(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3983336号
(P3983336)
(45)発行日　平成19年9月26日(2007.9.26)　(24)登録日　平成19年7月13日(2007.7.13)

(51)Int.Cl.		F I	
C08G 18/42	(2006.01)	C08G	18/42
C08G 18/08	(2006.01)	C08G	18/08
C08K 5/527	(2006.01)	C08K	5/527
C08L 75/06	(2006.01)	C08L	75/06
C08G 63/85	(2006.01)	C08G	63/85

請求項の数 6　(全 19 頁)

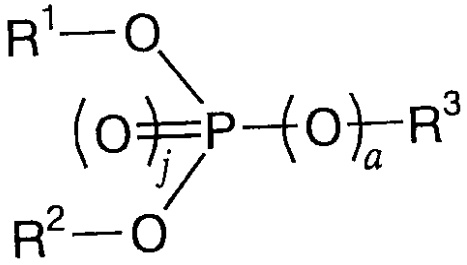
(21)出願番号　特願平9-65020
(22)出願日　平成9年3月18日(1997.3.18)
(65)公開番号　特開平10-259304
(43)公開日　平成10年9月29日(1998.9.29)
審査請求日　平成14年9月20日(2002.9.20)
審判番号　不服2004-5836(P2004-5836/J1)
審判請求日　平成16年3月24日(2004.3.24)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　加藤　充
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　中山　淳
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　中山　公男
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性ポリウレタン組成物およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分から構成された熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、下記の一般式（１）；
【化１】



（１）

（式中、ａおよびｊはそれぞれ１を表し、R^1～R^3はそれぞれ炭化水素基を表す。但し、

R^1～R^3のうち少なくとも１つは脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基である。）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）を、１０００～５０００ｐｐｍ含有する熱可塑性ポリウレタン組成物であって、該熱可塑性ポリウレタン組成物を２４０℃で１２０分間溶融処理した場合における、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率が９０％以上であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン組成物。

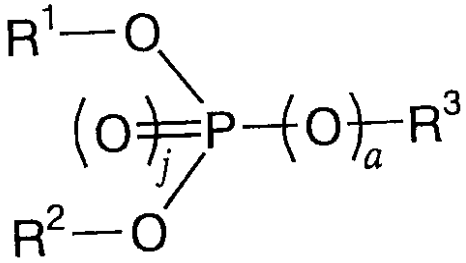
【請求項２】

スズ系ウレタン化触媒（III）を、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して０．１～１５ｐｐｍ（スズ原子換算）含有する請求項１記載の熱可塑性ポリウレタン組成物。

【請求項３】

チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、下記の一般式（１）；

【化４】



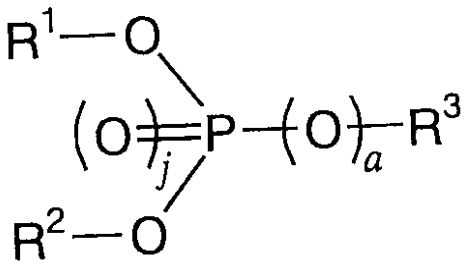
（１）

（式中、ａおよびｊはそれぞれ１を表し、R^1～R^3はそれぞれ炭化水素基を表す。但し、R^1～R^3のうち少なくとも１つは脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基である。）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）を、１０００～５０００ｐｐｍ配合することを特徴とする請求項１記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法。

【請求項４】

チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０００～５０００ｐｐｍの下記の一般式（１）；

【化７】



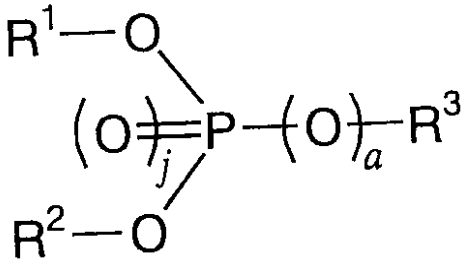
（１）

（式中、ａおよびｊはそれぞれ１を表し、Ｒ[1]～Ｒ[3]はそれぞれ炭化水素基を表す。但し、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち少なくとも１つは脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基である。）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）の存在下に反応させることを特徴とする請求項１記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法。

【請求項５】

チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、０．１～１５ｐｐｍ（スズ原子換算）のスズ系ウレタン化触媒（III）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、下記の一般式（１）；

【化１０】



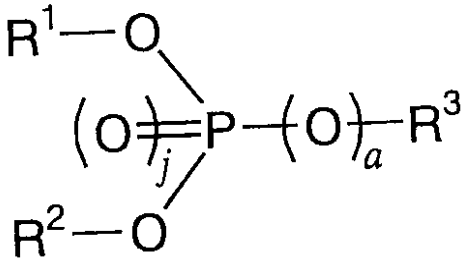
（１）

（式中、ａおよびｊはそれぞれ１を表し、Ｒ[1]～Ｒ[3]はそれぞれ炭化水素基を表す。但し、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち少なくとも１つは脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基である。）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）を、１０００～５０００ｐｐｍ配合することを特徴とする請求項２記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法。

【請求項６】

チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０００～５０００ｐｐｍの下記の一般式（１）；

【化１３】



（１）

（式中、ａおよびｊはそれぞれ１を表し、Ｒ[1]～Ｒ[3]はそれぞれ炭化水素基を表す。但し、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち少なくとも１つは脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基である。）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）および０．１～１５ｐｐｍ（スズ原子換算）のスズ系ウレタン化触媒（III）の存在下に反応させることを特徴

