

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5020097号
(P5020097)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.

F 1

B29B 7/46	(2006.01)	B 29 B 7/46
C08G 18/00	(2006.01)	C 08 G 18/00
C08G 18/65	(2006.01)	C 08 G 18/65
B29K 75/00	(2006.01)	B 29 K 75:00

D
D

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-553596 (P2007-553596)
 (86) (22) 出願日 平成18年1月31日 (2006.1.31)
 (65) 公表番号 特表2008-528340 (P2008-528340A)
 (43) 公表日 平成20年7月31日 (2008.7.31)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2006/050550
 (87) 國際公開番号 WO2006/082183
 (87) 國際公開日 平成18年8月10日 (2006.8.10)
 審査請求日 平成20年9月5日 (2008.9.5)
 (31) 優先権主張番号 102005004967.2
 (32) 優先日 平成17年2月3日 (2005.2.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 ショルツ, ギュンター
 ドイツ、4 9 4 4 8、レムフェルデ、モル
 デシュトラーセ、1 0

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エラストマーを連続的に製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑的に加工可能なポリウレタンエラストマーを連続的に製造する方法であって、
 - ポリイソシアネート (A)、
 - ポリイソシアネート (A) のイソシアネート基含有量に対して、1 ~ 80 当量 % の化合物 (B) (但し、化合物 (B) は、ツェレビチノフ活性水素原子の平均数が少なくとも 1.8、且つ最大で 3.0 であり、平均モル量が、450 g / mol ~ 5000 g / mol である。)、
 - ポリイソシアネート (A) のイソシアネート基含有量に対して、12 ~ 99 当量 % の、鎖延長剤 (C) (但し、鎖延長剤 (C) は、1 分子当りの、ツェレビチノフ活性水素原子の平均数が少なくとも 1.8、且つ最大で 3.0 であり、数平均モル量が、60 g / mol ~ 400 g / mol である。)、
 - ポリウレタンエラストマーの合計量に対して、0 ~ 30 質量 % の触媒及び他の助剤及び添加剤 (D)、(但し、ポリイソシアネート (A) の、化合物 (B)、鎖延長剤 (C)、他の助剤及び添加剤 (D) の合計に対するモル NCO : OH 比が、0.9 : 1 ~ 1.2 : 1 である。)
 を、セルフクリーニングツインスクリュー押出機内に計量導入する工程、及び
 次にその混合物を、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機から、反応を完了させるための第 2 の装置に移す工程、
 を有し、

前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機は、スクリュー外径が32～62mmの範囲であり、せん断速度が6000s⁻¹を超えて13188s⁻¹以下の範囲で、及び滞留時間が、1～20sの範囲に設定されており、及び

前記第2の装置が、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機とは異なる装置であり、且つ前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機から分離されていることを特徴とする方法。

【請求項2】

前記第2の装置が、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機よりもせん断速度が低い、ツインスクリュー押出機であり、該第2の装置のスクリュー外径は、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機のスクリュー外径よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の方法。10

【請求項3】

前記第2の装置が、連続的に回転する、加熱可能なコンベアベルトであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】

ポリイソシアネート(A)が、以下に列挙された、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(但し、少なくとも97%が、4,4'-異性体である。)、ヘキサメチレン1,6-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、及びイソホロンジイソシアネート。

から選ばれる物質又は該物質の複数種類の混合物であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の方法。20

【請求項5】

ツエレビチノフ活性水素原子を含む化合物(B)が、以下に列挙された、ポリエステルオール、ポリエーテルオール、及びポリカルボナートジオール、から選ばれる物質又は該物質の複数種類の混合物であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の方法。

【請求項6】

鎖延長剤(C)が、以下に列挙された、エタンジオール、プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、及び1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、から選ばれる物質又は該物質の複数種類の混合物であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の方法。30

【請求項7】

ポリイソシアネート(A)、化合物(B)、鎖延長剤(C)、及び、所望により、触媒及び他の助剤及び添加剤(D)が、6000s⁻¹を超えるせん断速度で運転されるセルフクリーニングツインスクリュー押出機の第1供給部分に、一緒に計量導入されることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の方法。

