权利要求 1 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述多异氰酸酯(B)为甲苯二异氰酸酯。

7. 根据权利要求 1 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述封端剂(C)为酮肟化合物。

8. 根据权利要求 1 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,其进一步含有阻燃剂(3)。

9. 根据权利要求 8 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,相对于所述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)与所述三胺(2)的总量 100 质量份,添加有 10 ~ 50 质量份的所述阻燃剂(3)。

10. 根据权利要求 8 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述阻燃剂(3)为平均粒径 1 ~ 20 μm 的粒状阻燃剂。

11. 根据权利要求 8 所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物,其中,所述阻燃剂(3)为含磷原子化合物。

12. 一种聚氨酯弹性体成型品,其使用权利要求 1 ~ 11 中的任一项所述的 OA 印刷机部件用热固性聚氨酯树脂组合物而成型。

热固性聚氨酯树脂组合物及其聚氨酯弹性体成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热固性聚氨酯树脂组合物以及使用其形成的聚氨酯弹性体成型品,所述热固性聚氨酯树脂组合物可特别适宜用作硬质塑料被覆材料,且耐压缩永久变形性、低硬度性优异。

背景技术

[0002] 使用了热固性聚氨酯弹性体的成型品具有优异的机械强度、耐摩耗性,因此用于辊、汽车部件、电子设备部件等各种工业部件。

[0003] 热固性聚氨酯弹性体通常如下获得:将异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物与作为固化剂的具有 2 个以上氨基或羟基等活性氢基团的化合物在室温或加温下进行混合、脱泡,注入模具,在室温或加温下进行基于氨基甲酸酯/脲化的链增长反应、以及基于脲基甲酸酯/缩二脲化反应的交联反应。

[0004] 特别地,使用胺化合物作为固化剂的聚氨酯弹性体,由于其机械强度优异,因此在前述各种领域中使用。但是,氨基与异氰酸酯基的反应非常迅速(适用期短),因此在将混合脱泡的混合液注入模具为止的时间内,存在混合液的粘度上升,无法稳定注入到模具等制造稳定性欠缺的问题。

[0005] 因此,作为胺化合物,使用反应性较低的 MBOCA(氨基氯苯基甲烷化合物)。但是,MBOCA 的适用期虽然较长,另一方面需要长时间的固化时间。另外,由于具有芳香环的刚性骨架,所获得的聚氨酯弹性体成为高硬度的物质,因此存在其使用用途受到限制等问题。

[0006] 作为解决前述问题的方法,有使用聚氨酯弹性体的方法,所述聚氨酯弹性体使用了异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物。

[0007] 例如,在专利文献 1 中公开了一种聚氨酯弹性体,其通过使异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物与 4,4'-亚甲基-双-2-甲基环己胺(特别参照实施例)反应而获得,所述聚氨酯预聚物通过多元醇(A)、多官能异氰酸酯(B)、封端剂来获得。

[0008] 另外,在专利文献 2 中公开了一种聚氨酯弹性体,其通过使由多元醇、多异氰酸酯、封端剂获得的异氰酸酯基末端预聚物、与聚氧亚烷基二胺和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷的混合物(特别参照实施例)进行反应而获得。

[0009] 但是,被封端的异氰酸酯基难以进行基于脲基甲酸酯/缩二脲化反应的交联反应,因此在使用二胺作为固化剂的情况下,存在耐压缩永久变形性不良这一问题。

[0010] 进一步,在汽车部件、电子设备部件、OA 印刷机部件等中使用,特别需要在高温下、高电压下的安全性、尤其是阻燃性。在该情况下,一般在异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物以及二胺中配合阻燃剂。但是,已知在配合了阻燃剂的情况下,耐压缩永久变形性恶化,难以获得兼顾耐压缩永久变形性、阻燃性和低硬度性这 3 种物性的聚氨酯弹性体成型品。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1 :日本特开 2003-96156 号公报

[0014] 专利文献 2 :日本特开 2001-206930 号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明要解决的课题在于提供一种低硬度性、特别是耐压缩永久变形性优异的热固性聚氨酯树脂组合物以及使用其形成的聚氨酯弹性体成型品。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等在为解决前述课题而进行的研究中,对可以使被封端的异氰酸酯基的交联反应适宜进行的固化剂进行了研究。