とする請求項２記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、熱可塑性ポリウレタンと特定のリン化合物とからなる熱可塑性ポリウレタン組成物およびその製造方法に関する。本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は溶融成形性に優れるとともに、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などの諸性能に優れた成形品を与える。
【０００２】
【従来の技術】
熱可塑性ポリウレタンの製造に際しては、ソフトセグメントを構成する原料としてポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールなどの各種高分子ポリオールが使用されている。なかでも、ポリエステルポリオールは、得られる熱可塑性ポリウレタンが力学的特性に優れているため、広く使用されている。
【０００３】
ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール（ポリ炭酸エステルポリオール）などのエステル系高分子ポリオールは、通常、ポリカルボン酸もしくはそのエステル、無水物などのエステル形成性誘導体とポリオールとを直接エステル化反応またはエステル交換反応により重縮合反応させるか、あるいはラクトンを開環重合反応させることにより製造される。これらのエステル系高分子ポリオールを与えるエステル化反応の触媒（エステル化触媒）としては、チタン系化合物が高活性であることから広く用いられている。しかしながら、チタン系エステル化触媒を使用して製造されたエステル系高分子ポリオールを、そのチタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させずに用いて製造された熱可塑性ポリウレタンでは、溶融重合中および溶融成形中にハードセグメントとソフトセグメント間でのエステル－ウレタン交換反応が起こり、ポリウレタン分子鎖におけるブロック性が低下（すなわち、部分的にランダム化）するため、このような熱可塑性ポリウレタンから得られる成形品は、耐熱性、耐熱水性および耐加水分解性などの各種性能に劣ったものになる。
【０００４】
このような問題点を改良するため、チタン系エステル化触媒を使用して製造されたエステル系高分子ポリオールに、▲１▼水を加えた後、加熱することによりチタン系エステル化触媒を失活させる方法（ＷＯ９２／１９８００号公報、ＷＯ９４／２５５２９号公報参照）、▲２▼該高分子ポリオールに水を加えて加熱した後、式；$(RO)_nP(O)_m(OH)_{3-n}$
（式中、ｍは０または１、ｎは０、１または２、Ｒは炭化水素基を表す）で示されるリン化合物を添加する方法（特開平５－２３９２０１号公報）が提案されている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記▲１▼による方法ではチタン系エステル化触媒の失活は不完全であり、さらに、一旦失活した触媒活性が、ウレタンを溶融成形する際に回復する傾向がある。例えば、高硬度ポリウレタンや架橋結合を導入したポリウレタンなどのように高温で溶融成形する必要がある場合や、あるいは溶融滞留時間が２０～５０分程度と長くなるような大型の押出成形機を用いて溶融成形する場合には、上記▲１▼の方法で得られた高分子ポリオールを用いて製造された熱可塑性ポリウレタンでは、溶融成形中にハードセグメントとソフトセグメントのランダム化が進行し、得られる成形品は耐熱性に劣ったものとなる。更に、成型時の溶融滞留中に、一旦失活したチタン系エステル化触媒の活性が回復し、加水分解触媒として作用するため、得られる成形品は耐加水分解性にも劣ったものとなる。このため、高い耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性が要求される用途への展開に制限があった。また、活性水素を含有しているリン化合物を添加する上記▲２▼による方法で得られた高分子ポリオールを用いて製造された熱可塑性ポリウレタンは、該リン化合物が酸性

を示すため加水分解が起こりやすくなり、耐加水分解性が劣るという問題点を有している。

【０００６】

本発明の目的は、溶融成形性に優れるとともに、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などの諸性能に優れた成形品を与える熱可塑性ポリウレタン組成物、該熱可塑性ポリウレタン組成物からなる成形品、および該熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

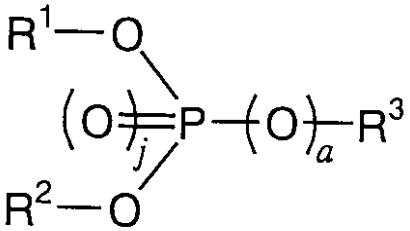
上記の目的を達成するべく本発明者らが検討を重ねた結果、チタン系エステル化触媒を使用して製造されたエステル系高分子ポリオールであって、該チタン系エステル化触媒の活性を低下させたエステル系高分子ポリオールから得られる熱可塑性ポリウレタンに、特定のリン化合物を配合することにより、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などの諸性能に優れた成形品が得られることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成した。

【０００８】

すなわち、本発明は、チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分から構成された熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、下記の一般式（１）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）を、１０００～５０００ｐｐｍ含有する熱可塑性ポリウレタン組成物であって、該熱可塑性ポリウレタン組成物を２４０℃で１２０分間溶融処理した場合における、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率が９０％以上であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン組成物に関する。

【０００９】

【化１６】



（１）

（式中、ａおよびｊはそれぞれ１を表し、R^1～R^3はそれぞれ炭化水素基を表す。但し、R^1～R^3のうち少なくとも１つは脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基である。）

【００１２】

本発明は、チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、上記の一般式（１）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）を、１０００～５０００ｐｐｍ配合することを特徴とする上記の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法に関する。