【請求項8】

化合物(B)と鎖延長剤(C)が、6000s⁻¹を超えるせん断速度で運転されるセルフクリーニングツインスクリュー押出機の供給部分に計量導入される前に、予備混合されることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の方法。40

【請求項9】

化合物(B)と鎖延長剤(C)が、6000s⁻¹を超えるせん断速度で運転されるセルフクリーニングツインスクリュー押出機の供給部分に計量導入される前に、予備混合され、及び、該予備混合が、特に力学的混合原理で運転される混合ヘッド又は静的混合器を使用して行われることを特徴とする請求項1～8の何れか1項に記載の方法。

【請求項10】

ポリイソシアネート(A)及び化合物(B)が、6000s⁻¹を超えるせん断速度で運転されるセルフクリーニングツインスクリュー押出機の第1供給部分に計量導入され、そして、鎖延長剤(C)が、セルフクリーニングツインスクリュー押出機の下流側に設けら50

れた別の供給部分に計量導入されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

6000 s^{-1} を超えるせん断速度で運転されるセルフクリーニングツインスクリュー押出機の L / D 比が、少なくとも 8 であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

混合部分が、 6000 s^{-1} を超えるせん断速度で運転されるセルフクリーニングツインスクリュー押出機の押出スクリューの全長の 5 / 100 ~ 25 / 100 を占めることを特徴とする請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

射出成形部分又は押出成形物を製造する方法であって、
請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の方法により得られる1種以上の熱可塑性ポリウレタンエラストマーを、型内に射出するか、又は押し出す工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の方法により得られる、1種以上の熱可塑的に加工可能なポリウレタンエラストマーを含む、射出成形部分又は押出成形物。

【請求項 1 5】

前記第 2 の装置が、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機よりもせん断速度が低い、ツインスクリュー押出機であり、

20

前記第 2 の装置が、 800 s^{-1} ~ 3200 s^{-1} のせん断速度で運転されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

第 2 の装置の運転温度が、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機よりも低いことを特徴とする請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

第 2 の装置の運転温度が、200 以下であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

30

前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機が、ねつか要素を含まないことを特徴とする請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、均一性が改良された、熱可塑的に加工可能なポリウレタンエラストマーに関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑的に加工可能なポリウレタンエラストマー (TPUs ; 複数種類のTPU) は、比較的以前から公知である。これらの卓越した物理・機械的特性及び良好な化学的特性は、出発材料及びその化学量論的割合及び製造条件の選択により、広い範囲で調節が可能であり、そして高価値の熱可塑的に加工可能なエラストマー合成樹脂の中で、近年その地位を強めている。

40

【0003】

TPUs は、イソシアネートに対して反応性の末端基、特にOH基を有する、実質的に直鎖状の化合物（すなわち、特にジヒドリックポリエーテル - 又はポリエステルアルコール）から、及び二官能性イソシアネート及び短鎖二官能性鎖延長剤、特にアルコールから、助剤と安定剤を添加し、ポリアディションの機構により、最終製品の特性の調整を考慮して製造される。最も良く知られている製造方法は、1 - ショット法とプレポリマー法で

50

ある。1 - ショット法では、全ての成分が単一工程で互いに反応され、そして、プレポリマー法では、通常、イソシアネート基を含む前駆物質（プレポリマー）を、イソシアネート及びマクロジオールの出発成分から形成することから開始され、次に前躯体が、第2工程で直ちに、又は後に鎖延長剤と反応されて最終製品が得られる。

【0004】

工業的な製造目的で主に行なわれる連続製造方法は、ベルト法又は反応性押出成形法である。結果物であるTPUs（TPUの複数形）は、次に通常、2種の最も良く知られている熱可塑的加工法（射出成形又は押出成形）によって更に加工される。ここで、管状及びホイル（箔）状への押出成形に、TPUの材料品質が最も高く要求される。このことの要因は、1つには、射出成形(injection molding)と比較した場合に、低いせん断力に起因して、分解挙動（分散挙動）が不十分であることがある。このために、製品マトリックスの融点よりも高い融点を有する不均一部分（不均一性）が十分に解消されないこと、そして、このために、製品マトリックスとは異なる屈折率を有する、光学的（目視的）に目立つ概観像が発生することである。他の要因として、押出成形の連続工程は、加工温度範囲内でTPUsの溶融粘度を一定にすることが非常に要求されることが挙げられる。