[0019] 结果发现,只要在将具有特定胺当量的三胺用作固化剂的情况下,就可获得耐压缩永久变形性以及低硬度性优异的热固性聚氨酯树脂组合物,从而完成了本发明。

[0020] 即,本发明涉及一种热固性聚氨酯树脂组合物以及使用其成型的聚氨酯弹性体成型品,其特征在于,所述热固性聚氨酯树脂组合物含有异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)和胺当量为 50 ~ 350 的三胺(2),所述聚氨酯预聚物通过将多元醇(A)、和多异氰酸酯(B)、和封端剂(C)作为必需原料而获得。

[0021] 发明的效果

[0022] 本发明的热固性聚氨酯树脂组合物通过使用具有特定胺当量的三胺来作为固化剂,可获得低硬度性、特别是耐压缩永久变形性优异的聚氨酯弹性体成型品。

[0023] 另外,本发明的热固性聚氨酯树脂组合物通过进一步组合使用阻燃剂,可获得耐压缩永久变形性、低硬度性和阻燃性优异的聚氨酯弹性体成型品,因此可适用于汽车部件、电子设备部件、OA 印刷机部件等各种工业部件的制造。

[0024] 其中,可特别适用于特别需要耐压缩永久变形性、低硬度性、阻燃性的中间转印带、清洁刮板等 OA 印刷机部件所使用的硬质塑料被覆材料。

具体实施方式

[0025] 首先,对本发明所使用的多元醇(A)进行说明。

[0026] 对前述多元醇(A)没有特别限定,例如可使用聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸多元醇(acrylic polyol)等,也可将它们组合使用。在这些当中,优选使用聚醚多元醇、聚酯多元醇,从获取原料的容易性、具有良好的反应性的观点考虑,更优选使用聚醚多元醇、聚酯多元醇,特别优选使用聚醚二醇、聚酯二醇。

[0027] 作为可用于前述多元醇(A)的聚醚多元醇,例如列举出使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等环氧烷的 1 种或 2 种以上、与具有 2 个以上活性氢的化合物进行加聚而成的产物。

[0028] 作为前述具有 2 个以上活性氢的化合物,例如可使用水、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、甘油、双甘油、三羟甲基丙烷、双-三羟甲基丙烷、

三-三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、三乙醇胺、三异丙醇胺、季戊四醇、二季戊四醇、山梨醇、蔗糖、乙二胺、N-乙基二亚乙基三胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、二亚乙基三胺、磷酸、酸性磷酸酯等。

[0029] 另外,作为可用于前述多元醇(A)的其它聚醚多元醇,例如列举出:使四氢呋喃进行开环聚合而获得的聚四亚甲基二醇、使四氢呋喃与烷基取代四氢呋喃进行共聚而获得的改性聚四亚甲基二醇、使新戊二醇与四氢呋喃进行共聚而获得的改性聚四亚甲基二醇。

[0030] 作为可用于前述多元醇(A)的聚醚多元醇,在前述中优选使用使四氢呋喃进行开环聚合而获得的聚四亚甲基二醇。

[0031] 作为可用于前述多元醇(A)的聚酯多元醇,例如可使用:通过使低分子量的多元醇与多元羧酸进行酯化反应而获得的脂肪族聚酯多元醇,通过使 ϵ -己内酯、 γ -戊内酯等环状酯化合物进行开环聚合反应而获得的聚酯,它们的共聚聚酯等。

[0032] 作为前述低分子量的多元醇,例如可使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、3-甲基丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、甘油、三羟甲基丙烷、双-三羟甲基丙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等脂肪族多元醇,1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚A等含脂肪族环式结构的多元醇,双酚A、双酚A的环氧烷加成物、双酚S、双酚S的环氧烷加成物等多元醇。在这些当中,优选使用由碳数为2~10、更优选碳数为4~7的二醇与己二酸获得的聚酯二醇。

[0033] 另外,前述多元醇(A)的数均分子量优选为500~3500,进一步优选为800~3000,特别优选为1500~2500。其中,数均分子量是以聚苯乙烯为分子量标准利用凝胶渗透色谱法(GPC法)来求出的值。

