

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4289947号
(P4289947)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 18/10 (2006.01) CO8G 18/10
CO8G 18/65 (2006.01) CO8G 18/65

請求項の数 1 (全 16 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|-----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-296096 (P2003-296096) | (73) 特許権者 | 591063187 |
| (22) 出願日 | 平成15年8月20日 (2003.8.20) | | バイエル アクチエンゲゼルシャフト |
| (65) 公開番号 | 特開2004-76013 (P2004-76013A) | | Bayer Aktiengesellschaft |
| (43) 公開日 | 平成16年3月11日 (2004.3.11) | | ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン |
| 審査請求日 | 平成18年5月24日 (2006.5.24) | | カイザー—ヴィルヘルム—アレー (番地なし) |
| (31) 優先権主張番号 | 10238112-7 | | D-51368 Leverkusen, Germany |
| (32) 優先日 | 平成14年8月21日 (2002.8.21) | (74) 代理人 | 100100158 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | 弁理士 鮫島 睦 |
| | | (74) 代理人 | 100107180 |
| | | | 弁理士 玄番 佐奈恵 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑的に加工可能なポリウレタンの連続的な製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

> 30 MPa の引張強さ (EN ISO 527-3 に従って測定される) 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 (TPU) を連続的に製造する複数段階から成る方法であって、

a) プレポリマー I を、

A) 少なくとも 1 つの有機ジイソシアネートを

B) 平均で 1.8 以上 3.0 以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および 450 ~ 10000 の数平均分子量 Mn を有する、ポリオール 1 と

反応させることによって調製すること、

b) a) で調製した当該プレポリマー I を、

C) ポリオール 1 と異なるポリオール 2 であって、平均で 1.8 以上 3.0 以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および 60 ~ 10000 の数平均分子量 Mn を有する、ポリオール 2 と

反応させ、それにより、プレポリマー II を生成することを含み、反応成分 A)、B) および C) を基準として、NCO 基対 NCO 反応性基の合計の当量比が 1.2 : 1 ~ 10 : 1 であり、さらに、

c) ミキシング・ヘッド、スタティック・ミキサー、およびノズルもしくは多軸スクレーパー押出機から成る群より選択される反応器において、b) で調製した当該プレポリマー II を、

10

20

D) 平均で 1.8 以上 3.0 以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および 60 ~ 400 の数平均分子量 M_n を有する、鎖延長剤としての少なくとも 1 つの低分子量ポリオールまたはポリアミンと完全に反応させることを含み、

工程 a) ~ c) を、必要に応じて F) 触媒の存在下で、必要に応じて E) TPU の全重量を基準として 0 ~ 20 重量 % の別の補助物質および添加剤を添加して、工程 a) ~ c) の全ての反応成分の合計を基準として、NCO 基対 NCO 反応性基の合計の全当量比が 0.9 : 1 ~ 1.2 : 1 の範囲内にあるように実施する、方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑的に加工可能（または成形可能な）なポリウレタンを連続的に製造する、複数段階から成る方法に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリウレタン (TPU) は、以前から知られている。それらは、高品質な機械特性と、費用のかからない熱可塑性プラスチックの加工性という既知の利点との組合せのために、工業的に重要である。種々の化学的な助剤（またはビルダー ; builder）成分を使用することによって、機械特性に関して広範囲のバリエーションを得ることができる。TPU の概要、その特性および用途は、例えば、「合成物質 (Kunststoffe)」68 (1978) の第 819 頁 ~ 第 825 頁、または「生ゴム、ゴム、合成物質 (kautschuk, Gummi, Kunststoffe)」35 (1982) の第 568 頁 ~ 第 584 頁に示されている。

20

【0003】

TPU は、線状（または直鎖状）ポリオール（通常、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である）、有機ジイソシアネート、および短鎖ジオール（即ち、鎖延長剤）から成る。特性の種々の組合せが、ポリオールによって、目的とするように形成され得る。触媒を添加して、生成反応を加速することができる。助剤成分は、所望の特性を得るために、比較的広範なモル比で変化させ得る。適当なポリオール対鎖延長剤のモル比は、1 : 1 ~ 1 : 12 であることが判っている。この比は、生成物に、70 のショア A 硬度 ~ 75 のショア D 硬度をもたらす。

30

【0004】

熱可塑的に加工可能なポリウレタンエラストマーは、段階的に（例えば、プレポリマー計量供給プロセスによって）、または全ての成分を 1 つの段階で同時に反応させることによって（例えば、ワンショット計量供給（または 1 回計量供給 : one-shot metering）プロセスによって）形成することができる。

【0005】

TPU は、連続的に又は不連続的に調製することができる。最もよく知られた製造方法は、ベルト・プロセス（例えば、英国特許出願公開明細書 (GB - A) 1057018 号参照）、および押出機プロセス（例えば、独国特許出願公開明細書 (DE - A) 1964834 号、同 2302564 号、および同 2059570 号参照）である。押出機プロセスにおいて、出発物質は計量されて、スクリュール反応器内に入れられ、そこで重付加に付されて、均一なグラニュールの形態に転換される。この押出機プロセスは、比較的単純であるが、混合と反応とが同時に進行するために、この方法で調製される生成物の均質性が多くの用途に関して不適当であるという不都合を有する。加えて、反応スペースが制限され、且つ計量の実現性が制限されるために、種々のポリオールの目的とする用途における可変性が制限される。