【００１３】
更に、本発明は、チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０００～５０００ｐｐｍの上記の一般式（１）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）の存在下に反応させることを特徴とする上記の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法に関する。
【００１４】
【発明の実施の形態】
本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）は、エステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分から構成される。
【００１５】
エステル系高分子ポリオール（ａ）とは、エステル結合を分子内に有し、且つ分子鎖末端に水酸基を有する高分子であり、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール（ポリ炭酸エステルポリオール）などを挙げることができる。該エステル系高分子ポリオールの数平均分子量は１０００～８０００であるのが好ましく、１２００～６０００であるのがより好ましい。なお、本明細書でいう高分子ポリオールの数平均分子量は、いずれもＪＩＳ　Ｋ　１５７７に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。
【００１６】
上記ポリエステルポリオールは、例えば、常法に従って、ポリカルボン酸またはそのエステル、無水物などのエステル形成性誘導体とポリオールとを直接エステル化反応もしくはエステル交換反応に付すことにより得られる。
【００１７】
ポリエステルポリオールの製造原料として用いられるポリカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、２－メチルコハク酸、２－メチルアジピン酸、３－メチルアジピン酸、３－メチルペンタン二酸、２－メチルオクタン二酸、３，８－ジメチルデカン二酸、３，７－ジメチルデカン二酸などの炭素数５～１２の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、炭素数が５～１２の脂肪族ジカルボン酸を使用するのが好ましく、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸を使用するのがより好ましい。さらに、前記したようなジカルボン酸と共に、少量の３官能以上のポリカルボン酸を併用することができる。３官能以上のポリカルボン酸としては、トリメリット酸、トリメシン酸などのトリカルボン酸などを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。
【００１８】
ポリエステルポリオールの製造原料として用いられるポリオール成分としては、例えば、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオールなどの炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオールなどの炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを使用するのが好ましい。さらに、前記したようなジオールと共に、少量の３官能以上のポリオールを併用することができる。３官能以上のポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ヘキサントリオール、トリメチロールブタン、トリメチロールペンタン、ペンタエリ

スリトールなどを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、トリメチロールプロパンを用いるのが好ましい。

【００１９】

上記したポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリオールとジアルキルカーボネート、ジアルキレンカーボネート、ジアリールカーボネートなどのカーボネート化合物との反応により得られる。ポリカーボネートポリオールの製造原料であるポリオールとしては、ポリエステルポリオールの製造原料として先に例示したポリオールを用いることができる。また、ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどを、ジアルキレンカーボネートとしてはジエチレンカーボネートなどを、ジアリールカーボネートとしてはジフェニルカーボネートなどを挙げることができる。

【００２０】

上記したポリエステルポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリオール、ポリカルボン酸およびカーボネート化合物を同時に反応させることにより得られる。あるいは、予め上記した方法によりポリエステルポリオールを合成し次いでカーボネート化合物と反応させるか、またはポリカーボネートポリオールを合成し、次いでそれらをポリオールおよびポリカルボン酸と反応させることによって得られる。

【００２１】

エステル系高分子ポリオール（ａ）は、チタン系エステル化触媒を用いて製造されたものである。チタン系エステル化触媒としては、チタン酸、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、チタンキレート化合物などを挙げることができる。より具体的には、テトライソプロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトラ－２－エチルヘキシルチタネート、テトラステアリルチタネートなどのテトラアルコキシチタン化合物；ポリヒドロキシチタンステアレート、ポリイソプロポキシチタンステアレートなどのチタンアシレート化合物；チタンアセチルアセトネート、トリエタノールアミンチタネート、チタンアンモニウムラクテート、チタンエチルラクテート、チタンオクチレングリコレートなどのチタンキレート化合物などを挙げることができる。

【００２２】

チタン系エステル化触媒の使用量は、目的とするエステル系高分子ポリオール（ａ）の製造およびその後の熱可塑性ポリウレタンの製造への使用に適した使用量を適宜選択して採用され、エステル系高分子ポリオール（ａ）を形成するための原料成分の全重量に対して、０．１～５０ｐｐｍの範囲内であり、約１～４０ｐｐｍの範囲内であるのが好ましい。チタン系エステル化触媒の使用量が少なすぎると、エステル系高分子ポリオール（ａ）の生成に極めて長い時間を要するようになり、また得られたエステル系高分子ポリオール（ａ）に着色を生ずることがある。一方、チタン系エステル化触媒の使用量が多すぎると、過剰分の触媒がエステル系高分子ポリオール（ａ）の生成の促進に寄与しないのみならず、むしろエステル系高分子ポリオール（ａ）合成後におけるチタン系エステル化触媒の十分な活性低下を困難にするので好ましくない。

【００２３】

エステル系高分子ポリオール生成物からのチタン系エステル化触媒の除去には、通常、煩雑な工程を伴うので、生成したエステル系高分子ポリオールは、一般にチタン系エステル化触媒を分離することなく、そのままポリウレタンの製造に使用されることが多い。したがって、本発明における「チタン系エステル化触媒を、エステル系高分子ポリオールを形成するための原料成分の全重量に対して０．１～５０ｐｐｍ使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより製造されたものであり、かつその製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール」とは、一般に、反応に使用したチタン系エステル化触媒を分離除去することなくそのまま含有しているエステル系高分子ポリオールをいうが、精製などを行うことによってチタン系エステル化触媒の含有量を低下させたエステル系高分子ポリオールも包含する。

【００２４】
２４０℃で１２０分間溶融処理した場合に、長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率が９０％以上である本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物を得るためには、エステル系高分子ポリオール（ａ）中に含有されているチタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させることが重要である。エステル系高分子ポリオール中に含有されるチタン系エステル化触媒の活性低下処理は、該チタン系エステル化触媒の触媒活性を完全に喪失させるものであってもよく、また所望の程度に低下させるものであってもよい。チタン系エステル化触媒の活性の低下は、チタン系エステル化触媒含有エステル系高分子ポリオールを加熱条件下に水と接触させる方法により行うのが好ましい。この失活処理は、エステル系高分子ポリオールの形成反応にそのまま引き続いて行っても、または前もって製造されたエステル系高分子ポリオールに対して所定の期間を置いて行ってもよい。

