

(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 I
B 2 9 B 7/46 (2006.01)	B 2 9 B 7/46
C O 8 G 18/00 (2006.01)	C O 8 G 18/00 D
C O 8 G 18/65 (2006.01)	C O 8 G 18/65 D
B 2 9 K 75/00 (2006.01)	B 2 9 K 75:00

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-553596 (P2007-553596)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年1月31日 (2006.1.31)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2008-528340 (P2008-528340A)		ア
(43) 公表日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/050550		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02006/082183		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成18年8月10日 (2006.8.10)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成20年9月5日 (2008.9.5)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	102005004967.2	(72) 発明者	ショルツ, ギュンター
(32) 優先日	平成17年2月3日 (2005.2.3)		ドイツ、49448、レムフェルデ、モルデシュトラーセ、10
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

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、ツェレピ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、450g/mol～5000g/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、ツェレピ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、60g/mol～400g/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ウ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ウ押出機から、反応を完了させるための第2の装置に移す工程、

を有し、

10

前記セルフクリーニングツインスクリュウ押出機は、スクリュウ外径が $32 \sim 62 \text{ mm}$ 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、 $1 \sim 20 \text{ s}$ 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ウ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ウ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ウ押出機よりもせん断速度が低い、ツインスクリュウ押出機であり、該第2の装置のスクリュウ外径は、前記セルフクリーニングツインスクリュウ押出機のスクリュウ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】

ツェレピ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、 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ウ押出機の第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、 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ウ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、 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ウ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、 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ウ押出機の第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ウ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ウ押出機の 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ウ押出機の押出スクリュウの全長の $5/100 \sim 25/100$ 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ウ押出機よりもせん断速度が低い、ツインスクリュウ押出機であり、

20

前記第 2 の装置が、 $800\text{ s}^{-1} \sim 3200\text{ s}^{-1}$ 、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ウ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ウ押出機が、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、ポリアディシオンの機構により、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、次に前駆体が、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性加工法（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にある。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の熔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－Ｃ１９９２４０８９）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－Ａ１９９２４０９０）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ウ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、後の押出成形機内での製造混合物に（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－Ａ２３０２５６４）は、セルフクリーニングツインスクリュウ押出機と、その後部で直接的に接続されたシングルスクリュウ押出成形機とを組合せ、仕上

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」から成るスクリュ領域に通される。ここで、スクリュ領域は、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 1 9 9 2 4 0 8 9

【特許文献2】DE - A 1 9 9 2 4 0 9 0

【特許文献3】DE - A 2 3 0 2 5 6 4

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

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、ツェレピ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、ツェレピ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押出機は、スクリュ外径が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押出機から分離されていることを特

50

徴とする方法によって達成される。

【 0 0 1 5 】

混合処理を、T P U s 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】

【 0 0 1 6 】

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、及びイソホロンジイソシアネートから選ばれるものである。

【 0 0 1 7 】

ツェレピ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ートジオールであることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

ツェレピ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、450 g / m o l ~ 5000 g / m o l 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。

【 0 0 1 9 】

T P U s 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、ツェレピ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、60 g / m o l ~ 400 g / m o l 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。

【 0 0 2 0 】

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、ジブチルチンジアセテート、及びジブチルチンジ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(flame 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。

【 0 0 2 1 】

ポリイソシアネート、ツェレピ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、ツェレピ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、N C O : O H 比が 0 . 9 : 1 ~ 1 . 2 : 1 になるように相互にバランスされる。

【 0 0 2 2 】

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ウ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ウ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。

【 0 0 2 3 】

使用可能なツインスクリュウ押出機は、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個のスクリーが協同回転する装置である。特に、スクリーのクリアランス（ゆとり）、すなわち、スクリーフライトランド（スクリーの歯）とバレルの内壁との間の距離が、特に約0.2～0.5 mmの範囲になければならない。スクリ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32～62 mmのセルフクリーニングツインスクリー押出成形機を選択することが好ましい。更に、 L/D 比、すなわちスクリー長さのスクリ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ー押出成形機が好ましい。