40

【0006】

例えば、欧州特許出願公開明細書 (EP - A) 0571828 号に記載されている 2 段階のプロセスであって、押出機の前に、管型反応器（または反応塔）において目的とする

50

ようにポリオールおよびジイソシアネートからプレポリマーを生成するプロセスは、改良された加工特性を有するTPUを目的のように且つ制御して製造することに関して、改良をもたらすものであった。TPUの形成は、次の押出機において、鎖延長剤を添加して、終了させる。したがって、各プロセス段階における最適な条件を基礎として、TPUは、目的とされ且つ制御された状態で製造され得る。

【0007】

しかしながら、多くのエンド・ユーザにとって、TPUの製造に際して1つだけのポリオールを用いることは、不十分である。TPUの特性の特定の組合せは、異なるポリオールを同時に使用することによって得ることができる。言及し得る例は、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの組合せ、および結果的に得られる利点である。組み込むことができる、特定のリン含有ポリオールを添加することによって、得られるTPUの耐燃性を他の特性に悪影響を及ぼすことなく、改良することができる。

10

【0008】

時には化学的に非常に異なるポリオールを、例えばプレポリマー・プロセスによって、または鎖延長剤とともに例えばワンショット・プロセスによっても、連続的な製造プロセスにおいてジイソシアネートと同時に反応させる場合には、すべての出発物質に対してもはや最適でない反応条件に起因して、粘着性を有する加工性の不十分なTPUが、おそらく生成する。

【0009】

【特許文献1】英国特許出願公開第1057018号明細書

20

【特許文献2】独国特許出願公開第1964834号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第2302564号明細書

【特許文献4】独国特許出願公開第2059570号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第0571828号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、工業的に簡便な方法で、容易に加工可能な、均一で非粘着性のTPUを製造することができる、経済的に有利な連続的なプロセスを提供することである。

30

【0011】

驚くべきことに、この目的は、連続的な複数段階から成る製造方法によって達成することが可能となった。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、 $> 30 \text{ MPa}$ の引張強さ(EN ISO 527-3に従って測定される)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(thermoplastically processible polyurethane elastomer; TPU)を連続的に製造する複数段階から成る方法(またはマルチステージ・プロセス)を提供する。本発明は、

a) プレポリマーIを、

40

A) 少なくとも1つの有機ジイソシアネートを

B) 平均で1.8以上3.0以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および450~10000の数平均分子量 M_n を有する、ポリオール1と

反応させることによって調製すること、

b) a)で調製した当該プレポリマーIを、

C) ポリオール1と異なるポリオール2であって、平均で1.8以上3.0以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および60~10000の数平均分子量 M_n を有する、ポリオール2と

反応させ、それにより、プレポリマーIIを生成すること、

c) 高い剪断エネルギーで作動する(または高い剪断エネルギーが加えられた状態で作動

50

する)高粘度反応器において、b)で調製した当該プレポリマーIIを、

D)平均で1.8以上3.0以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および60~400の数平均分子量 M_n を有する、鎖延長剤としての少なくとも1つの低分子量ポリオールまたはポリアミンと

完全に反応させること

を含み、

反応成分A)、B)およびC)を基準として、NCO対NCO反応性基の合計の当量比(またはNCO:NCO反応性基の合計である当量比もしくはNCO反応性基の合計に対するNCOの当量比)が1.2:1~10:1であり、

工程a)~c)を、必要に応じてF)触媒の存在下で、必要に応じてE)TPUの全重量を基準として0~20重量%の別の補助物質および添加剤を添加して実施し、工程a)~c)の全ての反応成分の合計を基準として、NCO基対NCO反応性基の合計の全当量比が0.9:1~1.2:1の範囲内にあるように実施する

方法を提供する。

【0013】

成分A)として使用される適当な有機ジイソシアネートとして、例えば、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族(araliphatic)、ヘテロ環式、および芳香族ジイソシアネートが挙げられ、それらは、例えば、Justus Liebig's Annalen der Chemie、562、第75頁~第136頁に説明されている。

【0014】

詳細に言及し得る具体的な例には、

例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートである、脂肪族ジイソシアネート；

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それらの異性体混合物、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それらの異性体混合物である、脂環式ジイソシアネート；ならびに

例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、および2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび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'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/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-1,2-ジフェニルエタン、ならびに1,5-ナフチレンジイソシアネートである芳香族ジイソシアネート

が含まれる。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの割合が96重量%以上であるジフェニルメタンジイソシアネート異性体混合物が好ましく用いられ、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が特に用いられる。前記で挙げたジイソシアネートは、単独で又は互いの混合物の形態で使用する事ができる。それらはまた、15モル%までの(ジイソシアネートの合計に関して計算される)ポリイソシアネートとともに用いることができるものの、ポリイソシアネートは、多くても熱可塑的に加工可能な生成物が形成される量で添加され得る。そのようなポリイソシアネートの例は、トリフェニルメタン-4,4,4"-トリイソシアネートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートである。

【0015】

本発明において、成分B)として使用されるのに適した化合物として、好ましくは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、もしくはポリカーボネートポリオール、または窒素、リン、硫黄および/もしくはケイ素原子を含むポリオール、またはこれらの混合物が挙げられる。ヘテロ原子を含むポリオールの中で、ホスフェート、ホスホネートおよびホスフィンオキシドを含むポリオールが特に好ましい。