【００２５】
水によりチタン系エステル化触媒の活性を低下させる際の水の添加量は、処理に付するエステル系高分子ポリオールの種類、使用したチタン系エステル化触媒の種類、濃度などに応じて適宜選択することができるが、チタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させる観点から、エステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上である。一方、水の添加量の上限は特に制限されず、多量の水を添加した場合であっても、その多量の水は、チタン系エステル化触媒の活性を低下させる作用に悪影響を及ぼすものではない。しかしながら、水の添加量が多すぎると添加した水の除去が煩雑になるので、水の添加量はエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて７重量％以下に止めるのが好ましい。水と接触する際の加熱温度としては、７０～１５０℃の範囲内、特に８０～１３０℃の範囲内が好ましい。加熱温度が７０℃よりも低いと、チタン系エステル化触媒の活性低下が不十分となることがあり、一方、１５０℃よりも高いとエステル系高分子ポリオールの分解を伴うことがある。なお、１００℃以上に加熱する場合は、加圧下で行ってもよく、また水を水蒸気の形態で接触させてもよい。この加熱処理時間は特に限定されないが、通常は１～５時間程度で十分である。水を添加して加熱処理することによりチタン系エステル化触媒の活性を低下させた後は、減圧下での加熱乾燥などの任意の方法により、エステル系高分子ポリオールから水を除去することができる。

【００２６】
エステル系高分子ポリオール（ａ）中に含有されるチタン系エステル化触媒の活性の低下の程度は、例えば、９０℃で測定した、該エステル系高分子ポリオール（ａ）と４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）とのウレタン化反応速度定数により評価することができる。該ウレタン化反応速度定数が０．２０（リットル／モル・分）以下になる程度にチタン系エステル化触媒の活性が低下されているのが好ましく、０．１５（リットル／モル・分）以下になる程度にチタン系エステル化触媒の活性が低下されているのがより好ましい。この程度にチタン系エステル化触媒の活性が低下しているエステル系高分子ポリオール（ａ）を用いることにより、より耐熱性、耐熱水性および耐加水分解性に優れた熱可塑性ポリウレタン組成物が得られる。

【００２７】
有機ジイソシアネート（ｂ）の種類は特に制限されず、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から用いられている有機ジイソシアネートのいずれもが使用できるが、分子量５００以下の芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートのうちの１種または２種以上が好ましく使用される。有機ジイソシアネートの例としては、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートを用いるのが好ましい。また、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの３官能以上のポリイソシアネートを、必要に応じて少量用いることもできる。

【００２８】
鎖伸長剤（ｃ）の種類は特に制限されず、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用できるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に２個以上有する分子量３００以下の低分子化合物を用いるのが好ましい。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－ビス（β－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，４－シクロヘキサンジオール、ビス－（β－ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコールなどのジオール類；ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、炭素数２～１０の脂肪族ジオールを用いるのが好ましく、１，４－ブタンジオールを用いるのがより好ましい。

【００２９】
熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）は、上記のエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させることにより得られる。熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造に当たっては、上記のエステル系高分子ポリオール（ａ）および鎖伸長剤（ｃ）に含まれる活性水素原子の全モル数と、有機ジイソシアネート（ｂ）に含まれるイソシアネート基のモル比〔ｂ／（ａ＋ｃ）〕が、０．９～１．２となるような割合で反応させるのが好ましく、０．９５～１．１となるような割合で反応させるのがより好ましい。エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、上記の範囲で反応させた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を用いることにより、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性などがより優れた熱可塑性ポリウレタン組成物が得られる。

【００３０】
上記のエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を用いて熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を製造するに当たって、ウレタン化反応に対して触媒活性を有するスズ系ウレタン化触媒（III）を使用するのが好ましい。スズ系ウレタン化触媒（III）を使用すると、熱可塑性ポリウレタンの分子量が速やかに増大し、各種物性がより良好な熱可塑性ポリウレタンが得られる。スズ系ウレタン化触媒（III）としては、例えば、オクチル酸スズ、モノメチルスズメルカプト酢酸塩、モノブチルスズトリアセテート、モノブチルスズモノオクチレート、モノブチルスズモノアセテート、モノブチルスズマレイン酸塩、モノブチルスズマレイン酸ベンジルエステル塩、モノオクチルスズマレイン酸塩、モノオクチルスズチオジプロピオン酸塩、モノオクチルスズトリス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、モノフェニルスズトリアセテート、ジメチルスズマレイン酸エステル塩、ジメチルスズビス（エチレングリコールモノチオグリコレート）、ジメチルスズビス（メルカプト酢酸）塩、ジメチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸）塩、ジメチルスズビス（イソオクチルメルカプトアセテート）、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレイン酸塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジブチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸）、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸アルキルエステル）塩、ジブチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸アルコキシブチルエステル）塩、ジブチルスズビスオクチルチオグリコールエステル塩、ジブチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸）塩、ジオクチルスズマレイン酸塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズビス（イソオクチルメルカプトアセテート）、ジオクチルスズビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、ジオクチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸）塩等のアシレート化合物、メルカプトカルボン酸エステル塩などを挙げることができる。これらの中でも、ジブチルスズジアセテート、ジブチルス

ズジラウレートなどのジアルキルスズジアシレート；ジブチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル）塩などのジアルキルスズビスメルカプトカルボン酸エステル塩などが好ましい。これらのスズ系ウレタン化触媒（III）の使用量は、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）〔即ち、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造に用いるエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）、鎖伸長剤（ｃ）などの反応性原料化合物の全重量〕に対して、スズ原子換算で０．１～１５ｐｐｍであることが好ましい。

【００３１】

熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造方法は特に制限されず、上記したエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を使用して、公知のウレタン化反応技術を利用して、プレポリマー法またはワンショット法のいずれで製造してもよい。そのうちでも、実質的に溶剤の不存在下に溶融重合することが好ましく、特に多軸スクリュー型押出機を用いて連続溶融重合することが好ましい。溶融重合温度は特に制限されないが、２００～２８０℃の範囲内が好ましい。