10

【0025】

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

【0026】

例えば、Werner & Pfleiderer, StuttgartからのZSK 43 M v ツインスクリ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 ($1/s$) = $2 \cdot$ 回転速度 ($1/s$) \cdot スクリーの外半径 (mm) / 半径方向クリアランス (mm)

20

ここで、スクリーの外半径は、スクリーの外径の1/2である。例えば、スクリーの外径は、Werner & Pfleiderer, StuttgartからのZSK 43 M v 押出成形機では、42 mm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ZSK 43 M v 押出成形機では、半径方向クリアランスは0.25 mm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）ツインスクリー押出成形機、連続的に回転する加熱可能なコンペアーベルト又は他にシングルスクリ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ー押出成形のものよりも実質的に遅いせん断速度、特に $800 s^{-1} \sim 3200 s^{-1}$ 、好ましくは $1200 s^{-1} \sim 2400 s^{-1}$ 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0.5～1.4 mm、好ましくは0.6 mm～1.1 mm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、スクリーの外径が91.8 mmで半径方向クリアランスが0.6 mmのWerner & Pfleiderer, StuttgartからのZSK 92 M c ツインスクリ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、ツェレピ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、ツインスクリュウ押出成形機の第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ウ押出成形機の供給部分に計量導入する前に、ツェレピ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、及びツェレピ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ウ押出成形機の第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ウ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ウ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 2450 g/mol	66.66	
（化合物Ｂ）		
１，４-ブタンジオール（鎖延長剤Ｃ）	6.80	
Elasrogran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）	10 ppm	

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ない）

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ZSK 92 ツインスクリュウ押出成形機（スクリュウ長さ４８Ｄ、及び半径方向クリアランス０．６ mm）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。ツインスクリュウ装置の回転速度は、２８０ r

10

20

30

40

50

p m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、スクリーウの最初の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 & Pfleiderer, StuttgartからのZSK43Mvツインスクリーウ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ツインスクリーウ押出成形機の、（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ツインスクリーウ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、そのスクリーウシステムの長さの約7%を占めていた。ZSK43ツインスクリーウ押出成形機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ツインスクリーウ押出成形機のスクリーウ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ツインスクリーウ押出成形機のスクリーウ回転速度を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ツインスクリーウ押出成形機のスクリーウ回転速度は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
--------------------	--------

【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ツインスクリーウ押出成形機を使用し、そして、該装置は、大体積ZSK92ツインスクリーウ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ツインスクリーウ押出成形機の第1バレル部分（第1容器）に計量導入した。ZSK43Mvツインスクリーウ押出成形機の回転速度は、600rpmであった。ツインスクリーウ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ツインスクリーウ押出成形機内のスクリーウ回転速度は、250rpmであり、そして、バレル部分

用の温度設定は、スクリーンの最初の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ー押出成形機のスクリーン回転速度を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-ヘキサジオール）アジペート

70.75

モル量約2200g/モル（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。）。スクリーン回転速度は、ZSK43用に750rpm、及びZSK92用に160rpmに設定された。ペレット化（小球状化）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PLE331Extrusigraph（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PLE331Extrusigraphは、芯部分（ルート径）が次第に大きくなるスクリーン（1：2）、及び溝状供給部を備えており、スクリーンの回転速度は30rpmであった。

【0056】

Extrusigraph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

10

20

【 0 0 6 0 】

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。

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、ベートホーフェンシュトラッセ、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ッセ、1 7
- (72)発明者 パベンフス, 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 パール, 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ッセ、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ッセ、1

審査官 岩本 昌大

- (56)参考文献 特開昭50 - 1 5 9 5 9 0 (J P , A)
英国特許第0 1 4 0 3 6 9 3 (G B , B)
特開昭49 - 1 0 9 4 9 7 (J P , A)
特表2 0 0 0 - 5 1 6 2 8 7 (J P , A)
特開2 0 0 0 - 3 4 4 8 5 5 (J P , A)
特開2 0 0 3 - 0 7 1 8 2 9 (J P , A)
特開平08 - 1 8 8 6 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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