【0016】

1分子あたり平均約1.8~約3.0のツェレウィチノフ活性水素原子、好ましくは約

10

20

30

40

50

1.8 ~ 2.2 のツェレウィチノフ活性水素を有し、450 ~ 100,000 g / モルの分子量を有する、ヒドロキシル基が末端に位置する線状（または直鎖）ポリオールが、成分 B）（即ち、ポリオール 1）として好ましく用いられる。これらの線状ポリオールは、それらを生成した結果として、少量の非線状化合物をしばしば含む。したがって、これらはまた、「実質的に線状のポリオール」としばしば称される。

【0017】

本発明の成分 B）に適したポリエーテルジオールは、例えば、アルキレン基中に 2 ~ 4 の炭素原子を有する 1 または複数のアルキレンオキシドを、結合した形態の 2 個の活性水素原子を含む出発分子と反応させることによって好ましく調製できる。言及し得るアルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,2-ブチレンオキシドおよび 2,3-ブチレンオキシドである。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、および 1,2-プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物が、好ましく用いられる。アルキレンオキシドは、単独で、連続して交互に、または混合物として使用してよい。可能な出発分子は、例えば、水、例えば N - アルキルジエタノールアミン（例えば N - メチルジエタノールアミン）を包含するアミノアルコール；ならびに、例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、および 1,6-ヘキサジオールのようなジオールである。出発分子の混合物もまた、必要に応じて使用することができる。適当なポリエーテルポリオールにはまた、ヒドロキシル基を含むテトラヒドロフランの重合生成物が含まれる。三官能ポリエーテルを、二官能ポリエーテルの重量を基準として 0 ~ 30 重量 % の量で使用することも可能である。使用される三官能ポリエーテルの量は、熱可塑的に加工可能な生成物をなお生じさせる量に制限される。本発明において、実質的に線状のポリエーテルジオールは、好ましくは 450 ~ 5000 g / モルの（数平均）分子量を有する。それらは、単独で、または互いの混合物の形態で使用することができる。

【0018】

本発明において成分 B）として使用される適当なポリエステルジオールは、例えば、2 ~ 12 個、好ましくは 4 ~ 6 個の炭素原子を有するジカルボン酸と多価アルコールとから調製できる。適当なジカルボン酸は、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸；ならびに、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸は、単独で、または混合物として、例えば、コハク酸 - グルタル酸 - アジピン酸の混合物の形態で使用できる。ポリエステルジオールの調製に際して、適切な場合には、ジカルボン酸の代わりに、対応するジカルボン酸誘導体、例えば、アルコール基に 1 ~ 4 個の炭素原子を有するカルボン酸ジエステル、無水カルボン酸、またはカルボン酸塩化物を使用することが好都合であり得る。適当な多価アルコールの例は、2 ~ 10 個、好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有するグリコールであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、およびジプロピレングリコールである。多価アルコールは、要求される性質に応じて、単独で、または場合により互いの混合物として使用することができる。成分 B）として使用するのに適している化合物はまた、炭酸と上述したジオール、特に 4 ~ 6 個の炭素原子を有するジオール（例えば、1,4-ブタンジオールおよび / または 1,6-ヘキサジオール）とのエステル、- ヒドロキシカルボン酸（例えば、- ヒドロキシカプロン酸）の縮合生成物、ならびに好ましくはラクトン（例えば、場合により置換された - カプロラクトン）の重合生成物である。好ましく使用されるポリエステルジオールは、エタンジオールポリアジペート、1,4-ブタンジオールポリアジペート、エタンジオール-1,4-ブタンジオールポリアジペート、1,6-ヘキサジオール-ネオペンチルグリコールポリアジペート、1,6-ヘキサジオール-1,4-ブタンジオールポリアジペートおよびポリカプロラクトンである。これらのポリエステルジオールは、好ましくは 450 ~ 5000 g / モルの（数平均）分子量を有し、単独で、または互いの混合物の形態で使用され得る。

【 0 0 1 9 】

1 分子あたり平均 1 . 8 ~ 3 . 0 のツェレウィチノフ活性水素原子を有し、6 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / モルの分子量を有する、ヒドロキシル基が末端に位置する線状（または直鎖）ポリオールはまた、本発明に従って、成分 C）（ポリオール 2）として使用される。成分 B）として適しているものとして説明した上述の化合物は、ポリオール 2 がポリオール 1 とは異なることを条件として、使用され得る。

【 0 0 2 0 】

1 0 0 ~ 5 , 0 0 0 g / モルの（数平均）分子量を有し、1 分子あたり平均 1 . 8 ~ 2 . 2 のツェレウィチノフ活性水素原子を有する、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよびポリカーボネートポリオール、またはこれらの化合物の混合物は、ポリ

