

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成17年6月9日(2005.6.9)

【公開番号】特開2002-212259(P2002-212259A)
 【公開日】平成14年7月31日(2002.7.31)
 【出願番号】特願2001-372770(P2001-372770)
 【国際特許分類第7版】

C 0 8 G 18/65
 C 0 8 J 5/00
 // C 0 8 L 75:04

【F I】

C 0 8 G 18/65 A
 C 0 8 J 5/00 C F F
 C 0 8 L 75:04

【手続補正書】

【提出日】平成16年8月20日(2004.8.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

熱可塑的な加工可能性は、注型を含む従来既知の加工方法で重要な工業的な進歩を示す。しかしながら、ポリウレタン溶融物の高い粘度および制限された流動性が、型を完全に充填させることを妨げるために、複雑な輪郭の大きな成形物の製造、または薄い壁厚の成形物の製造は、今日においても困難である。さらに、押出による加工の特殊な方法は、溶融粘度における極めて小さい許容できる変化しか容認しない。それゆえに、加工温度を上昇させることによって低い粘度の熱可塑性材料を得ることが試みられた。しかしながら、この試みは、物質の燃焼または分解を招き、その結果、ふくれ、収縮、たてすじまたは粘着性として現われる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

溶融粘度(U.S.特許4,071,505、DOS24 18 075)またはゲル含量(U.S.特許3,718,622)を、いわゆる鎖停止剤、例えば一官能アルコールを添加することによって低下させる方法は進歩を示した。これらの方法の欠点は、一方で、再現して規定できる粘度を実際に得ることは不可能である。実際に少量のそのような鎖停止剤は、粘度にかなり影響を与える。しかしながら、使用される原料中の(例えば、異なるポリオール特性バッチが使用されるポリオール中の)反応性不純物の量が一定でないので、上記特許にしたがうと、加工の許容限度を超える異なる粘度が、それぞれの場合に同じ配合物と、一定量の鎖停止剤を用いても、異なるポリマーの転化率の故に、しばしば得られる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

この方法では、連続製造の開始段階で、ポリウレタンエラストマーの溶融物の最大粘度（好ましくは規定温度を有する毛管の前の圧力発生として測定された粘度）を達成するために有機ジイソシアネートの要求される添加量を決定し、次いで添加される量の有機ジイソシアネートを、ポリウレタンエラストマーの連続製造の間に一定の様式で添加し、鎖延長剤に基づいて0.3～6mol%の比較的少量の酸H化合物、好ましくは一官能酸H化合物を添加して、好ましくは同時に（好ましくは鎖延長剤の添加と同時に）添加して、ポリウレタンエラストマーの溶融物の粘度を、予め決定した最大粘度の90%未満の一定値に調節する。開始段階は、供給流の量が決定され、調節される間の連続工程の初期部分を意味する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明による方法において、開始段階で決定される量より2重量%少ないまでの量の有機ジイソシアネートを、特に低い溶融粘度を有する熱可塑的に加工可能なポリウレタンエラストマーを得るために、添加することができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

以下に具体例を挙げる：脂肪族ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-メチル-2,4-および-2,6-シクロヘキサンジイソシアネートならびに対応する異性体混合物、4,4'-、2,4'-および2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートならびに対応する異性体混合物、好ましくは芳香族ジイソシアネート、例えば2,4-トルイレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トルイレンジイソシアネートの混合物、4,4'-、2,4'-および2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、ウレタン変性液状4,4'-および/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニルエタン-(1,2)および1,5-ナフチレンジイソシアネート。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、96重量%を超える4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含量を有するジフェニルメタンジイソシアネート異性体混合物、特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび1,5-ナフチレンジイソシアネートを使用するのが好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

本発明の酸H(H-aciden)化合物(H酸化合物)が、モノアルコールまたはジアルコールであってよい。モノアルコールが好ましい。上記の例として、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、イソオクタノール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ペンチルアルコールが挙げられる。1級アルコール、例えばヘキサノール、オクタノール、ステアリルアルコールが好ましい。しかしながら、1級および2級アミン、例えばブチルアミン、ヘキシルアミン、ステアリルアミン、ジブチルアミンおよびエチレンジアミンも適している。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

