

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4173097号
(P4173097)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 18/42	(2006.01)	CO8G 18/42	Z
CO8L 75/06	(2006.01)	CO8L 75/06	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	

請求項の数 13 (全 33 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-519125 (P2003-519125)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成14年7月30日 (2002.7.30)</p> <p>(65) 公表番号 特表2004-537621 (P2004-537621A)</p> <p>(43) 公表日 平成16年12月16日 (2004.12.16)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP2002/008452</p> <p>(87) 国際公開番号 W02003/014179</p> <p>(87) 国際公開日 平成15年2月20日 (2003.2.20)</p> <p>審査請求日 平成16年11月2日 (2004.11.2)</p> <p>(31) 優先権主張番号 101 38 298.7</p> <p>(32) 優先日 平成13年8月10日 (2001.8.10)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p>	<p>(73) 特許権者 508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア BASF SE ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし) D-67056 Ludwigshafen, Germany</p> <p>(74) 代理人 100100354 弁理士 江藤 聡明</p> <p>(72) 発明者 ポールマン, ノルベルト ドイツ, 49638、ノルトルプ、ミテルシュトラッセ、8</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ジイソシアナートを、(b1) 融点が150 を超過するポリエステルジオール、(b2) それぞれ融点が150 未満であり、かつ数平均分子量が501~8000 g /モルのポリエーテルジオール及び/又はポリエステルジオール、及び(c) 数平均分子量が62~500 g /モルのジオールとを、数平均分子量が62~500 g /モルのジオール(c) の成分(b2) に対するモル割合を0.1~0.01として反応させることにより得られることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン。

【請求項2】

以下の構造単位

R₄は(b2)としてそれぞれ数平均分子量が501~8000g/モルのポリエーテルジオール及び/又はポリエステルジオールを用いて、又は数平均分子量が62~500g/モルのジオールを用いて得られる基であり、
R₅は炭素原子数2~15の炭素骨格であり、
Xは5~30の整数であり、
n及びmはそれぞれ5~20の整数であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項3】

熱可塑性ポリウレタンの製造方法であって、

(i)熱可塑性ポリエステルとジオール(c)とを反応させ、次いで

(ii)(b1)融点が150を超過するポリエステルジオール、及び必要に応じて(c)ジオール及び(b2)それぞれ融点が150未満であり、かつ数平均分子量が501~8000g/モルのポリエーテルジオール及び/又はポリエステルジオールを含む(i)における反応生成物、及び必要に応じて更に(c)数平均分子量が62~500g/モルのジオールを、(d)触媒及び/又は(e)助剤の存在下または非存在下に、(a)ジイソシアナートと反応させることを特徴とする熱可塑性ポリウレタンの製造方法。

10

【請求項4】

反応(ii)における(c)数平均分子量62~500g/モルのジオールの成分(b2)に対するモル割合が0.2未満であることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】

熱可塑性ポリエステルの数平均分子量が15000~40000g/モルであることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

20

【請求項6】

使用する熱可塑性ポリエステルがポリアルキレンテレフタレート及び/又はポリ-L-乳酸であることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項7】

熱可塑性ポリエステルが180~270で溶融し、ジオール(c)との反応(i)が240~280で行われることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項8】

熱可塑性ポリエステルとジオール(c)との反応が触媒の存在下に行われることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

30

【請求項9】

(i)により得られた反応生成物としてのポリエステルジオール(b1)の数平均分子量が1000~5000g/モルであることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項10】

ブタン-1,4-ジオール及び/又はエタン-1,2-ジオールを、(i)におけるジオール(c)として、及び必要に応じて(ii)におけるジオール(c)として使用することを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項11】

反応(i)及び(ii)を押出反応器において行うことを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

40

【請求項12】

押出反応器が、熱可塑性ポリエステルが溶融する帯域に、中立の混練ブロック及び/又は後方運搬混練ブロック及び後方運搬素子を有し、更に熱可塑性ポリエステルがジオールと反応する帯域にスクルー混合素子、歯付きディスク、及び/又は歯付き混合素子と、後方運搬素子との組み合わせを有することを特徴とする請求項11に記載の製造方法。

【請求項13】

反応(ii)における、イソシアナート基とヒドロキシル基の割合が1:1~1.2:1であることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、(a) ジイソシアナートと、(b1) 融点が150 を超過する、好ましくは151 ~ 260 、特に好ましくは165 ~ 245 のポリエステルジオール、(b2) それぞれ融点が150 未満、好ましくは0 ~ 149 であり、かつ分子量が501 ~ 8000 g /モルのポリエーテルジオール及び/又はポリエステルジオール、及び必要に応じて(c) 分子量が62 ~ 500 g /モルのジオールを反応させることにより得られる熱可塑性ポリウレタンに関する。更に、本発明は熱可塑性ポリウレタンの製造方法、及び新規の熱可塑性ポリウレタンを含む製品に関する。