10

【 0 0 2 1 】

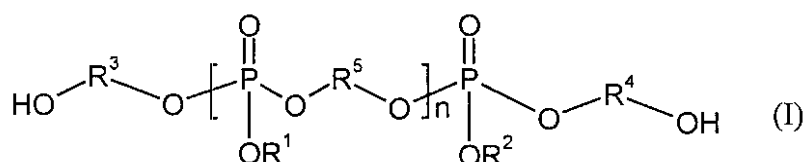
例えば、窒素、リン、ケイ素、または硫黄を含むポリオールのような、ヘテロ原子を含む特定のポリオールもまた、好ましく使用することができる。1 0 0 ~ 5 , 0 0 0 g / モルの分子量を有し、1 分子あたり平均 1 . 8 ~ 2 . 2 のツェレウィチノフ活性水素原子を有する、ホスフェート、ホスホネートまたはホスフィンオキシドを含むポリオールが、特に好ましい。

【 0 0 2 2 】

ホスフェートとして好ましく用いられる化合物は、一般式（I）に相当するものである。

20

【 化 1 】



【 0 0 2 3 】

式中、 R^1 および R^2 は、同一であっても、あるいは異なってもよく、各々は独立して水素原子、1 ~ 2 4 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキル基、6 ~ 2 0 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、6 ~ 3 0 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキル基、または 6 ~ 3 0 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリー（alkaryl）基を示し；

30

R^3 、 R^4 および R^5 は、同一であっても、あるいは異なってもよく、各々は独立して、1 ~ 2 4 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキレン基、6 ~ 2 0 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、6 ~ 3 0 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキレン（aralkylene）基、または 6 ~ 3 0 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリーレン（alkarylene）基を示し；

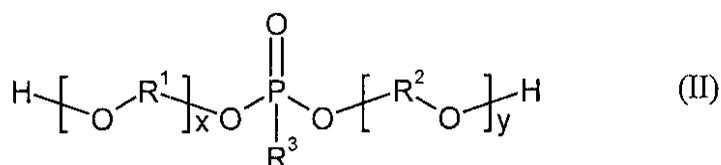
n は 0 ~ 1 0 0 の数を示す。

【 0 0 2 4 】

ホスホネートとして好ましく用いられる化合物は、一般式（II）に相当するものである。

40

【 化 2 】



【 0 0 2 5 】

50

式中、 R^1 および R^2 は、同一であっても、あるいは異なっていてもよく、各々は独立して 1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキレン基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキレン (aralkylene) 基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリーレン (alkarylene) 基を示し；

R^3 は、水素原子、1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキル基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキル基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリール (alkaryl) 基を示し；

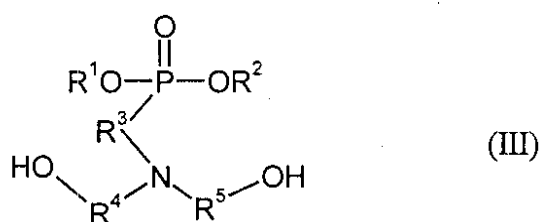
x および y はそれぞれ独立して 1 ~ 50 の数を示し、好ましくは 2 ~ 40 である。

10

【0026】

ホスホネートとして好ましく用いられ得る化合物はまた、一般式 (III) に相当するものである。

【化3】



20

【0027】

式中、 R^1 および R^2 は、同一であっても、あるいは異なっていてもよく、各々は独立して水素原子、1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキル基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキル基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリール (alkaryl) 基を示し；

R^3 は、1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキレン基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキレン (aralkylene) 基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリーレン基 (alkarylene) を示し、

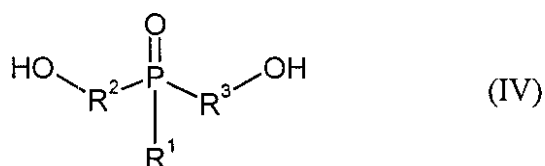
30

R^4 および R^5 は、同一であっても、あるいは異なっていてもよく、各々は独立して、1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキレン基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキレン (aralkylene) 基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリーレン (alkarylene) 基を示す。

【0028】

ホスフィンオキシドとして好ましく使用される化合物は、一般式 (IV) に相当するものである。

【化4】



40

【0029】

式中、 R^1 は、水素原子、1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキル基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキル基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有

50

する置換もしくは非置換のアルカリール (alkaryl) 基を示し；

R^2 および R^3 は、同一であっても、あるいは異なっているとしてもよく、各々は独立して 1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキレン基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキレン (aralkylene) 基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリーレン (alkarylene) 基を示す。

【0030】

本発明において用いられる成分 D) として使用するのに適した鎖延長剤は、1 分子あたり平均 1.8 ~ 3.0 のツェレウィチノフ活性水素原子を有し、60 ~ 400 g / モルの (数平均) 分子量を有する、低分子量のポリオールまたはポリアミンである。これらの低分子量化合物は、好ましくは、2 ~ 14 の炭素原子を有する脂肪族ジオール、例えば、エタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、および、特に 1,4-ブタンジオールである。しかしながら、テレフタル酸と 2 ~ 4 個の炭素原子を有するグリコールとのジエステル (例えば、テレフタル酸ビスエチレングリコールまたはテレフタル酸ビス-1,4-ブタンジオール)、ヒドロキノンのヒドロキシアルキレンエーテル (例えば 1,4-ジ (- ヒドロキシエチル) ヒドロキノン)、およびエトキシ化ビスフェノール (例えば、1,4-ジ (- ヒドロキシエチル) ビスフェノール A ; (環状) 脂肪族ジアミン (例えばイソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、N - メチルプロピレン-1,3-ジアミン、および N, N' - ジメチル-エチレンジアミン；ならびに芳香族ジアミン、例えば 2,4-トリレンジアミン および 2,6-トリレンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-トリレンジアミン、または 3,5-ジエチル-2,6-トリレンジアミン、および、1 級モノ -、ジ -、トリ - および / またはテトラアルキル置換 4,4'-ジアミノジフェニルメタンもまた、適している。上述の鎖延長剤の混合物もまた用いることができる。加えて、比較的少量のトリオールをも加えることができる。