[0034] 接着,对本发明所使用的多异氰酸酯(B)进行说明。

[0035] 对前述多异氰酸酯(B)没有特别限定,例如列举出四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯和环己烷-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己烷(=异佛尔酮二异氰酸酯)、双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷(=氢化MDI)、2-异氰酸根合环己基-2'-异氰酸根合环己基甲烷和4-异氰酸根合环己基-2'-异氰酸根合环己基甲烷、1,3-双-(异氰酸根合甲基)-环己烷和1,4-双-(异氰酸根合甲基)-环己烷、双-(4-异氰酸根合-3-甲基环己基)甲烷、1,3-四甲基二甲苯基二异氰酸酯和1,4-四甲基二甲苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、2,2'-二异氰酸根合二苯甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯甲烷和/或4,4'-二异氰酸根合二苯甲烷、1,5-萘二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯和间亚苯基二异氰酸酯、二聚脂肪酸二异氰酸酯(dimeryl diisocyanate)、亚二甲苯基二异氰酸酯、二苯基-4,4'-二异氰酸酯、碳二亚胺改性液态MDI、聚合MDI等,它们可单独使用或组合使用。在这些当中,优选使用在苯环上带有异氰酸酯基的芳香族二异氰酸酯,更优选使用甲苯二异氰酸酯,特别优选使用2,4-甲苯二异氰酸酯。

[0036] 接着,对本发明所使用的封端剂(C)进行说明。

[0037] 对前述封端剂(C)没有特别限定,可使用例如酮肟化合物、内酰胺化合物、酚化合

物、吡啶化合物、活性亚甲基化合物等以往公知的异氰酸酯封端剂，它们可单独使用或组合使用。在这些当中，从容易进行封端化反应的观点考虑，优选酮肟化合物、内酰胺化合物，特别优选甲乙酮肟。

[0038] 接着，对本发明所使用的异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (1) 进行说明。

[0039] 前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (1) 通过将前述多元醇 (A)、和前述多异氰酸酯 (B)、和前述封端剂 (C) 作为必需原料而获得。

[0040] 对本发明中的异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (1) 的制造方法没有特别限定，例如列举出如下方法：首先使前述多元醇 (A) 与前述多异氰酸酯 (B) 进行反应，获得异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物，接着使该异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物与前述封端剂 (C) 进行反应，从而获得异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (1)。

[0041] 对本发明中的异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物的制造方法没有特别限定，例如列举出如下方法：在多异氰酸酯成分与多元醇成分的 NCO 基 /OH 基的摩尔比率为 5.0/1.0 ~ 1.3/1.0、优选为 2.5/1.0 ~ 1.5/1.0 的范围，20 ~ 120℃ 的温度下，并根据需要添加聚氨酯化催化剂和 / 或反应延迟剂而使前述多元醇 (A) 与前述多异氰酸酯 (B) 进行搅拌反应，从而制成异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物。

[0042] 对于前述异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物与前述封端剂 (C) 的反应，优选的是，在所述异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物所具有的异氰酸酯基与前述封端剂 (C) 所具有的羟基的摩尔比率优选为 NCO/OH = 1.1/1.0 ~ 0.8/1.0、更优选为 1.0/1.0 ~ 0.9/1.0 的范围，在 20 ~ 120℃ 的温度下进行搅拌混合，由此进行反应。通过此反应，可获得异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (1)。

[0043] 前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (1) 在 80℃ 的粘度优选为 1000 ~ 6000mPa·s，更优选为 2000 ~ 5000mPa·s，特别优选为 3000 ~ 4500mPa·s。其中，粘度是利用 B 型粘度计测定的值。

[0044] 本发明中的异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (1) 与作为固化剂的胺当量为 50 ~ 350 的三胺 (2) 混合来使用。

[0045] 前述胺当量为 50 ~ 350 的三胺 (2) 是具有 3 个氮原子且具有 3 ~ 6 个活性氢基团的三胺，并且优选具有 80 ~ 250、更优选具有 100 ~ 200 的胺当量的三胺。作为前述三胺 (2)，在使用胺当量不足 50、或超过 350 的三胺的情况下，尤其难以兼顾耐压缩永久变形性和低硬度性。作为前述三胺 (2)，例如可列举出二亚乙基三胺、4-氨基甲基-1,8-辛烷二胺、2,2',2''-三氨基三乙胺、三-1,1,1-氨基乙基乙烷、1,2,3-三氨基丙烷、三-(3-氨基丙基)-胺、N,N,N',N'-四-(2-氨基乙基)-乙二胺、聚氧亚烷基三胺等聚醚系三胺等，它们可单独使用或组合使用 2 种以上。在这些当中，从具备良好的反应性的观点考虑，优选使用不具有芳香环的三胺，从可进一步提高耐压缩永久变形性和低硬度性的观点考虑，特别优选使用聚醚系三胺，特别优选使用聚氧亚烷基三胺。其中，前述三胺 (2) 的胺当量是表示通过 JIS K 7237 中所指定的总胺值试验方法所测定的值，单位为 (g/eq)。

