

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4838435号
(P4838435)

(45) 発行日 平成23年12月14日 (2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日 (2011.10.7)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/79 (2006.01)

C O 8 G 18/79

Z

C O 8 L 75/04 (2006.01)

C O 8 L 75/04

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-96230 (P2001-96230)
 (22) 出願日 平成13年3月29日 (2001.3.29)
 (65) 公開番号 特開2001-278944 (P2001-278944A)
 (43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)
 審査請求日 平成19年12月11日 (2007.12.11)
 (31) 優先権主張番号 10015658.4
 (32) 優先日 平成12年3月29日 (2000.3.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 501074227
 ライン ヘミー ライナウ ゲゼルシャフ
 ト ミット ベシュレンクテル ハフツン
 グ
 ドイツ連邦共和国 マンハイム デュッセ
 ルドルファー シュトラーセ 23-27
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカルボジイミドベースのブロックコポリマー及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル 1, 3 - ジイソシアネート、2, 4, 6 - トリエチルフェニル 1, 3 - ジイソシアネート、2, 4, 6 - トリメチルフェニル 1, 3 - ジイソシアネート、2, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン又は 1, 3 - ビス (1 - メチル - 1 - イソシアナトエチル) ベンゼンを個々に又はその混合物をベースとしたポリカルボジイミドの群から選択される成分 A を、

エチレングリコール、プロピレングリコール及びテトラメチレングリコール及びその混合物をベースとしたポリ (エーテルジオール)、

アジピン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール及び / 又はテトラメチレングリコールをベースとしたポリ (エステルジオール)、

エチレングリコール及びリン酸をベースとしたポリ (エステルジオール)、

ポリオレフィンから誘導されたジオール、

アミンでポリエーテルを停止させることにより製造されるポリ (エーテルアミン) 及び / 又は

チオコールの群から選択される成分 B と共重合することにより製造されたポリカルボジイミドベースのブロックコポリマー。

【請求項 2】

10

20

ブロックコポリマーが、成分 A 及び B を 30 ~ 200 で触媒の存在で共重合することにより製造される、請求項 1 記載のポリカルボジイミドベースのブロックコポリマー。

【請求項 3】

成分 A と成分 B とのモル比は 0.7 ~ 1.3 : 1 の範囲内にある、請求項 1 記載のポリカルボジイミドベースのブロックコポリマー。

【請求項 4】

成分 A が 1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナトエチル)ベンゼンをベースとしたポリカルボジイミドであり、かつ成分 B がエチレングリコール、プロピレングリコール及びテトラメチレングリコール及びその混合物をベースとしたポリ(エーテルジオール)からなる群から選択される、請求項 1 記載のポリカルボジイミドベースのブロックコポリマー。

10

【請求項 5】

エステル基含有ポリマーにおける加水分解安定剤としての、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規ポリカルボジイミドベースのブロックコポリマー、その製造法並びにエステル基含有のポリマーにおける加水分解安定剤としてのその使用に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

有機カルボジイミドは公知である。その化学及びその製造は、例えば、Chemical Reviews, vol. 81(1981), 第589 ~ 639頁及びAngewandte Chemie 74 (1962), 第801 ~ 806頁に記載されている。

【0003】

モノカルボジイミド及びオリゴマーポリカルボジイミドは、例えば、塩基触媒のモノイソシアネート又はポリイソシアネートに及ぼす作用下に製造されることができる。塩基触媒として適しているのは、例えば、英国特許第 1083410 号明細書によるヘテロ環のリン含有化合物及びドイツ連邦共和国特許出願公告第 1130594 号明細書に挙げられたホスホレン(phospholene)及びホスホリジン(phospholidine)並びにその酸化物及び硫化物である。

30

【0004】

更に、末端ウレタン基を有するポリカルボジイミドは、例えば米国特許第 2941983 号及びドイツ連邦共和国特許出願公告第 2248751 号明細書に記載されている。製品は、例えば立体障害性イソシアネート基を有するジイソシアネートのカルボジイミド化及び引き続き末端 NCO 基とアルコールとの部分的な又は完全なウレタン化によって製造されることができる。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2248751 号明細書に記載されているように、異なる反応性を有するイソシアネート基を含有する芳香族ジイソシアネートが使用される場合には、アルコールを有するより高い反応性を有するイソシアネート基は、部分的に又は完全に相応するウレタン基に変換されることができ、かつ残留するイソシアネート基は二酸化炭素の脱離を伴い反応してカルボジイミド基を形成することができる。