10

【0005】

内部基準(internal standards)を使用したTPUsの製品の均一性の評価用の材料試験は、従って、三次元的及び色的にはっきりと境界付けられた不均一領域（いわゆる、斑点又は炎状模様）の目視的、光学的評価に基づくのみならず、マトリックスからの目視可能な境界を有しない不均一領域（これらは透明なTPU押出物において、「スジ」として識別可能であり、そして著しく異なる粘性を有する材料が、製造物に不均一に分散していること起因する）にも基づいている。

20

【0006】

特許文献1（DE-C 19924089）は、柔軟化挙動（特性）が改良された均一なTPUsを製造するための、1 - ショット計量導入法を提案している。この1 - ショット計量導入法では、最初に、ポリイソシアネート、ポリオール、及び鎖延長剤を含むTPU反応性混合物の全部を、 $500 \sim 50000 \text{ s}^{-1}$ の高せん断速度、及び設定された温度で、最長で1sという非常に短い攪拌時間（混合時間）で、静的混合器内で均一に混合し、そして、結果物である反応混合物を、（所望により、第2の静的混合器を使用して）押出成形機内に計量導入している。

30

【0007】

特許文献2（DE-A 19924090）は、同様の方法目的（柔軟化挙動が改良されたTPUsの製造）を有しており、及び攪拌状態の管状反応器内で、設定された攪拌速度と処理量で反応混合物を形成し、そして次に押出成形機内でTPUの形成を完了している。

【0008】

両方法とも、軟化点(softening point)が低い、均一なTPUグレードの製造に特に役立つ。

【0009】

上記両方法の実質的に不利な点は、しっかりと内部メッシュ（櫛状化）されたツインスクリュー押出成形機と比較して、混合器（静的混合器、及び攪拌状態の管状反応器）のセルフクリーニング（自己洗浄性）が不足していることである。従って、この方法では、デッドゾーンに製造堆積物(product deposit)が生じ、そしてこれらは、静的混合器又は管状反応器の自由流の断面を狭くし、及び最終的には閉塞する要因になり、そして製造工程の安定性と連続性を制限する。更に、混合時間と滞留時間を（特に、静的混合器を使用した反応予備混合において）非常に短くすることは、後の押出成形機内の製造混合物に（特に材料の均一性に）不利な結果を与える。

40

【0010】

特許文献3（DE-A 2302564）は、セルフクリーニングツインスクリュー押出機と、その後部で直接的に接続されたシングルスクリュー押出成形機とを組合せ、仕上つ

50

た製造物が過熱されることを避けるために、混合工程と（混合工程が）既に完了した後のポリマー合成とに分離することを提案している。不均一な小領域を有していない、均一な最終製造物を得るために、臨界反応相（該臨界反応相において、反応混合物が非常に粘着性で、そして粘度が 200 ~ 700 poise である。）が、「ねつか要素」から成るスクリュー領域に通される。ここで、スクリュー領域は、ねつか周波数が約 15 Hz 以下、及びフライトランド（歯）とバレル壁との径方向クリアランスにおける速度勾配（せん断速度；velocity gradient）が 2000 s⁻¹ を超える。例えば、径方向クリアランスにおける 4170 s⁻¹ という値が、せん断製造物における最大速度勾配（最大せん断速度）として挙げられる。

【0011】

10

【特許文献 1】DE - C 19924089

【特許文献 2】DE - A 19924090

【特許文献 3】DE - A 2302564

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

20

しかしながら、実際には、これら運転条件、すなわち、約 4170 s⁻¹ という最大速度勾配では、不均一な小領域を有しない、均一な製造物の製造に、長期間にわたる安定性を得ることができないことがわかった。