[0046] 另外，作为前述聚氧亚烷基三胺，优选使用具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基骨架的三胺，特别优选使用具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基骨架的三胺。

[0047] 另外，只要为不损害本发明的效果的范围，就可在前述三胺 (2) 中组合使用二胺，但更优选单独使用前述三胺 (2)。

[0048] 此外,在不使用前述三胺(2)作为固化剂的情况下,使用后述的阻燃剂(3)时,无法获得充分的耐压缩永久变形性以及低硬度性。

[0049] 作为前述二胺,例如可使用1,2-二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷或1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基丁烷或1,3-二氨基丁烷或1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、哌嗪、N,N'-双(2-氨基乙基)哌嗪、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基-环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-丁基环己基)甲烷、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷或1,4-二氨基环己烷或1,3-二氨基丙烷、降冰片烯二胺、4,4'-亚甲基-双-2-甲基环己胺等。

[0050] 本发明的异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)与前述三胺(2)的反应比率,即,前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)所具有的异氰酸酯基、与前述三胺(2)所具有的氨基的摩尔比率优选为 $\text{NCO/NH} = 1.35/1.0 \sim 1.0/1.0$ 的范围,更优选为 $1.20/1.0 \sim 1.0/1.0$ 。

[0051] 为了赋予阻燃性,优选本发明的热固性聚氨酯树脂组合物进一步含有阻燃剂(3)。需要说明的是,本发明在使用了阻燃剂的情况下,耐压缩永久变形性、低硬度性会变得有些不良。但本发明即使使用了阻燃剂也可具有充分的耐压缩永久变形性以及低硬度性。

[0052] 对前述阻燃剂(3)没有特别限定,例如可使用:磷酸三(β -氯乙基)酯、磷酸三丁酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三(二溴丙基)酯、氯代磷酸酯、溴代磷酸酯、磷酸二乙基-N,N-双(2-羟乙基)氨基甲酯、二(聚氧亚乙基)羟基甲基磷酸酯等有机磷系化合物、三氯化磷、五氯化磷、磷酸铵、多磷酸铵、有机磷系铝化合物、磷腈化合物等磷化合物等含磷原子化合物;氯化聚苯、氯化聚乙烯、氯化二苯、氯化三苯、五氯化脂肪酸酯、全氯戊环癸烷、氯化萘、四氯苯二甲酸酐等氯化物;四溴双酚A、十溴二苯基氧化物、六溴环十二烷、三溴苯酚、亚乙基双四溴苯二甲酰亚胺、十溴二苯乙烷(Ethylenebis(pentabromophenyl))等溴化合物;三氧化铋、五氯化铋等铋化合物;硼酸锌、硼酸钠、氢氧化铝等无机质化合物等。

[0053] 作为前述阻燃剂(3),在所述当中,从不用担心在燃烧时产生作为有害气体的腐蚀性的卤素气体、剧毒性的二噁英的观点考虑,优选使用不含卤素的无卤阻燃剂;从因渗出而导致的污染的担心小的观点考虑,更优选使用粒状阻燃剂,特别优选使用含磷原子化合物。

[0054] 此外,前述粒状阻燃剂中的粒状是指平均粒径优选为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更优选为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。其中,前述平均粒径是指累积50vol%粒径(中值粒径)。平均粒径、最大粒径是由堀场LA-500动态光散射式粒径分布测定装置测定的体积基准的值。另外,包含2种以上有机次膦酸盐化合物的情况下,是它们总体的平均粒径、最大粒径。

[0055] 作为前述阻燃剂的添加量,从兼顾维持以耐压缩永久变形性为代表的各种物性与阻燃性的观点考虑,相对于前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)与前述三胺(2)的总量100质量份,优选添加 $10 \sim 50$ 质量份,更优选添加 $20 \sim 40$ 质量份。