40

【0005】

カルボジイミド及びポリカルボジイミドは、好ましくは安定剤として、ポリエステルベースのプラスチックの加水開裂を防止するために使用される。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 1494009 号明細書によれば、芳香族及び/又は脂環式のモノカルボジイミドは、特に 2 及び 2' 位で置換されている、例えば 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がこのために適している。500 を上回る分子量及び 3 個を上回るカルボジイミド基の含量を有するポリカルボジイミドは、ドイツ連邦共和国特許出願公告第 1285747 号明細書において、エステル基含有のプラスチック中の熱及び水分

50

の影響に対抗するための安定剤として記載されている。

【 0 0 0 6 】

湿熱、水及び水蒸気に関してエステル基含有のプラスチックの実質的な安定性は、安定剤として前記の（ポリ）カルボジイミドを添加することにより達成されることができるとしても、生成物も欠点を有する。テトラアルキル置換されたモノカルボジイミド、例えば、好ましくは工業的に使用される 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の欠点は、その比較的高い蒸気圧及び低分子量の結果としての重付加生成物、例えば熱可塑性ポリウレタン（TPU）又は重縮合生成物、例えばポリテレフタレートから移行する傾向である。この欠如を排除するために、欧州特許出願公開第 0 4 6 0 4 8 1 号明細書によれば、末端イソシアネート基を有する置換モノカルボジイミド又はオリゴマ
10
ー置換ポリカルボジイミドが使用され、これらは置換ジイソシアネートから製造されかつ、熱い、例えば通常の加工条件下又は室温の場合にも、カルボジイミドに由来する有毒な揮発性物質を事実上放出しない。この種類のポリカルボジイミドは、より高い融点を有するか又は溶解し得ず、かつポリウレタン及び／又はそれらの親物質中に、装置及び時間に関してかなりの費用を伴ってのみ導入されることができるとも、エス
20
テル基含有のプラスチック中のポリカルボジイミドの分布は、従ってしばしば不十分に均質なので、安定剤作用は期待に添わない。

【 0 0 0 7 】

より簡単に溶解するポリカルボジイミド誘導体は、末端イソシアネート基の一部をウレタン基に変換することにより、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第 2 2 4 8 7 5 1 号又は米国特許第 2 9 4 1 9 8 3 号明細書に従って得ることができる。
20

【 0 0 0 8 】

モノカルボジイミド及び短鎖の類縁物の統計的発生のために、これらの化合物にも、低い蒸気圧を有し、かつプラスチック中で移行する高い傾向を有し、かつより高い加工温度でガス発生傾向がある分解生成物を形成する傾向がある。

【 0 0 0 9 】

水素橋結合を形成するのが不可能であるポリマー、例えばポリエステル及びポリカーボネートにおいて、末端でマスクしたウレタン基は、その有効性を制限する不相溶性作用をまねく。
30

【 0 0 1 0 】

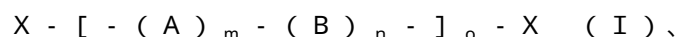
【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、前記の欠点を完全に又は少なくとも部分的に排除し、かつエステル基含有のポリマーにおいて、低供与量で高効率を有し、無毒で、高い耐熱性を有し、熱にさらした場合に有毒な分解生成物を放出せず、かつポリマーマトリックスと良好な相溶性を有し、かつ従って、エステル基含有のポリマーからエフロレンスしない加水分解防止剤を提供することにあった。

【 0 0 1 1 】

【 課題を解決するための手段 】

意外なことに、この課題は、式（I）



{ 式中、X は同じか又は異なり、かつ - NHCO - R、- NHCONH - R、- NHCOO - R、- NHCOS - R、- COO - R、- O - R、- NR₂、- S - R、- OH、- S - H、- NH₂、- NHR 及び - NCO を含む基から選択され、しかし好ましくは - NHCONH - R、NHCOO - R、- OH を表し、かつここで基 R は炭素原子 1 ~ 30 個、好ましくは 2 ~ 18 個を有するアルキル、シクロアルキル、アラルキル又はアリール基を表し、
40

m、n は互いに独立して 1 ~ 1000、好ましくは 5 ~ 200 の整数であり、

o は 1 ~ 500 であり、好ましくは 3 ~ 100 の整数であり、

A は式（II）



10

20

30

40

50

〔式中、Yはオルト-又はビスオルト-置換された芳香族化合物、カルボジイミド基に結合した炭素原子が $C_1 \sim C_{14}$ -アルキル基により置換されているアラルキレン及びカルボジイミド基に結合した炭素原子が $C_1 \sim C_{14}$ -アルキル基によって置換されているシクロアルキレンを含む群から選択されている〕で示されるカルボジイミド又はポリカルボジイミドを含む群から選択されており、かつ