【0002】

熱可塑性エラストマーは、化学的組成に係わらず標準的な構造上の原則に基づき認識される。これらはポリマー鎖中で硬質ブロックが軟質ブロックに結合しているブロック共重合体である。硬質ブロックとは、その軟化点(ガラス転移温度又は微結晶融点)が使用温度よりも十分に高いポリマーセグメントを意味する。軟質ブロックとは、その軟化点(ガラス転移温度)が使用温度よりも十分に低いポリマーセグメントを意味する。硬質ブロックは熱可塑性処理の間に可逆的に開裂可能であり、冷却により再形成する物理的ネットワークを形成する。

【0003】

典型例は、硬質ポリスチレンブロック(ガラス転移温度、約105)及び軟質ポリブタジエンブロック(ガラス転移温度、約-90)を有するスチレン/ブタジエンブロック共重合体、又は熱可塑性ポリウレタン(TPU)である。後者の製品群は、半晶質(部分的結晶)硬質相として、有機ジイソシアナートと低分子量ジオールとの反応生成物を、更に、非晶質軟質相として、低分子量有機ジイソシアナートと、通常、分子量500 ~ 5000 g /モルのポリエステルジオールもしくはポリエーテルジオールとの反応生成物を含む。

【0004】

しかしながら、この半晶質ポリウレタン硬質相の凝固(結晶)の挙動は非常に多様であり、影響を受けやすく、通常は劣化が生ずる。例えば、インデックス(割合)(イソシアナートのモル数とOH含有成分のモル数の比)を、1.05 ~ 1.20 に増加させると、他のポリマーを添加した場合と同様に、顕著な悪影響が生ずる。慣用の製造方法、例えばベルト法及び押出機法によると、同一組成であっても、実質的に異なる凝固挙動を有するTPUが得られる。しかしながら、あらゆる処理方法において、射出成形または押出成形のいずれであっても一定かつ迅速な凝固速度は、構造物(成形された製品)の一定の品質、性質、例えば剛性、強度、硬度及び耐熱変形(歪曲)性、及び製造費用効率に影響を与える実質的な要因である。

【0005】

TPUのこのような不都合な挙動を補うために種々の努力がなされている。微粒子状のタルク等の核形成剤の添加の他に、迅速に結晶化する他の種類のポリマーを添加することによる改良が試みられてきた。融点の範囲が、慣用のTPU加工温度に非常に良く適合する220 ~ 230 であることにより、好ましいポリブチレンテレフタレートの中でも、部分的結晶(半晶質)ポリエステルが特に頻繁に用いられる。

【0006】

従って、ドイツ特許出願公開第2646647号公報には、予め調製された高分子量ポリエステルと高分子量TPUとの、一軸押出機又は二軸押出機中における調合についての記載がある。ヨーロッパ特許出願公開第334186号公報及びドイツ特許出願公開第4113891号公報には、高分子量ポリエステルとTPUモノマー成分との調合が開示されている。ドイツ特許出願公開第4128274号公報には、この様な方法において5%まで過剰のジイソシアナートを添加する旨の記載がある。相溶性を改善するため、ヨーロッパ特許出願公開第656397号公報には、インデックスが1.16を超過するTPUの使用と、高分子量ポリエステルとの混合について記載されている。これらの方法によると二相ポリマー混合物が得られ、50%を超過するポリマー成分が存在する場合には10

10

20

30

40

50

μm から $50\ \mu\text{m}$ の粒径とされ、更にジイソシアナートを併用する場合には $5\ \mu\text{m}$ 未満の粒径とされる。このような成形材料は、非修飾TPUに比較して、向上した強度、剛性及び耐熱変形性を有すると言われている。一方、ジイソシアナートを過剰に添加した場合、凝固速度の実質的な低下が顕著に起こるという事実は、非常に不都合である。

【0007】

ヨーロッパ特許出願公開第102115号公報、及びヨーロッパ特許出願公開第846712号公報には、ポリアルキレンテレフタレートと、脂肪族ポリエステルとの反応によりブロックコポリエステル-エステルの生成することと、得られたブロックコポリエステル-エステルを、次いで有機ジイソシアナートと反応させることが記載されている。ジメチルテレフタレート、ブタンジオール、及びポリエーテルジオールの重縮合と、これに次