[0056] 接着,对本发明的热固性聚氨酯树脂组合物进行说明。

[0057] 本发明的热固性聚氨酯树脂组合物含有前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)、和前述三胺(2)、和根据需要的前述阻燃剂(3),必要时还可以含有其它添加剂。

[0058] 作为前述其它添加剂,例如列举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、颜

料、填充剂、抗静电剂、增塑剂、发泡剂等,本发明的热固性聚氨酯树脂组合物可根据所使用的用途来适宜选择。

[0059] 优选的是,本发明所使用的热固性聚氨酯树脂组合物含有前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)、和前述三胺(2)、和根据需要的前述阻燃剂(3),而基本上不含溶剂。

[0060] 接着,对本发明的聚氨酯弹性体成型品的制造方法进行说明。

[0061] 作为本发明的聚氨酯弹性体成型品的制造方法,例如列举出如下方法:混合搅拌前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)、前述三胺(2)、以及根据需要的前述阻燃剂(3),将该混合液注入加温至100~200℃的模具,使其热固化,接着,冷却至100℃以下,从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0062] 在混合搅拌前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)、前述三胺(2)、以及根据需要的前述阻燃剂(3)时,均匀混合双方即可,对混合方法没有特别限定。但是,在该阶段,如果脲反应和/或缩二脲反应进行过度,则粘度会上升,从而无法将树脂稳定地注入模具,因此不优选。特别优选在该阶段中,脲反应和/或缩二脲反应为未反应的状态,但是只要在不因粘度上升而损害制造稳定性的范围,则其一部分可进行脲化和/或缩二脲化。

[0063] 优选的是,在所述混合搅拌时,在60~120℃、优选70~90℃熔融脱泡了的前述异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(1)中,添加加温至10~40℃的前述三胺(2),根据需要,接着添加前述阻燃剂(3),在10~80℃的条件下混合搅拌大致10秒~1分钟左右。

[0064] 另外,在所述混合搅拌时,根据需要也可使用叔胺催化剂、有机金属系催化剂。

[0065] 在将前述混合液注入模具、热固化时,优选在100~180℃、更优选在120~160℃进行加热处理、固化。

[0066] 此外,通过前述方法而获得的聚氨酯弹性体成型品的形状及厚度由其使用的用途来适宜决定。

[0067] 通过前述方法而获得的聚氨酯弹性体成型品是耐压缩永久变形性、低硬度性优异的成型品,另外通过添加阻燃剂,可赋予阻燃性,因此可适用于汽车部件、电子设备部件、OA印刷机部件等各种工业部件的制造。

[0068] 其中,可特别适用于特别需要耐压缩永久变形性、低硬度性的中间转印带、清洁刮板等OA印刷机部件所使用的硬质塑料被覆材料。

[0069] 实施例

[0070] 以下,通过实施例来更具体说明本发明,但是本发明的范围不仅限于这些实施例。

[0071] 另外,在本发明中,只要没有特别说明,那么“份”为“质量份”、“%”为“质量%”。

[0072] 合成例1异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-1)的合成

[0073] 一边剧烈搅拌,一边向500份聚四亚甲基醚二醇(“PTMG-2000”三菱化学公司制造,数均分子量2000)中投入74份2,4-甲苯二异氰酸酯(NCO/OH=1.7),在100℃下反应4小时,从而获得聚氨酯预聚物。

[0074] 将该聚氨酯预聚物冷却至60℃,向其中投入31份作为封端剂的甲乙酮肟,在70℃下搅拌2小时并反应,从而获得异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-1)。所获得的异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-1)在80℃的粘度为3800mPa·s。

[0075] 合成例2异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-2)的合成

[0076] 一边剧烈搅拌,一边向500份液态的聚酯二醇(由3-甲基戊二醇和己二酸获得的

聚酯二醇、分子量 2000) 中投入 74 份 2,4- 甲苯二异氰酸酯 (NCO/OH = 1.7), 在 100℃ 下反应 4 小时, 从而获得聚氨酯预聚物。

[0077] 将该聚氨酯预聚物冷却至 60℃, 向其中投入 31 份作为封端剂的甲乙酮肟, 在 70℃ 下搅拌 2 小时并反应, 从而获得异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-2)。所获得的异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-2) 在 80℃ 的粘度为 4200mPa · s。