Bは(ポリ)ジオール、(ポリ)ジアミン、(ポリ)ジメルカプタン、(ポリ)アミノアルコール、(ポリ)アミノメルカプタン及び(ポリ)メルカプトアルコールを含む群から選択されている}で示されるポリカルボジイミドベースのブロックコポリマーを用いることによって達成された。

【0012】

更に、本発明は、本発明によるブロックコポリマーを製造する方法及び安定剤としての、エステル基含有のポリマーの加水分解による劣化を防止するための本発明によるブロックコポリマーの使用を提供する。

【0013】

式(I)の本発明によるブロックコポリマー中に配合されたポリカルボジイミド(成分A、式II)を製造するために、出発化合物としてジイソシアネートは、高められた温度、例えば $40 \sim 200$ の温度で触媒の存在で、二酸化炭素の放出下に縮合されることができる。適した方法は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第1130594号明細書に記載されている。強塩基又はリン化合物は、例えば、触媒として満足するものであることが判明している。ホスホレンオキシド、ホスホリジン及びホスホリンオキシドが好ましくは使用される。本発明による成分Aを製造するのに適しているのは、全てのジイソシアネートであり、その際、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルによって置換された芳香族ジイソシアネート、例えば2,4,6-トリイソプロピルフェニル1,3-ジイソシアネート、2,4,6-トリエチルフェニル1,3-ジイソシアネート又は2,4,6-トリメチルフェニル1,3-ジイソシアネート、置換ジイソシアナトジフェニルメタン、例えば2,4-ジイソシアナトジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトライソプロピル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン又は3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び置換アラルキル、例えば1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナトエチル)ベンゼンが好ましくは使われる。これらのジイソシアネートは、個々にか又は混合物として式(I)の化合物Aを製造するのに使用されることができる。

【0014】

式(I)中mのそれぞれ縮合度又は重合度は、反応条件、例えば反応温度、反応時間及び触媒の量の選択によって調節されることができる。このことは、NCO含量を測定することによるか又は発生した二酸化炭素により簡単に追跡されることができる。好ましくは、縮合度は、1~8質量%の範囲の残留イソシアネートがポリカルボジイミド(成分A)中になお存在するように調節される。

【0015】

ジオール、ジアミン、ジメルカプタン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、メルカプトアルコール又はその重合生成物及びその混合物は、本発明によるブロックコポリマー(I)の成分Bとして使用されることができる。好ましいのは、次のものを含む群からのジオールである：1,2-エタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール及びテトラメチレングリコール及びその混合物をベースとしたポリ(エーテルジオール)、アジピン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール及び/又はテトラメチレングリコールをベースとしたポリ(エステルジオール)、エチレングリコール及びリン酸をベースとしたポリ(エステルジオール)、ポリオレフィンから、例えばエチレン/ブチレンポリマーから誘導されたジオール。特に、 $300 \sim 10000$ g/molの範囲内の平均の分子量を有する、アジピン酸及びエタンジオールをベースとしたポリ(エステルジオール)及びエチレングリコール又はプロピレングリコールをベースとしたポリ(エーテルジオール)が挙げられうる。

【 0 0 1 6 】

好ましいジアミンは、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン及びアミンでポリエーテルを停止させることにより製造されるポリ（エーテルアミン）である。300～10000g/molの平均分子量を有する、プロピレングリコール及び/又はエチレングリコールをベースとしたポリ（エーテルアミン）が挙げられうる。

【 0 0 1 7 】

好ましいジメルカブタンは1,6-ヘキサンジチオール、1,12-ドデシルジチオール、1,18-オクタデシルジチオール及び500～10000g/molの平均分子量を有するポリエーテル/ポリジスルフィド、いわゆるチオコールである。

【 0 0 1 8 】

成分Bの挙げられた化合物の製造は、一般に公知である。従って、例えばポリ（エーテルジオール）の合成は、Kunststoff-Handbuch, 第7巻, 第3版(1993), Hanser-Verlag, 第58～65頁に記載されており、かつポリ（エステルジオール）の合成は、Kunststoff-Handbuch, 第7巻, 第3版(1993), Hanser-Verlag, 第67～71頁に記載されている。本明細書中に挙げられたジオールは、従って本発明の対象である。