【0031】

少なくとも理論的には、ポリオール 2 および鎖延長剤として、同じ化合物を使用することが可能であるが、これらの化合物は実際の使用においては異なっている。

【0032】

さらに、常套の一官能化合物を、例えば、鎖停止剤としてまたは離型剤として、少量で使用してもよい。言及しうる例は、アルコール (例えばオクタノールおよびステアリルアルコール)、またはアミン (例えばブチルアミンおよびステアリルアミン) である。

【0033】

本発明の TPU を調製するために、構成 (またはビルダー) 成分が、必要に応じて触媒、補助物質および / または添加剤の存在下で、A) に由来する NCO 基対 NCO 反応性基、特に低分子量化合物 D)、ポリオール B) および C) の OH (および / または NH) 基の合計の当量比 (または NCO 基 : NCO 反応性基の合計) が、0.9 : 1.0 ~ 1.2 : 1.0、好ましくは 0.95 : 1.0 ~ 1.10 : 1.0 となるような量で反応させられることが好ましい。

【0034】

本発明において成分 F) として使用するのに適当な触媒には、従来技術で公知の常套の四級アミン触媒がある。適当な触媒の例として、四級アミン化合物、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、ならびに、特に有機金属化合物、例えば、チタン酸エステル、鉄化合物またはスズ化合物、例えば、錫ジアセテート、錫ジオクトエート、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またはジブチル錫ジラウレート等がある。好ましい触媒は有機金属化合物、特にチタン酸エステルならびに鉄および / または錫の化合物である。

【0035】

T P U成分および触媒に加えて、補助物質および/または添加剤(本明細書では成分E)と称される)が、T P Uの全重量を基準として20重量%までの量で存在してよい。これらの補助物質および/または添加剤は、T P U成分の1つに溶解することができ、好ましくは成分B)に溶解することができ、あるいは、それらは、必要に応じて、反応が起った後に、後に続く混合ユニット(例えば押出機)の中に計量して供給してよい。

【0036】

これらの補助物質および/または添加剤の言及し得る例として、潤滑剤(例えば、脂肪酸エステル、それらの金属セッケン、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルアミド、およびシリコン化合物)、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、ならびに補強剤が挙げられる。補強剤としては、特に、従来技術に従って調製され、サイズ剤を付与し得る繊維状の補強材、例えば、無機繊維がある。前述の補助物質および添加剤に関するさらなる詳細は、技術文献、例えば、J.H. Saunders およびK. C. Frischによるモノグラフ「高分子物質(High Polymers)」、第XVI巻、ポリウレタン(Polyurethane)、part 1 and 2、Verlag Interscience Publishers 1962年および1964年、R. GaechterおよびH. Muellerによる「合成物質 - 添加剤ポケット版(Taschenbuch fuer Kunststoff-Additive)」(Hanser Verlag、ミュンヘン、1990)、または独国特許出願公開明細書(DE - A)2901774号に記載されており、その開示事項は引用により本明細書に組み込まれる。

【0037】

T P Uに組み込まれ得る更なる添加剤は、熱可塑性樹脂、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、ならびに特にABSである。他のエラストマー、例えば、ゴム、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、スチレン/ブタジエンコポリマーおよび他のT P Uもまた、使用することができる。更に、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、セバケートおよびアルキルスルホン酸エステルもまた、組み込みに適している。

【0038】

本発明の製造方法は、好ましくは下記のように実施される。

工程a)において成分A)およびB)は、それらの熔融温度よりも高い温度、好ましくは50~220にて、連続的に混合され、反応させられてプレポリマーIを生成する。この段階は、好ましくは混合ユニットにおいて、高い剪断エネルギーでもって実施される。例えば、ミキシング・ヘッドまたは高速の管状ミキサー、ノズルもしくはスタティック・ミキサーを使用することができる。使用できるスタティック・ミキサー(または静的ミキサー)としては、Chem.-Ing. Techn. 52, no. 4, 第285頁~第291頁、および「合成物質およびゴム生成物の混合(Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten)」(VDI-Verlag、デュッセルドルフ、1993)に開示されているものがあり、その開示事項は引用により本明細書に組み込まれる。スルザー(Sulzer)のSMXスタティック・ミキサーを例示することができる。

【0039】

別の態様において、チューブを反応のための反応器として使用することもできる。

【0040】

工程a)においてプレポリマーIを形成する反応は、(ポリオールIに関して)実質的に完全な転換に至るものであることを要する。好ましくは、使用されるポリオールの85モル%以上が、この段階で反応させられるべきである。反応温度は、100よりも高くなければならず、好ましくは120~250である。連続的にプロセスを行うために、反応器の容積は、反応温度とスループットとの相互作用において、必要とされる転換が確実になされる(または確保される)ようなものとする。