[0078] 实施例 1

[0079] 将 100 份由合成例 1 获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-1) 加温至 80℃, 脱泡, 利用浇铸配合机使其与加温至约 30℃ 的 8.1 份聚氧亚丙基三胺 (数均分子量 440) 混合, 注入 140℃ 的模具, 在 140℃ 下进行 1 小时加热处理, 固化。冷却模具之后, 将成型品从模具取出, 从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0080] 实施例 2

[0081] 将 100 份由合成例 2 获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-2) 加温至 80℃, 脱泡, 利用浇铸配合机使其与加温至约 30℃ 的 8.1 份聚氧亚丙基三胺 (数均分子量 440) 混合, 注入 140℃ 的模具, 在 140℃ 下进行 1 小时加热处理, 固化。冷却模具之后, 将成型品从模具取出, 从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0082] 实施例 3

[0083] 将 100 份由合成例 1 获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-1) 加温至 80℃, 脱泡, 利用浇铸配合机使其与加温至约 30℃ 的 4.1 份聚氧亚丙基三胺 (数均分子量 440) 和 3.1 份 4,4'- 亚甲基 - 双 -2- 甲基环己胺的混合物混合, 注入 140℃ 的模具, 在 140℃ 下进行 1 小时加热处理, 固化。冷却模具之后, 将成型品从模具取出, 从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0084] 实施例 4

[0085] 将 100 份由合成例 1 获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-1) 加温至 80℃, 脱泡, 利用浇铸配合机使其与加温至约 30℃ 的 8.1 份聚氧亚丙基三胺 (胺当量 156)、以及 30 份作为阻燃剂的有机次膦酸盐化合物“Exolit(注册商标) OP930”(Clariant(Japan)K. K. 制造, 商品名, 平均粒径 3 ~ 4 μm、最大粒径 10 μm 以上、不足 20 μm) 混合, 注入 140℃ 的模具, 在 140℃ 下进行 1 小时加热处理, 固化。冷却模具之后, 将成型品从模具取出, 从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0086] 实施例 5

[0087] 将 100 份由合成例 2 获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-2) 加温至 80℃, 脱泡, 利用浇铸配合机使其与加温至约 30℃ 的 8.1 份聚氧亚丙基三胺 (胺当量 156)、以及 30 份作为阻燃剂的有机次膦酸盐化合物“Exolit(注册商标) OP935”(Clariant(Japan)K. K. 制造, 商品名, 平均粒径 2 ~ 3 μm、最大粒径不足 10 μm) 混合, 注入 140℃ 的模具, 在 140℃ 下进行 1 小时加热处理, 固化。冷却模具之后, 将成型品从模具取出, 从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0088] 实施例 6

[0089] 将 100 份由合成例 1 获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物 (D-1) 加温至 80℃, 脱泡, 利用浇铸配合机使其与加温至约 30℃ 的 4.1 份聚氧亚丙基三胺 (胺当量 156)、3.1 份 4,4'- 亚甲基 - 双 -2- 甲基环己胺、以及 30 份作为阻燃剂的有机次膦酸盐化合物

“Exolit(注册商标)OP930”(Clariant(Japan)K. K. 制造,商品名,平均粒径 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $10 \mu\text{m}$ 以上、不足 $20 \mu\text{m}$)混合,注入 140°C 的模具,在 140°C 下进行1小时加热处理,固化。冷却模具之后,将成型品从模具取出,从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0090] 实施例 7

[0091] 将100份由合成例2获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-2)加温至 80°C ,脱泡,利用浇铸配合机使其与加温至约 30°C 的8.1份聚氧亚丙基三胺(胺当量156)、以及25份作为阻燃剂的含磷和氮的化合物“ADK STAB(注册商标)FP-2200”(ADEKA CORPORATION 制造,商品名,氮含量:19~23质量%,磷含量:16~20质量%,平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下)混合,注入 140°C 的模具,在 140°C 下进行1小时加热处理,固化。冷却模具之后,将成型品从模具取出,从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0092] 比较例 1

[0093] 将100份由合成例1获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-1)加温至 80°C ,脱泡,利用浇铸配合机使其与加温至约 30°C 的25.5份聚氧亚丙基二胺(数均分子量2000)和3.1份4,4'-亚甲基-双-2-甲基环己胺的混合物混合,注入 140°C 的模具,在 140°C 下进行1小时加热处理,固化。冷却模具之后,将成型品从模具取出,从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0094] 比较例 2