【0013】

20

従って、本発明の目的は、一貫した、及びメンテナンスの必要性が低く、そして原料材料内の種々の反応に対して実質的に抵抗力を有している（汚れることがない）、そして不均一な小領域を有しない均一な製造物を製造することができる連続的方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

この目的は、熱可塑的に加工可能なポリウレタンエラストマーを連続的に製造する方法であって、

- ポリイソシアネート（A）、
- ポリイソシアネート（A）のイソシアネート基含有量に対して、1 ~ 80 当量 % の化合物（B）（但し、化合物（B）は、ツェレビチノフ活性水素原子の平均数が少なくとも 1.8、且つ最大で 3.0 であり、平均モル量が、450 g / mol ~ 5000 g / mol である。）、

30

- ポリイソシアネート（A）のイソシアネート基含有量に対して、12 ~ 99 当量 % の、鎖延長剤（C）（但し、鎖延長剤（C）は、1 分子当りの、ツェレビチノフ活性水素原子の平均数が少なくとも 1.8、且つ最大で 3.0 であり、数平均モル量が、60 g / mol ~ 400 g / mol である。）、

- ポリウレタンエラストマーの合計量に対して、0 ~ 30 質量 % の触媒及び他の助剤及び添加剤（D）、（但し、ポリイソシアネート（A）の、化合物（B）、鎖延長剤（C）、他の助剤及び添加剤（D）の合計に対するモル NCO : OH 比が、0.9 : 1 ~ 1.2 : 1 である。）

40

を、セルフクリーニングツインスクリュー押出機内に計量導入する工程、及び
次にその混合物を、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機から、反応を完了させるための第 2 の装置に移す工程、
を有し、

前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機は、スクリュー外径が 32 ~ 62 mm の範囲であり、せん断速度が 6000 s⁻¹ を超えて 13188 s⁻¹ 以下の範囲で、及び滞留時間が、1 ~ 20 s の範囲に設定されており、及び

前記第 2 の装置が、前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機とは異なる装置であり、且つ前記セルフクリーニングツインスクリュー押出機から分離されていることを特

50

徵とする方法によって達成される。

【0015】

混合処理を、TPUsの製造における分子量増加から分離し、これらのそれぞれの工程用の異なる押出成形機を使用し、混合処理を非常に速いせん断速度で、及び短い滞留時間で行なうことで製造物の均一性が非常に改良され得ることがわかった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

使用可能なポリイソシアネートとの関係で、本発明は限定されるものではない。ここで、使用されるポリイソシアネートは、単一物質で良く、又他に、複数種類の物質の混合物で良く、これら物質は、好ましくは以下に列挙された、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(但し、少なくとも97%が、4,4'-異性体である。)、ヘキサメチレン1,6-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、及びイソホロジイソシアネートから選ばれるものである。

【0017】

ツェレビチノフ活性水素原子の平均数が少なくとも1.8で且つ最大で3.0である化合物は、同様に、ポリウレタン化学において通常の、及びイソシアネートに対して反応性の、実質的に直鎖状の物質又はこれらの混合物である。イソシアネートに対して反応性の通常の基は、特に、水酸基、及びまたアミノ基、メルカプト基、又はカルボン酸基である。ここで、この化合物は、ポリエステルオール、ポリエーテルオール又はポリカルボネトジオールであることが好ましい。

【0018】

ツェレビチノフ活性水素原子を有する長鎖化合物の平均モル量(average molar mass)は、450g/mol~5000g/molであり、これら化合物が使用される割合は、ポリイソシアネートのイソシアネート基の含有量に対して1~80当量%である。

【0019】

TPUs用の第3の出発材料は、ポリイソシアネートのイソシアネート基含有量に対して、12~99当量%の、鎖延長剤(C)(但し、鎖延長剤(C)は、1分子当りの、ツェレビチノフ活性水素原子の平均数が少なくとも1.8で且つ最大で3.0であり、平均モル量が、60g/mol~400g/molである。)である。鎖延長剤(鎖増量剤)は、好ましくは、以下に列挙された、エタンジオール、プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、及び1,4-ジ(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノンから選ばれる物質又は該物質の複数種類の混合物である。