【0041】

好ましくは、工程b)において、熔融温度よりも高い温度に予め加熱した成分B)(即ち、ポリオール2)を、プレポリマーI中に、高い剪断エネルギーでもって連続的に混合し、当該混合物を、プレポリマーIIを生成するように反応させる。上述の反応器は、この

10

20

30

40

50

段階に関しても使用することができる。この段階に関しては、段階 a) から独立した反応器が好ましく使用される。

【 0 0 4 2 】

更に、工程 b) に関して、反応器の容積は、反応温度とスループットとの相互作用において、用いられるポリオール 2 の量の 8 5 モル % 以上が転換されることが確保されるようなものとする。

【 0 0 4 3 】

特定の態様において、この段階はまた、多軸スクリーウ押出機（例えば、二軸スクリーウ押出機 Z S K ）の最初の部分において実施することができる。

【 0 0 4 4 】

工程 a) および b) の全ての反応成分、即ち、成分 A) 、 B) および C) を合わせて、N C O 基対 N C O 反応性基の合計の当量比が、好ましくは 1 . 2 : 1 ~ 1 0 : 1 となるようにする。

【 0 0 4 5 】

工程 c) において、プレポリマー II は、好ましくは、鎖延長剤としての低分子量ポリオールまたはポリアミンと連続的に混合されて、高粘度反応器において T P U を生成するために反応させられる。

【 0 0 4 6 】

成分 D) である鎖延長剤は、好ましくは、高剪断エネルギーでもって作動する混合ユニットを使用して、混入される。言及され得るそのようなユニットの例としては、ミキシング・ヘッド、スタティック・ミキサー、ノズルもしくは多軸スクリーウ押出機が挙げられる。この段階の成分の混合および反応は、好ましくは工程 b) の後に、多軸スクリーウ押出機（例えば、二軸スクリーウ・ニーダー Z S K ）において実施される。

【 0 0 4 7 】

反応工程 c) は、好ましくは、工程 a) および b) で用いた反応器とは異なる反応器（異なる種類の反応器）で実施される。

【 0 0 4 8 】

押出機のハウジングの温度は、反応成分が完全に転換され、且つ上述の補助物質または任意の成分の考えられ得る組み込みが、生成物を可能な限り最も高度に保護して、実施され得るように選択される。

【 0 0 4 9 】

押出機の終端にて、生成物が造粒される。容易に加工できるグラニュールが得られる。

【 0 0 5 0 】

本発明の方法により調製される T P U は、射出成形品および均質な押出品に加工することができる。

【 0 0 5 1 】

本発明は、下記の実施例によって、より詳細に説明される。

【 実施例 】

【 0 0 5 2 】

下記の配合を、実施例において使用した。

10

20

30

40

【表 1】

TPU配合:

| | | |
|----------|---------------------|----------|
| ポリオール1: | Terathane(登録商標)1000 | 52.3重量部 |
| ポリオール2: | Exolit(登録商標)OP560 | 5.5重量部 |
| 鎖延長剤: | ブタン-1,4-ジオール | 6.2重量部 |
| イソシアネート: | 4,4'-MDI | 35.1重量部 |
| 添加剤 | Licowax(登録商標)C | 0.4重量部 |
| | Irganox(登録商標)1010 | 0.5重量部 |
| | 錫ジオクトエート | 0.011重量部 |

10

Terathane(登録商標)1000: 数平均分子量 M_n が 1000 g / モルであるポリエーテル ; デュポン・ドゥ・ヌムール (Du Pont de Nemours) の市販品。

イソシアネート: ジフェニルメタン - 4,4' - ジイソシアネート、バイエル社 (Bayer AG) から市販されている。

Exolit(登録商標)OP560: 数平均分子量 M_n が 300 であるジオール - ホスホネートをベースとする難燃剤、クラリアント社 (Clariant GmbH) から市販されている。

Irganox(登録商標)1010: テトラキス (メチレン - (3,5-ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシシナメート)) メタン、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Inc.) から市販されている。

20

Licowax(登録商標)C: エチレンビスステアリルアミド、クラリアントから市販されている。

【0053】

実施例 1 (比較):

(ZSK ワンショット・プロセス)

触媒として錫ジオクトエート (dioctoate) を溶解したポリオール 1 を 200 に加熱し、ギアポンプを用いて ZSK 53 (Werner / Pfleiderer の二軸スクリュウ押出機) の第 1 ハウジングに連続的に計量供給した。

30

【0054】

ブタン - 1,4 - ジオール (60) と予め混合したポリオール 2 と、4,4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (Desmodur (登録商標) 44M) (60) と Licowax (登録商標) C とを、同じハウジング、即ち、ZSK 53 の第 1 ハウジングに連続的に計量供給した。ZSK は 220 ~ 230 に加熱された (ハウジング 1 ~ 8)。最後の 4 個のハウジングは冷却した。スクリュウの速度は 290 rpm であった。

【0055】

スクリュウの終端で、ホットメルトをストランドとして取り出し、水浴で冷却し、造粒した。

【0056】

40

実施例 2 (比較):

(ZSK プレポリマー計量供給プロセス)

この試験は、ポリオール 2 とブタン - 1,4 - ジオールを、上述のように ZSK のハウジング 1 ではなくハウジング 7 に計量供給したことを除いては、実施例 1 と同様にして実施した。

【0057】

実施例 3 (比較):

(二段階プロセス)