[0095] 将100份由合成例1获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-1)加温至 80°C ,脱泡,利用浇铸配合机使其与加温至约 30°C 的25.5份聚氧亚丙基二胺(胺当量980)和3.1份4,4'-亚甲基-双-2-甲基环己胺以及30份作为阻燃剂的有机次膦酸盐化合物“Exolit(注册商标)OP930”(Clariant(Japan)K. K. 制造,商品名,平均粒径 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $10 \mu\text{m}$ 以上、不足 $20 \mu\text{m}$)的混合物混合,注入 140°C 的模具,在 140°C 下进行1小时加热处理,固化。冷却模具之后,将成型品从模具取出,从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0096] 比较例 3

[0097] 将100份由合成例1获得的、异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物(D-1)加温至 80°C ,脱泡,利用浇铸配合机使其与加温至约 30°C 的53.6份聚氧亚丙基三胺(胺当量1031)、以及25份作为阻燃剂的有机次膦酸盐化合物“Exolit(注册商标)OP935”(Clariant(Japan)K. K. 制造,商品名,平均粒径 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、最大粒径不足 $10 \mu\text{m}$)混合,注入 140°C 的模具,在 140°C 进行1小时加热处理,固化。冷却模具之后,将成型品从模具取出,从而获得聚氨酯弹性体成型品。

[0098] 胺当量的测定方法

[0099] 实施例1~7和比较例1~3中使用的三胺以及二胺的胺当量通过JIS K 7237中指定的总胺值试验方法来测定。即,在冰醋酸中使用N/10高氯酸乙酸溶液分别对实施例1~7和比较例1~3中使用的三胺、二胺进行滴定。

[0100] JIS-A硬度的测定方法

[0101] 将由实施例和比较例获得的聚氨酯弹性体成型品作为试验体,利用JISK 6253中规定的硬度测定法测定JIS-A硬度。

[0102] 其中,将JIS-A硬度为70以下的成型品判断为低硬度性优异。

[0103] 耐压缩永久变形性的评价方法

[0104] 将由实施例和比较例获得的聚氨酯弹性体成型品作为试验体,依照 JISK 7312 来测定压缩永久变形。压缩永久变形为 70℃、压缩率 25%、压缩时间 22 小时后的变形。

[0105] 其中,将压缩永久变形为 50% 以下的成型品判断为耐压缩永久变形性优异。

[0106] 阻燃性的评价方法

[0107] 将由实施例和比较例获得的聚氨酯弹性体成型品作为试验体,依照燃烧试验:UL-94 垂直试验来进行测定。将显示了满足 UL-94 V-2 标准以上的阻燃性的情况判断为阻燃性优异,由“○”表示。

[0108] 表 1

[0109]

表 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物				
TDI/PTMG2000/MEKO	100		100	100
TDI/3MPD-AA/MEKO		100		
胺				
三胺 - 1	8.1	8.1	4.1	
二胺 - 1				25.5
二胺 - 2			3.1	3.1
压缩永久变形 (%)	30	33	35	79
JIS-A 硬度	43	44	59	52

[0110] 表 2

[0111]

表 2	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 2	比较例 3
异氰酸酯基被封端的聚氨酯预聚物						
TDI/PTMG2000/MEKO	100		100		100	100
TDI/3MPD-AA/MEKO		100		100		
胺						
三胺 - 1	8.1	8.1	4.1	8.1		
二胺 - 1					25.5	
二胺 - 2			3.1		3.1	
三胺 - 2						53.6
阻燃剂						
OP930	30		30		30	
OP935		30				25
FP-2200				25		
压缩永久变形 (%)	40	42	47	39	88	60
JIS-A 硬度	54	52	69	50	62	50
阻燃性 (UL-94)	○	○	○	○	○	○

[0112] 此外,对表 1 ~ 2 中的用语进行说明。

[0113] “TDI”:2,4- 甲苯二异氰酸酯

- [0114] “3MPD”:3-甲基戊二醇
- [0115] “AA”:己二酸
- [0116] “MEKO”:甲乙酮肟
- [0117] “三胺-1”:聚氧亚丙基三胺(胺当量 156)
- [0118] “二胺-1”:聚氧亚丙基二胺(胺当量 980)
- [0119] “二胺-2”:4,4'-亚甲基-双-2-甲基环己胺(胺当量 119)
- [0120] “三胺-2”:聚氧亚丙基三胺(胺当量 1031)。