【0020】

適切な触媒及び通常の助剤及び添加剤等も使用することができる。適切な触媒は、例えば、チタンエステル、鉄化合物、錫化合物、例えば、第一錫ジアセテート、第一錫ジオクトエート、第一錫ジラウレート、ジブチルチニジアセテート、及びジブチルチニラウレート等の有機金属化合物である。通常の助剤及び添加剤の例は、可塑剤、潤滑剤、分子量調節剤、難燃剤(fame retardants)、無機/有機充填剤、染料、顔料、及び(加水分解、光及び熱分解に対する)安定剤である。

【0021】

ポリイソシアネート、ツェレビチノフ活性水素原子を有する長鎖化合物、及び鎖延長剤の使用量は、ポリイソシアネートの、ツェレビチノフ活性水素原子を有する長鎖化合物、鎖延長剤、及び所望により助剤及び添加剤の全体に対する、NCO:OH比が0.9:1~1.2:1になるように相互にバランスされる。

【0022】

出発材料は、高速のせん断速度で運転されるセルフクリーニングツインスクリュー押出機内に計量導入され、そして混合物は、セルフクリーニングツインスクリュー押出機から別の装置(第2の装置)に移され反応が完了する。

【0023】

使用可能なツインスクリュー押出機は、原則として、必要とされる少なくとも6000

10

20

30

40

50

s^{-1} の速度勾配（せん断速度）を提供可能な何れの装置であっても良い。これらは、通常、2個のスクリューが協同回転する装置である。特に、スクリューのクリアランス（ゆとり）、すなわち、スクリューフライトランド（スクリューの歯）とバレルの内壁との間の距離が、特に約0.2~0.5mmの範囲になければならない。スクリューのクリアランスが狭いことにより、対応する装置は、小体積装置となり、装置を通る材料の処理量が限られたものとなる。

【0024】

直径が32~62mmのセルフクリーニングツインスクリュー押出成形機を選択することが好ましい。更に、L/D比、すなわちスクリュー長さのスクリュー径に対する割合が、少なくとも8であるセルフクリーニングツインスクリュー押出成形機が好ましい。

10

【0025】

押出スクリューの混合部分（混合領域）は、セルフクリーニングツインスクリュー押出成形機内の、押出スクリューの全長の5/100~25/100を占めることが有利である。

【0026】

例えば、Werner & Pfeidere, StuttgartからのZSK43M vツインスクリュー押出成形機が適切である。

【0027】

押出成形機内の速度勾配（類義語：せん断速度）は、以下の式で定義される。

【0028】

速度勾配(1/s) = 2 · · 回転速度(1/s) · スクリューの外半径(mm) / 半径方向クリアランス(mm)

20

ここで、スクリューの外半径は、スクリューの外径の1/2である。例えば、スクリューの外径は、Werner & Pfeidere, StuttgartからのZSK43M v押出成形機では、42mmである。

【0029】

半径方向クリアランス又はギャップ広さは、スクリューのフライトランドと押出成形機のバレルの内壁の間の距離である。上述したZSK43M v押出成形機では、半径方向クリアランスは0.25mmである。

【0030】

反応混合物は、セルフクリーニングツインスクリュー押出成形機から別の装置（第2の装置）へと、反応を完了させるために移される。別の装置（第2の装置）は、せん断速度が低い（低速せん断速度の）ツインスクリュー押出成形機、連続的に回転する加熱可能なコンベアーベルト又は他にシングルスクリュー押出成形機であることが可能であり、好ましい。

30

【0031】

ここで、低速せん断速度は、主に、第1のセルフクリーニングツインスクリュー押出成形のものよりも実質的に遅いせん断速度、特に800s⁻¹~3200s⁻¹、好ましくは1200s⁻¹~2400s⁻¹の範囲を意味する。