【００３２】

エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）の反応により得られる熱可塑性ポリウレタンの分子中には、高分子量のエステル系高分子ポリオール（ａ）に由来するソフトセグメントと、有機ジイソシアネート（ｂ）に由来するハードセグメントが存在する。ハードセグメントの構成成分は、通常、エステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分のうち、（ｂ）成分と（ｃ）成分である。すなわち、ハードセグメントとは１個の（ｂ）成分と１個の（ｃ）成分とが付加してウレタン結合を形成した形の繰り返し単位の１個以上からなるか、または（ｂ）成分の１個からなる。本発明でいう「長鎖ハードセグメント」とは、上記の繰り返し単位を３個以上含有するハードセグメントを意味するものであり、「長鎖ハードセグメント含有率」は、ハードセグメント断片の全量に対する該長鎖ハードセグメント断片の割合として求められる。熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）中のハードセグメントの分析は、具体的には、後記する実施例の項で詳細に説明する方法によって求めることができる。

【００３３】

熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）は、長鎖ハードセグメント含有率が５４～９０％であるのが好ましく、５６～８８％であるのがより好ましい。長鎖ハードセグメント含有率が５４％未満の熱可塑性ポリウレタンを用いた場合には、得られる熱可塑性ポリウレタン組成物の耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などが低下する傾向がある。また、長鎖ハードセグメント含有率が９０％を超える熱可塑性ポリウレタンを用いた場合には、熱可塑性ポリウレタン組成物の伸度、弾性回復性、溶融成形性などが低下する傾向がある。

【００３４】

熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の対数粘度は、ｎ－ブチルアミンを１重量％含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液に、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を濃度０．５ｇ／ｄｌになるように溶解し、３０℃で測定した時に、０．５ｄｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．７ｄｌ／ｇ以上であることがより好ましい。対数粘度が上記の範囲の熱可塑性ポリウレタンを使用すると、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などがより良好な熱可塑性ポリウレタン組成物が得られるので好ましい。また、ｎ－ブチルアミンを１重量％含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液に溶解させようとした際に、全く溶解しないか、あるいは一部だけが溶解するような高い重合度を有するような熱可塑性ポリウレタンを使用すると、さらに耐熱性に優れた熱可塑性ポリウレタン組成物が得られるのでより好ましい。

【００３５】

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、前記の一般式（１）で示されるリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（II）を、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して１００～５０００ｐｐｍ含有している。リン化合物の含有量が５ｐｐｍ未満の場合には、エステル系高分子ポリオール（ａ）に含有されるチタン系エステル化触媒の活性失活が不完

全となり、得られる熱可塑性ポリウレタン組成物の耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性が低下する。なお、リン化合物の含有量が非常に多い場合には、得られる熱可塑性ポリウレタン組成物の耐加水分解性が低下したり、リン化合物のブリードアウトが起こりやすくなる傾向があり、またコスト的にも高価になるので、５０００ｐｐｍ以下である。

【００３６】

前記の一般式（１）において、R^1～R^3が表す炭化水素基としては、炭素数１～３０の炭化水素基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、イソデシル基、オクタデシル基などの脂肪族炭化水素基；シクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基；フェニル基、ノニルフェニル基、クレジル基、２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル基、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基または水酸基などの置換基を芳香環に有していてもよい。

【００３７】

前記の一般式（１）で示されるリン化合物としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリス（デシル）ホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリス（オクタデシル）ホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのリン酸トリエステルが挙げられ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。上記のリン化合物の中でも、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェートが特に好ましい。

【００３８】

リン化合物（II）の添加時期は特に制限されず、例えば、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造後に添加してもよいし、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造中に添加してもよいし、あるいは予め熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造原料であるエステル系高分子ポリオール（ａ）に添加していてもよい。

【００３９】

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法としては、例えば、

▲１▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、リン化合物（II）の存在下に反応させる方法；

▲２▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、リン化合物（II）およびスズ系ウレタン化触媒（III）の存在下に反応させる方法；

▲３▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に、リン化合物（II）を配合する方法；

▲４▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）をスズ系ウレタン化触媒（III）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に、リン化合物（II）を配合する方法；

などを挙げることができるが、これらのなかでも生産性が優れている点から、上記▲２▼、▲４▼の製造方法が好ましい。

【００４０】

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、必要に応じて、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、防カビ剤、難燃剤、着色剤、滑剤などの添加剤を含んでいてもよい。

【００４１】

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、２４０℃で１２０分間溶融処理した場合における、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率〔溶融処理前の熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有量に対する、溶融処

理後の熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有量の割合〕が９０％以上である。溶融処理した場合の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率は、エステル系高分子ポリオール（ａ）の製造に用いられたチタン系エステル化触媒の活性低下の程度によって左右される。すなわち、チタン系エステル化触媒の失活が不完全であると、溶融状態において、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を構成するハードセグメントとソフトセグメントのランダム化が生じ、長鎖ハードセグメント含有率が減少するとともに、一旦失活したチタン系エステル化触媒の活性が回復し、加水分解活性が増大するため、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などの諸性能が低下してしまう。本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、特定のリン化合物（II）を特定量含有しているため、チタン系エステル化触媒の活性がほぼ完全に失活されているのみならず、成形時の溶融状態におけるチタン系エステル化触媒の活性回復も阻止される。したがって、本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、成形時の溶融時間が長時間になっても、長鎖ハードセグメントの含有率がほとんど低下しないので、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）が本来有している耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などの諸性能を損なうことなく、非常に安定に溶融成形することが可能である。

【００４２】

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、熱溶融成形、加熱加工が可能であり、押出成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形、注型などの任意の成形方法によって、種々の成形品を円滑に成形することができる。特に、溶融状態で滞留時間が長くなる押出成形用途に有用である。