【 0 0 1 9 】

本発明によるブロックコポリマーは、2つの出発成分A及びBの共重合により製造される。原則として、公知の重合方法、例えばフリーラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、重縮合又は重付加がこのために使用されることができる。本発明によるブロックコポリマーは、ポリウレタンを形成するためにはジオールと、ポリ尿素を形成するためにはジアミンと、ジイソシアネートとの重付加を用いて、Kunststoff-Handbuch, 第7巻, 第3版(1993), Hanser-Verlag, 第11～15頁に記載されているようにして、好ましくは製造される。このためには、成分Aの残留イソシアネート含有のポリカルボジイミドは、末端官能基、即ちアミン又はアルコールと、高められた温度で触媒を用いて反応される。反応温度は、この場合に30～200である。常用のポリウレタン触媒、例えばスズ(II)化合物、スズ(IV)化合物又は第三アミン、例えばKunststoff-Handbuch, 第7巻, 第3版(1993), Hanser-Verlag, 第104～110頁に記載されているものが、触媒として使用されることができる。約0.05～1質量%の濃度のジブチルスズグラウレート及び/又はトリエチレンジアミンが、特に適したものであることが判明している。

【 0 0 2 0 】

モル質量及び、従って本発明によるブロックコポリマーの重合度 α 及び末端基は、化学量論的組成を用いて調節されることができる。好ましくは、成分Aと成分Bとのモル比は0.7～1.3:1、殊に0.90～1.10:1の範囲内にある。

【 0 0 2 1 】

2つの成分の反応は、化学の典型的な反応器中で実施されることができる。反応器として特に適しているのは、攪拌タンク、配合機、2-成分ミキサー、例えばKunststoff-Handbuch 第7巻, 第3版(1993), Hanser-Verlag, 第143～147頁に記載されているもの及び押出機である。

【 0 0 2 2 】

成分A及びBの本発明による反応において製造されたブロックコポリマーは、なお反応性末端基、例えばイソシアネート、アミノ、ヒドロキシル及びメルカプト基を含有し、これらは通常の化学の方法により、炭素原子1～30個、好ましくは炭素原子2～18個を有する、適当な官能化されたアルキル、シクロアルキル、アラルキル又はアリル化合物と反応して、式(I)中の所望の末端基Xを形成することができる。

【 0 0 2 3 】

式(I)の本発明によるブロックコポリマーは、約1000～100000g/molの平均分子量を有する。

【 0 0 2 4 】

本発明によるブロックコポリマーは、酸捕集剤として、殊に有機酸のそれとして顕著に適しており、従ってエステル基含有のポリマーの加水分解による劣化を防止するための安定

10

20

30

40

50

剤として好ましくは使用される。これに関連して、ポリマーの群は、重縮合生成物、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリカプロラクトン、ポリエステルアミド、ポリエーテルイミド及びポリエーテルエステル並びに重付加生成物、例えばポリウレタン、ポリ尿素及びポリ尿素/ポリウレタンエラストマー及びフリーラジカルで製造されたポリマー、例えばポリビニルアセテート及び天然ポリマー、例えばセルロース及びデンプンの誘導体、殊にセルロースラクテートの双方を含有する。

【0025】

安定すべきエステル基含有ポリマー中の本発明によるブロックコポリマーの濃度は、全混合物に対して、一般に0.01～15質量%、好ましくは0.1～5質量%である。ポリマーが特に応力を受ける個々の場合に、濃度がより高くてもよい。

10

【0026】

本発明によるブロックコポリマーは、多様な方法によって安定すべきエステル基含有のポリマー中に導入されることができる。例えば、本発明によるブロックコポリマーは、ポリマーを製造するために使用されるエダクト、例えばイソシアネート又はポリオールの1つとブレンドされてもよく、又はブロックコポリマーはポリウレタンの製造中に反応混合物に直接添加されてもよい。更に、本発明によるブロックコポリマーは、反応の最終段階でポリマーメルトに添加されてもよい。別の手順によれば、本発明によるブロックコポリマーは、キャリアー材料、例えば熱可塑性成形用組成物中に、最終施与における固体グラニュール中に原則として存在するこれらのマスターバッチを引き続き添加するために、再分散されてもよい。