この試験は、ポリオール 1 と MDI とを、3 x DN 20 (スルザー (Sulzer) の SMX) のスタティック・ミキサー・ゾーンのスタティック・ミキサー中に連続的に計量供給した

50

ことを除いては、実施例 1 と同様にして実施した。このスタティック・ミキサー・ゾーンは、Z S K のハウジング 1 に直接的に通じていた。残りの成分は、実施例 1 と同様にして、混合および / または計量供給した。

【 0 0 5 8 】

実施例 4 (本発明) :

(複数段階プレポリマー計量供給プロセス)

この試験は、ポリオール 2 の連続的な添加と反応とを、D N 1 8 スタティック・ミキサーおよびチューブ (長さ - 直径比 : 8 0) から成る反応器で実施したことを除いては、実施例 3 と同様にして実施した。この反応器は、実施例 3 のスタティック・ミキサー・ゾーンの直後に取り付けられ、Z S K のハウジング 1 に直接的に通じていた。残りの成分は、

10

製品の試験結果を表に示す。

【 0 0 5 9 】

M V R 値 (M V R = メルト・ポリウム・レート) の測定 :

グラニュールの M V R 値は、I S O 1 1 3 3 に従って 1 0 k g の重量で測定した。

【 0 0 6 0 】

射出成形物品の製造 :

実施例 1 ~ 4 の各 T P U グラニュールを、射出成形機 D 6 0 (Mannesmann の 3 2 スクリュー) で溶融して (溶融温度約 2 3 0) 、シート (1 2 5 m m × 5 0 × 2 m m) に成形した。

20

【 0 0 6 1 】

チューブ押出 :

実施例 3 および 4 の各 T P U グラニュールを、一軸スクリュー押出機 3 0 / 2 5 D (B I abender の Plasticorder PL 2000-6) にて溶融し (計量供給 3 k g / h ; 2 3 0 ~ 1 9 5) 、チューブ・ダイを経由させて押し出してチューブにした。

【 0 0 6 2 】

室温での機械的試験 :

1 0 0 % 伸びでのモジュラスおよび引裂強さを、射出成形した試験片について、D I N 5 3 4 0 5 に従って測定した。

【 0 0 6 3 】

耐炎特性の測定 :

耐炎特性を U L 9 4 V に従って、試験片の厚さ 3 m m にて測定した。(アンダーライターズラボラトリーズ (Underwriters Laboratories の安全規格「デバイスおよび器具のパーツ用のプラスチック材料の燃焼試験 (Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances) 」 (第 1 4 頁以下、ノースブルック、1998) および J. Triotzsch の「国際プラスチック燃焼性ハンドブック (International Plastics Flammability Handbook) 」 (第 3 4 6 頁以下、Hanser Verlag、ミュンヘン、1990) で説明されている。)

30

【 0 0 6 4 】

この試験において、等級 V 0 は不燃性のドリッピングを意味する。したがって、この等級を有する製品は耐炎性と称される。等級 V 2 は、燃焼性ドリッピング、即ち、耐炎性が低いことを意味する。

40

【 0 0 6 5 】

【表 2】

結果：

| 実施例 | 反応器： スタティック ミキサー 押出機 | ポリオール 1の 計量供給 | ポリオール 2の 計量供給 | 鎖延長剤Dの 計量供給 | MDIの 計量供給 | グラニュール | MVR 200°C 10 kg | 100% モジュラス [MPa] | 引裂 強さ [MPa] | UL94 試験 (3 mm) | チューブ 押出 |
|-----|---|---------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|----------------------|-------------|
| 1* | ZSK 53 | hous. 1 ZSK | hous. 1 ZSK | hous. 1 ZSK | hous. 1 ZSK | 粘着性 | 20 | 6.7 | 39 | V 2 | |
| 2* | ZSK 53 | hous. 1 ZSK | hous. 7 ZSK | hous. 7 ZSK | hous. 1 ZSK | 非常に 粘着性； 加工不可 | 42 | | | | |
| 3* | 3xDN20/ ZSK 53 | 第1の DN20 | hous. 1 ZSK | hous. 1 ZSK | 第1の DN20 | 粘着性 | 25 | 6.2 | 47 | V 0 | 不均質な 押出品 |
| 4 | 3xDN20/ 1x DN18/ チューブ / ZSK 53 | 第1の DN20 | 第1の DN18 | hous. 1 ZSK | 第1の DN20 | 非粘着性， 容易に造粒 | 7 | 6.7 | 48 | V 0 | 均質な 押出品 |

* 本発明によらない比較例

hous. = ハウジング
 ZSK 53 = (Werner/Pfleidererの二軸ニーダー)
 3xDN20 = スルザー (Sulzer) の3つのDN20スタティック・ミキサーのスタティック・ミキサー
 1xDN18 = スルザー (Sulzer) の1つのスタティック・ミキサー DN18

ワンショット・プロセス（実施例１）で調製したＴＰＵグラニュールは、粘着性を有し、燃焼試験の等級はＶ２にすぎなかった。グラニュールが粘着性を有すると、それらをさらに加工すること及び取り扱うこと（例えば、運搬、コンテナ等への移動）が困難となる。