【００４３】

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、自動車部品、機械部品、靴底、時計バンド、パッキン材、フィルム、シート、ベルト、ホース、チューブなどの広範囲な各種用途の素材などとして有用である。

【００４４】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、ウレタン化反応速度定数（ｋ）、長鎖ハードセグメント含有率、長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率、対数粘度、耐熱性、耐加水分解性は以下の方法により測定または評価した。

【００４５】

〔ウレタン化反応速度定数（ｋ）〕

反応容器に、エステル系高分子ポリオールと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとを３：１のモル比で仕込み、撹拌しながら温度を９０℃に保ち、一定時間毎に反応物の一部をサンプリングした。これに、０．０１Ｎジ－ｎ－ブチルアミンのジメチルホルムアミド溶液の一定量を加えて溶解した後、０．０１Ｎ塩酸のメタノール溶液でブロムフェノールブルーを指示薬として中和滴定を行うことによって、各サンプリング時間毎のイソシアネート基の残存量を求めて、この残存量から各サンプリング時間毎のウレタン結合［－ＮＨＣＯＯ－］の濃度を算出した。ウレタン化反応速度は、水酸基とイソシアネート基の各々の濃度の一次に比例するところから、上記で求めたウレタン結合［－ＮＨＣＯＯ－］の濃度を下記の式に代入して、ウレタン化反応速度定数（ｋ）（リットル／モル・分）を算出した。

【００４６】

｛１／（ａ－ｂ）｝ｌｎ｛ｂ（ａ－ｘ）／ａ（ｂ－ｘ）｝＝ｋｔ

〔式中、ｋは反応速度定数（リットル／モル・分）、ｔは反応時間（サンプリング時間）（分）、ａは水酸基［－ＯＨ］の初濃度（モル／リットル）、ｂはイソシアネート基［－ＮＣＯ］の初濃度（モル／リットル）、ｘはｔにおけるウレタン結合［－ＮＨＣＯＯ－］の濃度（モル／リットル）を表す。〕

【００４７】

〔長鎖ハードセグメント含有率〕

熱可塑性ポリウレタン組成物またはその溶融成形物（厚さ１００μｍのフィルム）から採

取した試料２ｇを、ｎ－ヘキサン中で１０分間超音波洗浄し、乾燥した後、１．５ｇを精秤し、これにテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）５ｍｌを加え、試料を膨潤させた。１０分後、０．０１Ｎの水酸化カリウムのメタノール溶液２５ｍｌを加え、５０℃で２日間撹拌することにより、ポリウレタンを分解（エステル系高分子ポリオールのエステル結合を切断）した。分解後、５０℃で１時間溶媒を蒸発除去し、残留物を１０００ｍｌの水に入れた後、濾紙でろ過し、析出したハードセグメント由来の化合物を十分に乾燥した後、０．０２０ｇを秤取し、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）２．０ｍｌおよびＴＨＦ６．０ｍｌを加えて溶解し、以下の装置および条件でＧＰＣ（ゲルパーミエイションクロマトグラフィー）分析を行った。

島津製高速液体クロマトグラフ　ＬＣ－９Ａ
島津製カラムオーブン　ＣＴＯ－６Ａ（４０℃）
島津製高速液体クロマトグラフ用示差屈折計検出器　ＲＩＤ－６Ａ
島津製クロマトパック　Ｃ－Ｒ４Ａ
カラム：昭和電工製　Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０２
Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０２．５

試料２０μｌを注入し、溶媒（ＴＨＦ）の流量を１．０ｍｌ／分とした。測定後の解析には、溶出曲線とベースライン間の面積を求め、分離が完全でないピークについては垂直分割して処理した。また、鎖伸長剤または有機ジイソシアネートとして２種類以上の化合物を混合して用いた熱可塑性ポリウレタンでは、各ピークにショルダー部を生じる場合があるが、通常、ピークの分割処理には支障はない。このようにして有機ジイソシアネート成分と鎖伸長剤成分とからなる繰り返し単位が３個以上のハードセグメントを長鎖ハードセグメントと定義し、全ハードセグメントに対する長鎖ハードセグメントのＧＰＣ面積分率を長鎖ハードセグメント含有率とした。

【００４８】

〔長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率〕

熱可塑性ポリウレタン組成物２ｇを、９０℃で２４時間真空脱水後、島津製の高架式フローテスターを用いて、窒素雰囲気下に、２４０℃で１２０分間、溶融状態で滞留し、滞留前後の熱可塑性ポリウレタンについて、それぞれ前記と同様の方法で長鎖ハードセグメント含有率を求めた。滞留前の熱可塑性ポリウレタンの長鎖ハードセグメント含有率に対する滞留後の熱可塑性ポリウレタンの長鎖ハードセグメント含有率の割合を、長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率とした。

【００４９】

〔対数粘度〕

熱可塑性ポリウレタン組成物またはその溶融成形物（厚さ１００μｍのフィルム）から採取した試料を、ｎ－ブチルアミンを１重量％含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液に、熱可塑性ポリウレタンの濃度が０．５ｇ／ｄｌになるように溶解し、２０℃で２４時間放置した後に、ウベローデ型粘度計を用いて、その溶液の３０℃における流下時間を測定し、下式により対数粘度を測定した。