20

【0027】

【実施例】

1. カルボジイミド合成

例1a:

29.5質量%のNCO含量を有する2,4,6-トリイソプロピルフェニル1,3-ジイソシアネート295.0g(1.03モル)を、無水キシレン200ml中の1-メチルホスホレン1-オキシド0.2質量%(0.59g)の存在で100に加熱し、かつ二酸化炭素の放出下にこの温度で縮合させる。反応混合物中での5.0質量%のNCO含量が達成された(反応時間約11時間)後、溶剤、残留モノマー及び触媒残留物を真空中で留去する。

30

【0028】

7.0質量%のNCO含量及び12.6質量%のカルボジイミド含量を有するオリゴマーポリカルボジイミド混合物270.2gが得られる。化合物の構造をIRスペクトルによって同定した。

【0029】

例1b:

19.3質量%のNCO含量を有する3,3',5,5'-テトライソプロピル4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン500g(1.2モル)を、無水キシレン500ml中の1-メチルホスホレン1-オキシド0.2質量%(1.0g)の存在で120に加熱し、かつこの温度で二酸化炭素の放出下に縮合させる。反応混合物中の2.9質量%のNCO含量が達成された(反応時間約10時間)後、溶剤、残留モノマー及び触媒残留物を真空中で留去する。

40

【0030】

2.3質量%のNCO含量、9.4質量%のカルボジイミド含量、58のガラス転移点及びゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した3200g/モルの平均モル質量を有するオリゴマーポリカルボジイミドの混合物280gが得られる。化合物の構造をIRスペクトルによって同定した。

【0031】

例1c:

34.3質量%のNCO含量を有する1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナトエチ

50

ル)ベンゼン300g(1.24モル)を、溶剤の不在で1-メチルホスホリン1-オキシド0.2質量%(0.6g)の存在で180℃に加熱し、かつこの温度で二酸化炭素の放出下に縮合させる。反応混合物中の8.8質量%のNCO含量が達成された(反応時間約15時間)後、残留モノマー及び触媒残留物を真空で留去する。

【0032】

8.4質量%のNCO含量、12質量%のカルボジイミド含量及びDIN6162により測定されるヨウ素色素価12.0を有するオリゴマーカルボジイミド混合物215gが得られる。化合物の構造をIRスペクトルによって同定した。

【0033】

2.ブロックコポリマー合成

10

例2a:

例1aからのオリゴマーポリカルボジイミド85gを、窒素下で60℃で無水トルエン100ml中に均質化する。ついで粉末にした2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン16.3g(0.14モル)をバッチ的に添加し、引き続き、触媒1.5g、ジブピレングリコール中のトリエチレンジアミンの33%溶液を添加する。混合物を還流下に12時間沸騰させる。ついで溶剤を真空で留去する。

【0034】

0質量%のNCO含量、10.6質量%のカルボジイミド含量、75.2℃のガラス転移点及び5300g/molの平均分子量を有する脆い粉末93gが得られる。

【0035】

20

例2b:

例1bからのオリゴマーポリカルボジイミド100gを、窒素下に無水トルエン100ml中で溶解させる。ついで、110.3mg KOH/gのヒドロキシル価及び23℃で測定した220mPa·sの粘度を有し、バイエル社(Bayer AG)により供給される線状ポリエステルであるDesmophen 1600 u 29.4g及び触媒ジブチルスズジラウレート0.3gを添加し、かつ反応混合物を80℃で3時間撹拌する。ついで溶剤を真空で留去する。

【0036】

0質量%のNCO含量、7.3質量%のカルボジイミド含量及び36.3℃のガラス転移点を有する、脆く、琥珀色のブロックコポリマー77.4gが得られる。

【0037】

30

例2c:

例1cからのオリゴマーポリカルボジイミド100gを、撹拌しながら70℃で撹拌容器中に導入する。ついでジブチルスズジラウレート0.3g及び融解したポリエチレングリコール64.7g(モル質量600g/mol、ヒドロキシル価174.7mg KOH/g)を添加し、かつ混合物を5分間70℃で激しく撹拌する。ついで撹拌機を取り除き、高度に粘稠な反応混合物を70℃で2時間、乾燥オープン中でアニールする。

【0038】

0質量%のNCO含量、9.1質量%のカルボジイミド含量、-26℃のガラス転移点及び9000g/molの平均モル質量を有する高度に粘稠なブロックコポリマー154gが得られる。