T P Uを調製するために、鎖延長成分を、要すれば触媒、助剤および/または添加剤の存在下で、N C O基と、すべてのN C O反応性基、特に低分子量ジオール/トリオールおよびポリオールのO H基の合計の当量比が、0.9:1.0~1.2:1.0、好ましくは0.95:1.0~1.10:1.0である量で、反応させる。ジイソシアネートのN C O基とジオール成分のヒドロキシル基の反応を特に促進させる適した触媒としては、従来技術において既知の通常の3級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N,N'-ジメチル-ピペラジン、2-(ジメチルアミノエトキシ)-エタノール、ジアザビスシクロ-(2,2,2)-オクタン等、特に有機金属化合物、例えば、チタン酸エステル、鉄化合物、錫化合物、具体例としては、錫ジアセテート、錫ジオクテート、錫ジラウレートまたは脂肪族カルボン酸の錫ジアルキル塩、例えばジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレートなどが挙げられる。通常、触媒は、ポリヒドロキシ化合物100部に対して0.0005~0.1部の量で使用される。触媒に加えて、助剤および/または添加剤が、鎖延長成分に組み込まれる。上記の例として、潤滑剤、粘着防止剤、反応抑制剤、加水分解防止剤、光安定剤、熱安定剤、変色防止剤、難燃剤、着色剤、顔料、無機および/または有機充填剤および補強剤が挙げられる。補強剤は、特に繊維補強材料、例えば従来技術に従って調製され、サイズ剤が供給され得る無機繊維であってよい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

T P Uに組み込まれ得る更なる添加成分は、熱可塑性材料、例えばポリカーボネートおよびアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンターポリマー、特にA B Sである。他のエラストマー、例えばゴム、エチレン-ビニルアセテートポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマーおよび他のT P Uが、同様に使用されてもよい。市販の可塑剤、例えばホスフェート、フタレート、アジペート、セバケートも適している。本発明のT P Uは、連続的に製造される。既知のバンド法または押出機法のいずれかが使用されてよい。成分は、同時に、すなわちワンショットで、または連続的に、すなわちプレポリマー法で量り入れら

れる。プレポリマー法の場合、プレポリマーを、バッチ式または連続的に、押出機の第 1 部分に導入してよく、または上流に配置した別個のプレポリマー装置で調製してよい。押出機法は、要すればプレポリマー反応機と組み合わせて、使用することが好ましい。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

本発明によれば、上記の構成成分ポリオール、イソシアネートおよび鎖延長剤の所定の配合物を使用して、しかし、付加的な酸 H 化合物を使用しないで、溶融粘度が最大になるイソシアネートの量は、さまざまな量のイソシアネートを少量の計量工程で変えることによって見い出される。これらの計量工程は、例えば、理論的に計算された NCO/OH 比 0.98、0.99、1.00、1.01、1.02、1.03、1.04 であってよく、当然のことながら、原料中の不純物は考慮されていない。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

TPU の溶融粘度の測定は、さまざまな方法によって行なわれ得る。一方で、不連続的に、溶融試料を取り出すことも可能であり、ここでは、既知の方法で、例えば回転粘度計またはスパイラルフローまたは DIN 53735 に従う MVI 値（溶融体積インデックス）によって測定される。好ましい方法は、反応器（例えば、押出機）の末端に配置される規定温度を有する毛管の前での TPU 反応からの連続的に流れる溶融物の圧力発生の連続的測定である。特定の直径および特定の長さをもつ毛管において、圧力は、所定の溶融物温度で測定される。加熱された毛管の測定温度は、150 ~ 260 の範囲が好ましい。測定された溶融物の圧力は、DIN 53375 に従う溶融粘度 MVI と相関関係がある。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

そのようにして決定された最大粘度の値は、溶融物の組成が同じ場合、上記の 3 つのパラメータに依存する。しかしながら、同じカーブを有する粘度曲線が NCO/OH 比に対して必ず得られるので、そのレベルは重要でない。本発明において、同じ測定温度で同じ毛管を使用することだけが重要である。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

イソシアネートを変えることにより最大溶融粘度を決定した後、好ましくは毛管の前で圧力発生として測定される溶融粘度が、最大粘度の 90% 未満の値に低下するまで、酸 H 化合物（例えば、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ステアリルアルコール）の測定量を、そのイソシアネート量（例えば NCO/OH 比 1.01）で、段階的に上昇さ

せる。通常、酸H化合物の添加量は、鎖延長剤に基づいて0.3～6 mol%である。量は、原料の種類、原料中の不純物（例えば、官能価の相違、分子量の相違、H₂O含量、例えば異なるポリオール質のバッチ）で、変化しうる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

酸H化合物を、他の原料と別個に、または交互に、例えば鎖延長剤の計量時に導入してよい。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