【００６７】

ＺＳＫプレポリマー・プロセスにより調製した生成物は、非常に粘着性が大きくて、それを加工することができなかった（実施例２）。

【００６８】

２段階プレポリマー・プロセス（実施例３）で調製したＴＰＵ生成物もまた粘着性を有していた。加工により、不均質な押し出しチューブが得られた。

10

【００６９】

他方、本発明に従って複数段階プロセスにより調製したグラニュール（実施例４）は、粘着性を有しておらず、優れたＴＰＵ特性を有するＴＰＵ物品（例えば押し出しチューブ）に、非常に容易に加工することができた。

【００７０】

本発明を、例示のために上記において詳細に説明したが、その詳細は例示のためだけのものであって、請求の範囲により制限され得ることを除いて、本発明の思想および範囲から逸脱しないで、当業者が変形例を作製し得ることが理解されるべきである。

【００７１】

即ち、本発明は、第１の態様として、＜３０ＭＰａの引張強さ（ＥＮ ＩＳＯ ５２７ - ３に従って測定される）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（ＴＰＵ）を連続的に製造する複数段階から成る方法であって、

20

a) プレポリマーⅠを、

A) 少なくとも１つの有機ジイソシアネートを

B) 平均で１．８以上３．０以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および４５０～１０００の数平均分子量Ｍｎを有する、ポリオール１と反応させることによって調製すること、

b) a) で調製した当該プレポリマーⅠを、

C) ポリオール１と異なるポリオール２であって、平均で１．８以上３．０以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および６０～１０００の数平均分子量Ｍｎを有する、ポリオール２と

30

反応させ、それにより、プレポリマーⅡを生成することを含み、反応成分A)、B) およびC) を基準として、NCO基対NCO反応性基の合計の当量比（またはNCO基：NCO反応性基の合計である当量比）が１．２：１～１０：１であり、さらに、

c) 高い剪断エネルギーで作動する高粘度反応器において、b) で調製した当該プレポリマーⅡを、

D) 平均で１．８以上３．０以下のツェレウィチノフ活性水素原子、および６０～４００の数平均分子量Ｍｎを有する、鎖延長剤としての少なくとも１つの低分子量ポリオールまたはポリアミンと

完全に反応させること

40

を含み、

工程a)～c)を、必要に応じてF) 触媒の存在下で、必要に応じてE) TPUの全重量を基準として０～２０重量％の別の補助物質および添加剤を添加して実施し、工程a)～c)の全ての反応成分の合計を基準として、NCO基対NCO反応性基の合計の全当量比が０．９：１～１．２：１の範囲内にある

方法を提供する。

【００７２】

また、本発明は第２の態様として、上記第１の態様において、ポリオール１)である前記B)およびポリオール２)である前記C)(ともにツェレウィチノフ活性水素原子を含む)が、(i)ポリエステルポリオール、(ii)ポリエーテルポリオール、(iii)ポリカー

50

ボネートポリオール、(iv)窒素、リン、硫黄および/もしくはケイ素原子を含むポリオール、ならびに(v)それらの混合物から成る群から選択される方法を提供する。

【0073】

本発明は、第3の態様として、上記第1の態様において、ツェレウィチノフ活性水素原子を含む低分子量ポリオールである前記D)が、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、1,4-ジ-(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、または1,4-ジ-(-ヒドロキシエチル)ビスフェノールAを含んで成る方法を提供する。

【0074】

本発明は、第4の態様として、上記第1の態様において、有機ジイソシアネートである前記A)が芳香族ジイソシアネートを含んで成る方法を提供する。

10

【0075】

本発明は、第5の態様として、上記第4の態様において、前記芳香族ジイソシアネートが、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを96重量%以上の割合で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を含んで成る方法を提供する。

【0076】

本発明は、第6の態様として、上記第1の態様において、ツェレウィチノフ活性水素原子を含むポリオール2)である前記C)が、平均1.5以上2.5以下のツェレウィチノフ活性水素原子を有し、且つ100~5000の数平均分子量Mnを有する有機リン含有化合物を、TPUの全重量を基準として0.01~50重量%の量で含んで成る方法を提供する。

20

【0077】

本発明は、第7の態様として、上記第1の態様において、工程a)およびb)が別個の反応器で実施される方法を提供する。

【0078】

本発明は、第8の態様として、上記第1の態様において、工程c)が、工程a)およびb)から分離した(または独立した)反応器で実施される方法を提供する。

【0079】

本発明は、第9の態様として、上記第1の態様において、工程c)が、多軸スクリー押出機で実施される方法を提供する。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴォルフガング・ブロイアー
ドイツ連邦共和国51375レーフェルクーゼン、アム・エーゼルスダム1番
- (72)発明者 ヘルベルト・ハイディングスフェルト
ドイツ連邦共和国50226フレッシェン、フォン・ハーゼヴィンケル・ヴェーク8番
- (72)発明者 ヘンリクス・ペールリングス
ドイツ連邦共和国42699ゾーリンゲン、レードルファー・シュトラッセ66番
- (72)発明者 ルートヴィヒ・トラベルト
ドイツ連邦共和国47802クレーフェルト、ライデルシュトラッセ67番

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平10-077326(JP,A)
国際公開第01/040342(WO,A1)
特開平05-271370(JP,A)
特開平10-081725(JP,A)
特表2004-510854(JP,A)
特表平04-504138(JP,A)
特開昭61-051020(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
WPI
CAplus(STN)