【００５０】

対数粘度＝｛ｌｎ（ｔ／t_0）｝／ｃ

〔式中、ｔは熱可塑性ポリウレタン溶液の流下時間（秒）を、t_0は溶媒の流下時間（秒）を、ｃは熱可塑性ポリウレタン溶液の濃度（ｇ／ｄｌ）を表す。〕

【００５１】

〔耐熱性〕

レオロジ社製ＤＶＥ－Ｖ４レオスペクトラーを用いて、熱可塑性ポリウレタン組成物の溶融成形物（厚さ１００μｍのフィルム）から採取した試験片の動的粘弾性を、自動静荷重、周波数１１Ｈｚ、変位振幅１０μ、昇温温度３℃／分の条件で測定し、流動開始温度を耐熱性の指標とした。

【００５２】

〔耐加水分解性〕
熱可塑性ポリウレタン組成物の溶融成形物（厚さ１００μｍのフィルム）から作製したダンベル状試験片を、７０℃、９５％ＲＨの相対湿度下に６週間放置し、放置前後での破断強度をＪＩＳ　Ｋ　７３１１に従って測定し、放置前の破断強度に対する放置後の破断強度の保持率を求め、耐加水分解性の指標とした。
【００５３】
以下、参考例、実施例および比較例で用いた化合物に関する略号を下記の表１に示す。
【００５４】
【表１】

略　号：	化　合　物　名
BD	：1,4-ブタンジオール
MDI	：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
PMPA	：3-メチル-1,5-ペンタンジオール単位およびアジピン酸単位からなるポリエステルジオール
PMTPA	：3-メチル-1,5-ペンタンジオール単位、トリメチロールプロパン単位およびアジピン酸単位からなるポリエステルポリオール
DBA	：ジブチルスズジアセテート
〔リン化合物〕	
A	：ビス(オクタデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト（旭電化工業(株)「PEP-8」）
B	：ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト（旭電化工業(株)「PEP-24G」）
C	：トリス(デシル)ホスファイト（旭電化工業(株)「3010」）
D	：テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスホナイト（チバガイギー(株)社製「IRGAFOS P-EPQFF」）
E	：トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート
F	：フェニルホスホン酸ジエチル
G	：亜リン酸
H	：トリフェニルホスフィン

【００５５】
《参考例１》〔ポリエステルジオール（ＰＭＰＡ－Ａ）の製造〕
３－メチル－１，５－ペンタンジオール３０００ｇおよびアジピン酸３１９９ｇを反応器に仕込み、常圧下、２００℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が２０以下になった時点で、チタン系エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート１２０ｍｇ（生成物に対して２０ｐｐｍ）を添加し、２００ｍｍＨｇから１００ｍｍＨｇまで徐々に減圧しながら反応を続けて重縮合させた。反応物の酸価が１．０以下になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて重縮合を完結させた。その結果、数平均分子量２０００のポリエステルジオール（以下、ＰＭＰＡ－Ａと称する）を５４６０ｇ得た。このＰＭＰＡ－Ａのウレタン化反応速度定数（ｋ）は５．０（リット

ル／モル・分）であった。
【００５６】
《参考例２》〔チタン系エステル化触媒の水による失活〕
参考例１で得られたＰＭＰＡ－Ａ１０００ｇを１００℃に加熱し、これに水２０ｇ（２重量％）を加えて攪拌しながら２時間加熱を継続することにより、チタン系エステル系触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。この処理で得られたポリエステルジオール（以下、ＰＭＰＡ－Ｂと称する）のウレタン化反応速度定数（ｋ）は０．１０（リットル／モル・分）であった。
【００５７】
《参考例３》〔ポリエステルポリオール（ＰＭＴＰＡ）の製造〕
３－メチル－１，５－ペンタンジオール３０００ｇとアジピン酸３２６０ｇおよびトリメチロールプロパン１８．２ｇを反応器に仕込み、常圧下、２００℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が２０以下になった時点で、チタン系エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート１２０ｍｇ（生成物に対して２０ｐｐｍ）を添加し、２００ｍｍＨｇから１００ｍｍＨｇまで徐々に減圧しながら反応を続けて重縮合させた。反応物の酸価が１．０以下になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて重縮合を完結させた。その結果、数平均分子量２０００、１分子当たりの水酸基の数が２．０５個のポリエステルポリオールを５５２０ｇ得た。さらにこのポリエステルポリオール１０００ｇを１００℃に加熱し、これに水２０ｇ（２重量％）を加えて攪拌しながら２時間加熱を継続することによりチタン系エステル化触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。この処理で得られたポリエステルポリオール（以下、ＰＭＴＰＡと称する）のウレタン化反応速度定数（ｋ）は０．１１（リットル／モル・分）であった。
【００５８】
《参考例４》
参考例２で得られたＰＭＰＡ－Ｂにリン化合物Ａを１７８０ｐｐｍ加えて攪拌しながら１時間加熱した。このリン化合物Ａを添加し８０℃に加熱したＰＭＰＡ－Ｂ、８０℃に加熱した１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアナートを、モル比が１：３．８２：４．８７の割合となるように、直径（φ）＝３０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝３６の同軸方向に回転する二軸押出機に定量ポンプで連続的に供給し、押出機のシリンダー温度を２６０℃に保って連続溶融重合反応を行うことによりポリウレタンを生成させた後、ダイからストランド状に水中に押し出し、切断してポリウレタンペレットを製造した。このポリウレタンペレットを８０℃で１０時間、低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で乾燥した後、対数粘度、長鎖ハードセグメント含有率、その溶融加熱保持率を評価した。また、得られたポリウレタンペレットを２４０℃でフィルム成形して厚さ１００μｍのポリウレタンフィルムを製造し、８０℃で２４時間熟成させた後、対数粘度、長鎖ハードセグメント含有率、耐熱性、耐加水分解性を評価した。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００５９】
《実施例１および参考例５～１０》
下記の表２に示す種類と量のリン化合物を用いる以外は参考例４と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６０】
《参考例１１》
参考例２で得られたＰＭＰＡ－Ｂにジブチルスズジアセテートを５ｐｐｍ、リン化合物Ａを１７８０ｐｐｍ加えて攪拌しながら１時間加熱した。このジブチルスズジアセテートおよびリン化合物Ａを添加したＰＭＰＡ－Ｂを用いる以外は参考例４と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６１】