例1～9

約2250の分子量を有するポリ-1,4-ブタンジオールアジペート（ポリオール質バッチA、BまたはCの形態）100重量部および2,2',6,6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド1重量部を、熱交換機中で130 にし、2軸混練機（ZSK120；Werner/Pfleiderer）の第1ハウジングに、ギヤーポンプによって連続的に量り入れた。60 の温度を有するさまざまな量のジフェニルメタンジイソシアネート（MDI-液体）および粉末状ビス-エチレン-ステアリル-アミド0.6重量部を、同じハウジングに量り入れた。60 に加熱したブタンジオール11.0重量部をハウジング7にポンプ輸送した。合計導入量は、約1100kg/時間であった。ハウジング温度は200～260 であった。ZSKの速度は、300rpmに設定した。TPUを、溶融押出物の形態に押し出し、水で冷却し、粒化した。ZSKの末端で、分流する溶融物の側流において、それぞれの溶融物の粘度（単位：パール）を、測定用毛管（長さ：52mm、内径：2mm、温度：210 ）の前で圧力発生により連続的に測定した。最大溶融粘度は、1.015のNCO/OH比で達成された。この検量の後に、さまざまに増した量のn-オクタノールを、固定したNCO/OH比でブタンジオール流に量り入れた。これらの生成物の試験の結果を表1に示す。例1、2および7は、さまざまなポリエステルバッチからの最大溶融粘度（[°]）での比較例である。例2～6および7～9は、各々の場合に同一の原料を使用して行われた。それぞれの場合に、一連の製造工程における溶融粘度の最初の明らかな低下、すなわち90%未満で、吹込フィルムへの加工挙動に関して著しく向上した生成物が得られたことがわかった。このことは、異なる量のオクタノールで異なる原料バッチに基づいた両方の系統で達成された（例4および9）。本発明の方法によって、押出機ですぐに流れ、安定かつ均一なフィルムに加工できる溶融物が得られた。さらに、熱安定性が向上した。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

【表 1】

例	ポリオール質 バッチ	オクタノール(PES 100重量部に対す る重量部)	測定毛管 の圧力発 生(bar)	200℃、10kg でのMVI (cm ³ /分)	測定毛管での圧力 発生からの相対溶 融粘度(%)	熱分 解 (%)	吹込フィルムへの押出挙動		
							溶解／流動挙動の変わる状 態	チューブ安定 性	チューブ均一 性
1*	A	0	147	20	100	54	容易に流れることができな い、非常に変わりやすい	満足	不満足
2*	B	0	140	22	100	14	容易に流れることができな い、非常に変わりやすい	満足	満足
3*	B	0.08	135	30	96	14	容易に流れることができな い、変わりやすい	満足	満足
4	B	0.16	120	54	86	15	容易に流れることができ、 均質	良好	良好
5	B	0.24	96	127	69	12	容易に流れることができ、 均質	良好	良好
6	B	0.32	75	272	54	8	非常に流動性、均質	満足	良好
7*	C	0	143	23	100	20	容易に流れることができな い、非常に変わりやすい	満足	満足
8	C	0.16	129	38	90	17	容易に流れることができな い、変わりやすい	満足	満足
9	C	0.24	122	49	85	16	容易に流れることができ、 均質	良好	良好

ポリオール質バッチA:ポリオール中に0.018重量%の水

ポリオール質バッチB:ポリオール中に0.011重量%の水

ポリオール質バッチC:ポリオール中に0.028重量%の水

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

相対溶融粘度 = 同じ原料の比較例（オクタノールなし）に基づいたオクタノール有りの場合の溶融粘度

熱分解 = 初期値に対する、200 / 15分間、混練機中で熱処理した後の相対溶液粘度（溶媒に対して、0.4% N - メチルピロリドン溶液、ウペローデ粘度計、25℃）

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

本発明は以下の好ましい態様は以下のとおりである：

A．有機ジイソシアネートが、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

B．実質的に直鎖のヒドロキシル末端ポリオールが、ポリエステル、ポリエーテルおよびポリカーボネートからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

C．鎖延長剤が、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールおよび1,4-ジ-（ -ヒドロキシエチル）-ヒドロキノンからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

D．鎖延長剤がさらにトリオール鎖延長剤を含む前項Cに記載の方法。

E．酸H化合物がモノアルコールである請求項1に記載の方法。

F．酸H化合物が1級アミンおよび2級アミンからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

G．計算量より2重量%少ない量までの有機ジイソシアネートを一定速度で添加する請求項1に記載の方法。