40

【0039】

例2d:

エチレン及びブチレンのコポリマーからなり、かつ25℃で測定した粘度50,000cps及び33.8mg KOH/gのヒドロキシル価を有するジオール168.1gを、50℃でフラスコ中に導入する。例1cからのオリゴマーポリカルボジイミド50g及びジブチルスズジラウレート0.65gを、撹拌しながら今添加する。反応混合物を、ついで100℃で2時間加熱する。

【0040】

0質量%のNCO含量、3.4質量%のカルボジイミド含量、-55.3℃のガラス転移点及び8400g/molの平均モル質量を有する高度に粘稠なブロックコポリマー215

50

g が得られる。

【 0 0 4 1 】

例 2 e :

48.9 mg KOH / g のヒドロキシル価を有し、アジピン酸及びブタンジオールからなるポリエステルポリオール 116 g を、60 の温度で、42 : 6 D のスクリュージオメトリーを有する不連続な 2 軸スクリュ配合機中に導入する。ついで、ジブチルスズジラウレート 0.8 g 及び例 1 c からのオリゴマーポリカルボジイミド 49 g を、供給末端を通して 2 軸スクリュ配合機に添加する。反応を 30 分後に停止させ、かつ反応混合物をフロント・プレート中の出口を通して配合機から排出する。

【 0 0 4 2 】

0 質量 % の NCO 含量、4.4 質量 % のカルボジイミド含量、52 の融点及び 4000 g / モルの平均モル質量を有するブロックコポリマー 150 g が得られる。

【 0 0 4 3 】

例 2 f :

例 1 c からのオリゴマーポリカルボジイミド 346.5 g を、撹拌しながら 60 で撹拌容器中に導入する。ついでトリエチレンジアミン 3.2 g 及び 1, 6 - ヘキサンジチオール 49.5 g を添加する。混合物を、60 で 6 時間撹拌する。

【 0 0 4 4 】

0 質量 % の NCO 含量、13.0 質量 % のカルボジイミド含量、10 のガラス転移点及び 17000 g / モルの平均モル質量を有する高度に粘稠なブロックコポリマー 391 が得られる。

【 0 0 4 5 】

例 2 g :

例 1 a からのオリゴマーポリカルボジイミド 85.0 g を、50 で窒素下に無水トルエン 200 ml 中で均質化する。ついで、304.6 mg HCl / g のアミン価を有するポリ(プロピレングリコール)からなるポリ(エーテルジアミン) 17.1 g を、15 分かけて滴加する。混合物を、ついで 60 で 1 時間撹拌する。ついで溶剤を真空で留去する。

【 0 0 4 6 】

0 質量 % の NCO 含量、10.5 質量 % のカルボジイミド含量及び 122.7 のガラス転移点を有する脆い粉末 81.7 g が得られる。

【 0 0 4 7 】

例 2 h :

例 1 c からのオリゴマーポリカルボジイミド 100 g を、撹拌しながら 60 で撹拌容器中に導入する。ついでジブチルスズジラウレート 0.2 g 及び 1, 4 - ブタンジオール 9.2 g を添加し、かつ混合物を 60 で 20 分間激しく撹拌する。

【 0 0 4 8 】

0 質量 % の NCO 含量、13.7 質量 % のカルボジイミド含量、18 のガラス転移点及び 12150 g / モルの平均モル質量を有する硬質ブロックコポリマー 108 g が得られる。

【 0 0 4 9 】

例 2 i :

例 1 c からのオリゴマーポリカルボジイミド 350 g を、撹拌しながら 90 で撹拌容器中に導入する。ついでトリエチレンジアミン 1.3 g 及び 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン 76.7 g を添加し、かつ反応混合物を 10 で 4 時間撹拌する。

【 0 0 5 0 】

0 質量 % の NCO 含量、12.2 質量 % のカルボジイミド含量、25 のガラス転移点及び 3756 g / モルの平均モル質量を有する脆いブロックコポリマー 426 g が得られる。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

3. 施与例

例 3 a :

例 2 a 及び 2 b からの本発明によるブロックコポリマーを粉碎し、ついで 1.41 g/cm^3 の密度、 62000 g/mol の平均モル質量及び 0.82 dl/g の固有粘度を有し、不安定で、乾燥しかつ粉碎したポリエチレンテレフタレート (PET) 中に配合する。混合物中の濃度は、そのつど 2 質量% である。比較例として、一方では純粋な粉碎した PET を更に加工し、かつ他方では、13.5 質量% のカルボジイミド含量を有する 2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル 1, 3 - ジイソシアネートをベースとした商業的に入手可能なポリカルボジイミド 2 質量% を含有する粉碎した PET を更に加工する。