《参考例１２》
直径（φ）＝３０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝３６の同軸方向に回転する二軸押出機に、８０℃に加熱した参考例２で得られたＰＭＰＡ－Ｂ、８０℃に加熱した１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアナートを、モル比が１：３．８２：４．８７の割合となるように定量ポンプで連続的に供給し、押出機のシリンダー温度を２６０℃に保って連続溶融重合反応を行うことによりポリウレタンを生成させながら、リン化合物Ｂをその含有量が１０００ｐｐｍとなるように、粉体フィーダーから連続的に供給することにより、ポリウレタンにリン化合物Ｂを配合した。これをダイからストランド状に水中に押し出し、切断してポリウレタンペレットを製造した。このポリウレタンペレットを８０℃で１０時間、低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で乾燥した後、対数粘度、長鎖ハードセグメント含有率、その溶融加熱保持率を評価した。また、得られたポリウレタンペレットを２４０℃でフィルム成形して厚さ１００μｍのポリウレタンフィルムを製造し、８０℃で２４時間熟成させた後、対数粘度、長鎖ハードセグメント含有率、耐熱性、耐加水分解性を評価した。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６２】
《参考例１３》
参考例３で得られたＰＭＴＰＡ、１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートを、モル比が１：３．００：４．０４となる割合で用いる以外は、参考例４と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６３】
《比較例１》
リン化合物を用いない以外は、実施例１と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６４】
《参考例１４》
参考例１で得られたＰＭＰＡ－Ａを用いる以外は参考例４と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６５】
《比較例２》
参考例２で得られたＰＭＰＡ－Ｂにジブチルスズジアセテートを５ｐｐｍ加えて撹拌しながら１時間加熱した。このジブチルスズジアセテートを添加したＰＭＰＡ－Ｂを用いる以外は、比較例１と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６６】
《比較例３、４》表２に示す種類と量のリン化合物を用いる以外は参考例４と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６７】
《比較例５》
参考例３で得られたＰＭＴＰＡ、１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートを、モル比が１：３．００：４．０４となる割合で用いる以外は比較例１と同様にしてポリウレタンペレットを製造した。このペレットおよびそれからのフィルムを用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６８】
【表２】

例	ポリウレタン			ポリウレタンペレット					
	高分子ポリオール種類	高分子：MDI：BD ポリオール (モル比)	リン化合物 種類	リン化合物 含有量 (ppm)	スズ系ウレタン化触媒(DBA)含有量(ppm*)	長鎖ハードセグメント含有率(%)	溶融加熱保持率(%)	対数粘度(dl/g)
参考例4	PMPA-B	1：4.87：3.82	A	1000	—	80	98	1.33
参考例5	PMPA-B	1：4.87：3.82	A	3000	—	80	99	1.32
参考例6	PMPA-B	1：4.87：3.82	A	100	—	80	95	1.37
参考例7	PMPA-B	1：4.87：3.82	B	1000	—	80	99	1.33
参考例8	PMPA-B	1：4.87：3.82	C	1000	—	80	95	1.36
参考例9	PMPA-B	1：4.87：3.82	D	1000	—	80	96	1.35
実施例1	PMPA-B	1：4.87：3.82	E	1000	—	80	96	1.34
参考例10	PMPA-B	1：4.87：3.82	F	1000	—	80	98	1.33
参考例11	PMPA-B	1：4.87：3.82	A	1000	0.95	80	97	1.40
参考例12	PMPA-B	1：4.87：3.82	B	1000	—	80	97	1.35
参考例13	PMTPA	1：4.04：3.00	A	1000	—	72	96	不溶
比較例1	PMPA-B	1：4.87：3.82	—	—	—	80	85	1.38
参考例14	PMPA-A	1：4.87：3.82	A	1000	—	70	36	1.45
比較例2	PMPA-B	1：4.87：3.82	—	—	0.95	79	80	1.46
比較例3	PMPA-B	1：4.87：3.82	G	1	—	80	92	1.34
比較例4	PMPA-B	1：4.87：3.82	H	1000	—	80	86	1.35
比較例5	PMTPA	1：4.04：3.00	—	—	—	72	80	不溶

＊：スズ原子換算値

【００６９】
【表３】

例	ポリウレタンフィルム			
	長鎖ハードセグメント含有率(%)	対数粘度(dl/g)	耐熱性(℃)	耐加水分解性(%)
参考例4	79	1.29	195	71
参考例5	79	1.27	195	72
参考例6	77	1.28	192	67
参考例7	80	1.28	194	72
参考例8	79	1.28	192	69
参考例9	79	1.29	193	70
実施例1	78	1.25	191	67
参考例10	80	1.26	193	70
参考例11	77	1.38	193	68
参考例12	79	1.29	194	70
参考例13	78	不溶	199	70
比較例1	75	1.31	186	60
参考例14	55	1.42	167	37
比較例2	72	1.36	186	55
比較例3	77	1.30	188	56
比較例4	77	1.29	188	59
比較例5	63	不溶	188	59

【００７０】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は溶融成形性に優れるとともに、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などの諸性能に優れた成形品を与える。

フロントページの続き

合議体
審判長　一色　由美子
審判官　渡辺　陽子
審判官　宮坂　初男

(56)参考文献　特開平０６－１３６６１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１２３００８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２０２１５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－３１８４０（ＪＰ，Ａ）
特公昭４５－３３４３８（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G18/00-18/87
C08L75/04-75/16