

(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 1

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)C08G 18/10
C08G 18/65

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-296096 (P2003-296096)
 (22) 出願日 平成15年8月20日 (2003.8.20)
 (65) 公開番号 特開2004-76013 (P2004-76013A)
 (43) 公開日 平成16年3月11日 (2004.3.11)
 審査請求日 平成18年5月24日 (2006.5.24)
 (31) 優先権主張番号 10238112-7
 (32) 優先日 平成14年8月21日 (2002.8.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 B a y e r A k t i e n g e s e l l s
 c h a f t
 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン
 カイザーヴィルヘルムアレー (番地なし)
 D-51368 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 瞳
 (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 以下のツェレウイ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 以下のツェレウイ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リュ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 以下のツェレウェイ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様態で製造され得る。

【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】英國特許出願公開第1057018号明細書

20

【特許文献2】獨国特許出願公開第1964834号明細書

【特許文献3】獨国特許出願公開第2302564号明細書

【特許文献4】獨国特許出願公開第2059570号明細書

【特許文献5】歐州特許出願公開第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 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 processable 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以下のツェレウイ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以下のツェレウイ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、

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

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 Liebigs 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ことができる。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のツェレウェイチノフ活性水素を有し、450～100,000g／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-ヘキサン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450～5000g／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、スペリン酸、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-ヘキサンジオール、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-ヘキサンジオール）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-ヘキサンジオール-ネオペンチルグリコールポリアジペート、1,6-ヘキサンジオール-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450～5000g／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。

10

20

30

40

50

【0019】

1分子あたり平均1.8~3.0のツェレウイチノフ活性水素原子を有し、60~100,000g/molの分子量を有する、ヒドロキシリ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。

【0020】

100~5,000g/molの(数平均)分子量を有し、1分子あたり平均1.8~2.2のツェレウイ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、ポリオール2)として特に好ましい。

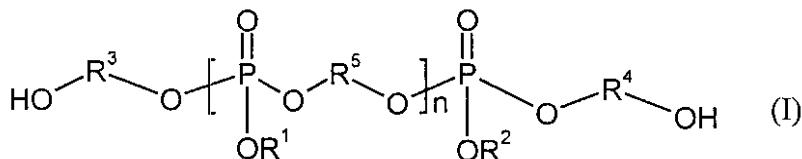
【0021】

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。100~5,000g/molの分子量を有し、1分子あたり平均1.8~2.2のツェレウイ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。

【0022】

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。

【化1】



【0023】

式中、R¹およびR²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)基を示す；

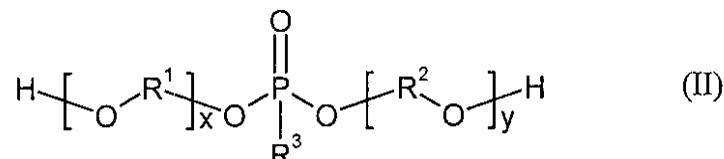
R³、R⁴およびR⁵は、同一であっても、あるいは異なっていてもよく、各々は独立して、1~24の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキレン基、6~20の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、6~30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキレン(aralkylene)基、または6~30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリーレン(alkarylene)基を示す；

nは0~100の数を示す。

【0024】

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。

【化2】



【0025】

10

20

30

40

50

式中、R¹ および R² 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；

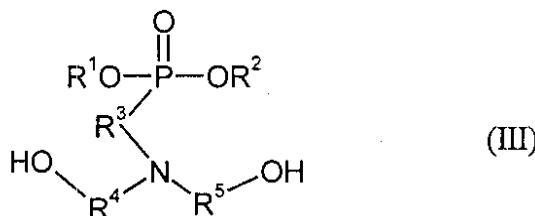
R³ は、水素原子、1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキル基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキル基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリール (alkaryl) 基を示し；

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、R¹ および R² 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；

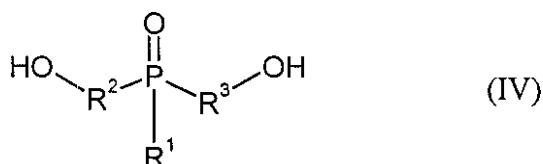
R³ は、1 ~ 24 の炭素原子を有する分岐した若しくは分岐していないアルキレン基、6 ~ 20 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアラルキレン (aralkylene) 基、または 6 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカリーレン (alkarylene) 基を示し。 30

R⁴ および R⁵ 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、R¹ 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；

R²およびR³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。

【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のツェレウイチノフ活性水素原子を有し、60～400g/mol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-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、および、特には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)、およびエトキシリ化ビスフェノール(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リアミン、N-メチルモルホリン、N,N'-ジメチルビペラジン、2-(ジメチルアミノエトキシ)エタノール、ジアザビシクロ-(2,2,2)-オクタン等、ならびに、特には有機金属化合物、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】