【0032】

ここで、特に使用して良い押出成形機は、半径方向クリアランスを0.5~1.4mm、好ましくは0.6mm~1.1mmの範囲に有している。これらは大容量(high-volume)押出成形機であり、これは、（この方法の第1工程のために記載したツインスクリュー押出成形機との比較がされた場合には、）材料の処理量が実質的により大きいことを意味する。

40

【0033】

例えば、スクリューの外径が91.8mmで半径方向クリアランスが0.6mmのWerner & Pfeidere, StuttgartからのZSK92Mcツインスクリュー押出成形機が使用可能である。

【0034】

50

本方法の1実施の形態では、ポリイソシアネート、ツェレビチノフ活性水素原子を有する長鎖化合物、及び鎖延長剤、及び所望により、触媒及び更なる助剤及び添加剤(D)と一緒に、ツインスクリュー押出成形機の第1供給部分に(高せん断速度で)計量導入される。

【0035】

この代わりに、セルフクリーニングツインスクリュー押出成形機の供給部分に計量導入する前に、ツェレビチノフ活性水素原子を有する長鎖化合物と鎖延長剤とを予備混合することも可能であり、この予備混合は、特に力学的混合原理で運転される混合ヘッド又は静的混合器を使用して行うことができる。

【0036】

この代わりに、ポリイソシアネート、及びツェレビチノフ活性水素原子を有する長鎖化合物を最初に、高せん断速度で運転されるツインスクリュー押出成形機の第1供給部分に計量導入し、そして、鎖延長剤を上記ツインスクリュー押出成形機の下流に設けられた別の供給部分に計量導入することが可能である。

【0037】

本発明の方法によって得られたTPUsは、特に射出成形部分又は押出成形物を製造するのに使用される。

【0038】

本願発明は、非常に均一である、すなわちスジのない、及び不均一な小領域を有しないTPUsを提供する。

【0039】

本方法は、一貫工程であり、そして、必要とされるメンテナンスの程度が低く、そして特に、高せん断速度で運転されるツインスクリュー押出成形機内に堆積物(deposit)が生じない。更に、高せん断勾配での強力な予備混合が反応の進行を速め、そして従って、処理量が増加可能となる。本方法は、使用する原料の種々の反応に対して実質的に抵抗力を有する(汚れることがない)。

【実施例】

【0040】

本発明にかかる実施例を用いて、以下に本発明を詳細に説明する。

【0041】

実施例1～4

実施例1～4では、以下の混合仕様を使用した。各成分は質量部で記載されている。

【0042】

ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(ポリイソシアネートA) 26.00

ポリブタンジオール1,4-アジペート、モル量約2450g/mol 66.66

(化合物B)

1,4-ブタンジオール(鎖延長剤C) 6.80

ElastorgranからのElastostab(登録商標)HO1(加水分解安定剤D) 0.53

第1錫ジオクテート(触媒) 10ppm

TPUペレットの合計量に対して、0.05質量%のエチレンビスステアリルアミドを、抗塊状化剤(anticaking aid)として、粉体状でTPUペレット(ポリウレタンエラストマーペレット)と混合した。

【0043】

実施例1(本発明にかかるものではい)

化合物B、鎖延長剤C、加水分解安定剤D、及び触媒の混合物を、150に予熱し、Werner & Pfleiderer, StuttgartからのZSK92ツインスクリュー押出成形機(スクリュー長さ48D、及び半径方向クリアランス0.6mm)の第1バレル部分に供給し、及びこれとは別にポリイソシアネートAを65に予熱して同一の押出成形機の第1バレル部分に供給した。ツインスクリュー装置の回転速度は、280r

10

20

40

50

pmであった。バレル部分用に設定した温度は、流れ方向において、スクリューの最初の3分の1部位で200、次の3分の2部位で170、そして最後の第3部位で190であった。生産量は850kg/hであった。

【0044】

溶融物を水を使用してペレット化し、そして統合的な遠心乾燥を行った後、このペレットを約80～90で最終的に乾燥し、そして次に射出成形を使用して更に加工し、テスト部品を得た。均一性を評価するために、ペレットから円形管の押出も行った。