【0052】

F - 3 標準棒を、255 の処理温度で、常用の射出成形機を用いて混合物から射出成形法により製造する。試験棒を、ついでオートクレーブ中で 120 で 2 日間、蒸気で老化させる。

【0053】

最終的に、老化させた試験棒を、破断点伸びに関する引張り試験及び極限引張り強さを用いて試験する。

【0054】

【表 1】

試験片	例 2a	例 2b	比較例 1	比較例 2
活性成分の記載	ブロックコポリマー	ブロックコポリマー	活性成分なし	ポリカルボジイミド
NCN 含量 [質量%]	10.6	7.3	-	13.5
供与量 [質量%]	2	2	-	2
配合挙動	極めて良好	極めて良好	-	良好
臭害	低い	低い	なし	強い
老化前の極限引張強さ [N/mm ²]	67.2	66.5	68.3	66.4
老化前の破断点伸び [%]	6.0	6.0	6.0	6.1
老化後の極限引張強さ [N/mm ²]	65.6	50.2	16.6	55.2
老化後の破断点伸び [%]	5.1	3.8	1.8	3.9

【0055】

施与例は、本発明によるブロックコポリマーが PET 中の加水分解による劣化に対してより良好な又は同等の安定化作用を有することは明らかである。同時に、本発明によるブロックコポリマーの配合挙動は良好であり、かつ加工中の臭害は示されない。

【0056】

例 3 b :

例 2 h 及び 2 i からの本発明によるブロックコポリマーを粉碎し、ついで不安定で、乾燥しかつ粉碎した熱可塑性ポリウレタン (TPU)、 1.2 g/cm^3 の密度及び 84 のショア - A 硬さを有するポリエステル/ポリウレタン中に配合する。混合物中の濃度は、そのつど 2 質量% である。比較例として、一方では、純粋な粉碎した TPU を更に処理し、かつ他方では、10.5 質量% のカルボジイミド含量を有する 2, 6 - ジイソプロピルフ

エニルイソシアネートをベースとした商業的に入手可能なカルボジイミド 2 質量%を含有する粉砕した T P U を更に処理する。

【 0 0 5 7 】

F - 3 標準棒を、190 の処理温度で、常用の射出成形機を用いて混合物から射出成形法により製造する。試験棒を、ついでオートクレーブで100 で4日間蒸気で老化させる。最後に、老化させた試験棒は、破断点伸びに関する引張り試験及び極限引張り強さをを用いて調査する。

【 0 0 5 8 】

【表 2】

試験片	例 2h	例 2i	比較例 1	比較例 2
活性成分の記載	ブロック コポリマー	ブロック コポリマー	活性成分なし	カルボジイミ ド
NCN 含量 [質量 %]	13.7	12.2	-	10.5
供与量 [質量 %]	2	2	-	2
配合挙動	極めて良好	極めて良好	-	極めて良好
臭害	低い	低い	なし	強い
老化前の極限引張強さ [N/mm ²]	12.6	12.8	13.7	12.0
老化前の破断点伸び [%]	536	535	535	536
老化後の極限引張強さ [N/mm ²]	13.5	13.1	6.0	7.6
老化後の破断点伸び [%]	536	531	18.3	22.8

【 0 0 5 9 】

施与例は、本発明によるブロックコポリマーが T P U 中の加水分解による劣化に対してより良好な安定化作用を有することが明らかである。同時に、本発明によるブロックコポリマーの配合挙動は極めて良好であり、かつ加工中の臭害は明らかにならない。

フロントページの続き

- (72)発明者 ハイコ テッベ
ドイツ連邦共和国 ケッチュ カールスルーアー シュトラーセ 131
- (72)発明者 ルトガー ハイリガー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ハールター トレップエンヴェーク 11
- (72)発明者 フォルカー ミュラー
ドイツ連邦共和国 フィリップスブルク シュッツエンヴェーク 7

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平05-093056(JP,A)
特開2000-026398(JP,A)
特表2001-515534(JP,A)
特開2001-011152(JP,A)
特表2001-512154(JP,A)
特開2000-063468(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
C08L 1/00-101/14
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)