10

20

30

40

50

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、およびシリコーン化合物）、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纖維状の補強材、例えば、無機纖維がある。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）、または獨国特許出願公開明細書（D E - 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、それらの溶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、溶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、プレポリマーリ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 85 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、多軸スクリュー押出機（例えば、二軸スクリュー押出機 ZSK ）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、 NCO 基対 NCO 反応性基の合計の当量比が、好ましくは 1.2 : 1 ~ 10 : 1 となるようとする。

10

【 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 TPU 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ュー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、多軸スクリュー押出機（例えば、二軸スクリュー・ニーダー ZSK ）において実施される。

20

【 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、実施され得るよう選択される。

30

【 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 TPU 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。

40

【表1】

TPU配合:

ポリオール1:	Terathane(登録商標)1000	52. 3重量部	10
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	

Terathane(登録商標)1000: 数平均分子量Mnが1000g/mol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Mn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-ヒドロキシシンナメート))メタン、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Inc.)から市販されている。

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ZSK53(Werner/Pfleidererの二軸スクリュー押出機)の第1ハウジングに連続的に計量供給した。

【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、ZSK53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。スクリューの速度は290rpmであった。

【0055】

スクリューの終端で、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】

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、3xDN20(スルサー(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

20

30

30

40

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、ZSK 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。

【0058】

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、DN18 スタティック・ミキサーおよびチューブ (長さ - 直径比 : 80) 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、ZSK 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 3 と同様にして、混合および / または計量供給した。

10

製品の試験結果を表に示す。

【0059】

MVR 値 (MVR = メルト・ボリューム・レート) の測定 :

グラニュールの MVR 値は、ISO1133 に従って 10 kg の重量で測定した。

【0060】

射出成形物品の製造 :

実施例 1 ~ 4 の各 TPU グラニュールを、射出成形機 D60 (Mannesmann の 32 スクリュー) で溶融して (溶融温度約 230) 、シート (125 mm × 50 × 2 mm) に成形した。

20

【0061】

チューブ押出 :

実施例 3 および 4 の各 TPU グラニュールを、一軸スクリュー押出機 30 / 25D (Bielabender の Plasticorder PL 2000-6) にて溶融し (計量供給 3 kg/h; 230 ~ 195) 、チューブ・ダイを経由させて押し出してチューブにした。

【0062】

室温での機械的試験 :

100 % 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、DIN 53405 に従って測定した。

【0063】

30

耐炎特性の測定 :

耐炎特性を UL 94 V に従って、試験片の厚さ 3 mm 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 14 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 346 頁以下、Hanser Verlag、ミュンヘン、1990) で説明されている。)

【0064】

この試験において、等級 V0 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 V2 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

【0065】

【表2】

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 モジュラス [MPa]	引裂 強さ [MPa]	UL 94 試験 (3 mm)	チューーブ 押出
1*	ZSK 53	hous. 1 ZSK	hous. 1 ZSK	hous. 1 ZSK	hous. 1 ZSK	粘着性	20	6.7	39
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		V 2
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
4	3xDN20/ 1xDN18/ チューーブ/ 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/Pfeiderer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

1xDN 18 = スルザー(Sulzer)の1つのスタティック・ミキサー DN 18

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つた（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つて、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、 $> 30 \text{ MPa}$ 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（TPU）を連続的に製造する複数段階から成る方法であつて、

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以下のツェレウイ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であつて、平均で1.8以上3.0以下のツェレウイ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

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以下のツェレウイ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)（ともにツェレウイ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)ポリカーボ

50

ボネットポリオール、(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、ツェレウイ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、ヘキサンジオール、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、ツェレウイ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以下のツェレウイ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、多軸スクリュ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 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、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 5 0 2 2 6 フレッヒエン、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 4 2 6 9 9 ゾーリンゲン、レードルファー・シュトラーセ 6 6 番

(72)発明者 ルートヴィヒ・トラベルト

ドイツ連邦共和国 4 7 8 0 2 クレーフェルト、ライデルシュトラーセ 6 7 番

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 7 7 3 2 6 (JP, A)

国際公開第 0 1 / 0 4 0 3 4 2 (WO, A 1)

特開平 0 5 - 2 7 1 3 7 0 (JP, A)

特開平 1 0 - 0 8 1 7 2 5 (JP, A)

特表 2 0 0 4 - 5 1 0 8 5 4 (JP, A)

特表平 0 4 - 5 0 4 1 3 8 (JP, A)

特開昭 6 1 - 0 5 1 0 2 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7

W P I

C A p l u s (S T N)