【0045】

実施例2(本発明にかかるもの)

実施例1と異なり、同一の仕様での工程を所定の装置内で行った。ここで、該装置は、第1の小体積の、高速度で回転する、Werner & Pfeiderer, StuttgartからのZSK43Mvツインスクリュー押出成形機を含むものである。該押出成形機は、実施例1に記載されたZSK92ツインスクリュー押出成形機の、(下流方向に)第1のバレル部分の左側と連結されている。

【0046】

ZSK43ツインスクリュー押出成形機の回転速度は、1000rpm(1000min⁻¹)であり、そして、混合部分は、そのスクリューシステムの長さの約7%を占めていた。ZSK43ツインスクリュー押出成形機92のバレル部分1～12用に設定した温度は、一貫して210であった。ZSK92ツインスクリュー押出成形機のスクリュー回転速度及びバレル部分温度は、実施例1に記載したものと同様であった。処理量、ペレット化、及びペレット処理は、実施例1におけるものと同様であった。

【0047】

実施例3(本発明にかかるもの)

手順は、実施例2におけるものと同様であったが、しかし実施例2とは異なり、ZSK43Mvツインスクリュー押出成形機のスクリュー回転速度を1500rpmに増加し、そして、処理量を1000kg/hに増加した。

【0048】

実施例4(本発明にかかるもの)

手順は、実施例2におけるものと同様であったが、しかし実施例2とは異なり、ZSK43Mvツインスクリュー押出成形機のスクリュー回転速度は700rpmであった。

【0049】

実施例5及び6

実施例5及び6では、以下の混合仕様を使用した。原料混合物の各成分は質量部で記載されている。

【0050】

ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(ポリイソシアネートA)	36.17
ポリテトラメチレングリコール、モル量約1000g/mol	55.81
(化合物B)	

1,4-ブタンジオール(鎖延長剤C)

8.02

テトラブチルオルトチタネート(触媒)

7.5ppm

40

【0051】

実施例5(本発明にかかるものではない)

装置は、実施例2～4におけるものと同様の装置、すなわち、小体積ZSK43Mvツインスクリュー押出成形機を使用し、そして、該装置は、大体積ZSK92ツインスクリュー押出成形機に連結されていた。化合物B、鎖延長剤、及び触媒からなる混合物、及びこれとは別に、ポリイソシアネートAを140で、ZSK43Mvツインスクリュー押出成形機の第1バレル部分(第1容器)に計量導入した。ZSK43Mvツインスクリュー押出成形機の回転速度は、600rpmであった。ツインスクリュー押出成形機のバレル部分1～12用の温度設定は、一貫して20であった。大体積ZSK92ツインスクリュー押出成形機内のスクリュー回転速度は、250rpmであり、そして、バレル部分

50

用の温度設定は、スクリューの最初の3分の1の部位で190、次の3分の2の部位で160、及び最後の第3の部位で180であった。処理量は、700kg/hであった。ペレット化及びペレットの処理を実施例1と同様に行った。

【0052】

実施例6(本発明にかかるもの)

小体積ツインスクリュー押出成形機のスクリュー回転速度を900rpmに増加したこと以外は、実施例5のものに類似した手順で行った。

【0053】

実施例7(本発明にかかるもの)

以下の混合仕様を使用した。原料混合物の各成分は質量部で記載されている。

10

【0054】

ポリ(1,4-ブタンジオール/1,6-ヘキサンジオール)アジペート

70.75

モル量約2200g/mol(化合物B)

ヘキサメチレンジイソシアネート(ポリイソシアネートA) 18.80

1,6-ヘキサンジオール(鎖延長剤C) 9.36

n-オクタノール(鎖調節剤D1) 0.46

ElastogranからのElastostab(登録商標)HO1(加水分解安定剤D2) 0.58

第1錫ジオクトエート(触媒) 0.05

20

160に加熱され、そして、化合物B, n-オクタノール、触媒、及び加水分解安定剤から成る混合物、及びこれとは別に(分離した)、ポリイソシアネートAを小体積ZSK43ツインスクリュー押出成形機の第1バレル部分に運んだが、該押出成形機は、実施例2に記載したように、大体積ZSK92ツインスクリュー押出成形機と連結されていた。これに対し、鎖延長剤1,6-ヘキサンジオールをバレル部分8に供給した(バレル部分8は、ZSK43Mvの下流に位置している。)。スクリュー回転速度は、ZSK43用に750rpm、及びZSK92用に160rpmに設定された。ペレット化(小球化)及び更なる処理を、実施例1に類似した方法で行った。

【0055】

実施例1~7で得られたTPUs内の均一性と、斑点(不均一な小領域)の含有量の評価

30

評価のために、Brabender社からのPLE331Extrusograph(押出機)を使用し、対応するTPUペレットから、チューブダイヘッドを介して、外径が9.5mm及び内径が6.3mmのチューブ形状物を押出した。該PLE331Extrusographは、芯部分(ルート径)が次第に大きくなるスクリュー(1:2)、及び溝状供給部を備えており、スクリューの回転速度は30rpmであった。

【0056】

Extrusographの温度設定は、ゾーン1が180、ゾーン2が190、ゾーン3が200、測定リングが190、及びプロフィールヘッドが200であった。

40

【0057】

均一性と斑点を目視的に評価した。このために、円形管を参照試料と比較した。ここで、押出成形に適切な「斑点のないチューブ品質」は、「最大直径が0.5mmの斑点(不均一な小領域)の数が、1mの管において最大2個である」と定義される。

【0058】

以下の表に、実施例1~7の結果を示す。

【0059】

【表1】

実施例	混合装置 (これのみ又 は第1押出 成形機)	混合装置に おける、 スクリュー 回転速度 (rpm)	混合装置に おける、 せん断勾 配、計算値 (1/s)	混合装置内 の滞留時間	均一性	押出用の 適切性
比較	ZSK 92	280	2247	26	スジと斑点 が多い	不適切
2	ZSK 43 Mv	1000	8792	5.7	スジと斑点 無	適切
3	ZSK 43 Mv	1500	13 188	3.8	スジと斑点 無	適切
4	ZSK 43 Mv	700	6154	8.1	スジが少し 有、斑点無	かろうじて 適切
比較	ZSK 43 Mv	600	5275	9.4	スジと斑点 が少し有	不適切
6	ZSK 43 Mv	900	7912	6.3	スジと斑点 無	適切
7	ZSK 43 Mv	750	6593	7.5	スジが少し 有、斑点無	適切

【0060】

結果は、相前後して連結された2台の押出成形機（ここで、第1の押出成形機（混合装置）が少なくとも 6000^{-1} で、高いせん断勾配を有する）を使用した装置（システム）内で、押出成形に適切な品質が達成されたことを示している。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 モウルス, マリーアン
　　ドイツ、6 7 2 5 6、ヴァイゼンハイム、ペートホーフェンシュトラーセ、1 0
- (72)発明者 ラヴレンツ, スフェン
　　ドイツ、6 8 1 6 3、マンハイム、ドナースベルクシュトラーセ、1 7
- (72)発明者 パペンフス, ホルスト
　　ドイツ、3 2 3 5 1、シュテムヴェーデ - ハルデム、フォンーデル - ホルスト - ヴェーク、2 5
- (72)発明者 バール, クリストフ
　　ドイツ、4 9 4 5 9、レムブルフ、シュミーデシュトラーセ、1 5 2
- (72)発明者 クレヒ, リュディガー
　　ドイツ、4 9 3 5 6、ディープホルツ、ギンスター・シュトラーセ、1

審査官 岩本 昌大

- (56)参考文献 特開昭50-159590 (JP, A)
　　英国特許第01403693 (GB, B)
　　特開昭49-109497 (JP, A)
　　特表2000-516287 (JP, A)
　　特開2000-344855 (JP, A)
　　特開2003-071829 (JP, A)
　　特開平08-188634 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- B29B 7/00- 7/94
B29C 47/00-47/96
C08G 18/00-18/87
C08G 71/00-71/04