10

【0008】

ドイツ特許出願公開第19939112号公報には、硬質熱可塑性ポリウレタンの、低分子量ジオールによる分解と、次いで柔軟性TPUを製造するためのイソシアナートとの反応が記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

本発明は、硬質相の結晶挙動が向上し、加工中の凝固が非常に一定の速度により急速に行われる熱可塑性ポリウレタンを提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記目的が冒頭に記載した熱可塑性ポリウレタンにより達成されることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

分子量が $62 \sim 500\ \text{g/mol}$ のジオール(c)対、成分(b2)のモル割合が 0.2 未満、特に好ましくは $0.1 \sim 0.01$ の熱可塑性ポリウレタンが好ましく用いられる。

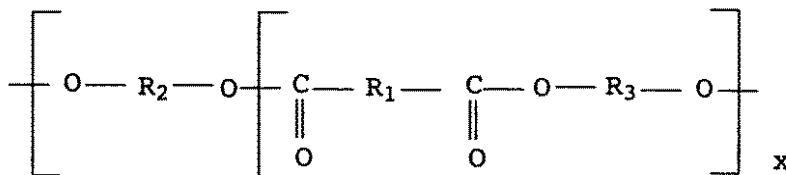
30

【0012】

熱可塑性ポリウレタンにおいて、ポリエステルジオール(b1)は分子量 $1000 \sim 5000\ \text{g/mol}$ の分子量であると好ましく、以下の構造式(I)を有する。

【0013】

【化1】



40

【0014】

上記式中、

R_1 は炭素原子数 $2 \sim 15$ の炭素骨格、好ましくは炭素原子数 $2 \sim 15$ のアルキレン基、及び/又は炭素原子数 $6 \sim 15$ 、特に好ましくは $6 \sim 12$ の二価芳香族基であり、

R_2 は炭素原子数 $2 \sim 8$ 、好ましくは $2 \sim 6$ 、特に好ましくは $2 \sim 4$ の直鎖状又は分岐状アルキレン基、特に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及び/又は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ であり、

50

R_3 は炭素原子数 2 ~ 8、好ましくは 2 ~ 6、特に好ましくは 2 ~ 4 の直鎖状又は分岐状アルキレン基、特に $-CH_2-CH_2-$ 、及び / 又は $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ であり、

X が 5 ~ 30 の整数である。

【0015】

好ましい実施の形態において、本発明による上記融点及び / 又は本発明の分子量は、上述の構造単位 (I) について当てはまる。

【0016】

本明細書において融点という用語は、慣用の装置 (例えば DSC7 / Perkin-Elmer)、好ましくは DSC 装置を用いて測定し、ISO 11357-3 により評価した加熱曲線の融点ピークの極大値を意味するものと解される。

【0017】

本明細書に記載の分子量とは、単位を g / モルとする数平均分子量である。

【0018】

新規の熱可塑性ポリウレタンは、

(i) 好ましくは高分子量であり、好ましくは半晶質の熱可塑性ポリエステルを、ジオール (c) と反応させ、次いで

(ii) (b1) 150 を超過する融点を有するポリエステルジオール、及び必要に応じて (c) ジオール及び (b2) それぞれ 150 未満の融点を有し、かつ 501 ~ 80000 g / モルの分子量を有するポリエーテルジオール及び / 又はポリエステルジオール、及び必要に応じて分子量が 62 ~ 500 g / モルの他のジオール (c) を含む (i) で得られた反応生成物を、(a) ジイソシアナートと、(d) 触媒及び / 又は (e) 助剤の存在下に反応させることにより好ましく製造される。

【0019】

反応 (ii) において、分子量 62 ~ 500 g / モルのジオール (c) の、成分 (b2) に対するモル比は、好ましくは 0.2 未満、特に好ましくは 0.1 ~ 0.01 である。

【0020】

硬質相は、工程 (i) で使用されたポリエステルにより、工程 (i) の最終生成物にもたらされる一方、軟質相は、工程 (ii) において成分 (b2) の使用により合成される。この新規な技術的操作において、容易に結晶化する硬質相の構造が、好ましくは押出反応器中で溶融し、低分子量ジオールを用いることにより一度分解し、フリー末端ヒドロキシル基を有する短鎖ポリエステルが得られる。この場合、ポリエステル元来の高い結晶化傾向が維持され、次いで、これを急速な反応により有利な特性、例えば高い引張り強さの値、低い摩擦値を有し、高く狭い範囲の融点により高い耐熱変形性及び低い圧縮性を有する TPU を得るために利用される。

【0021】

従って、新規方法においては、高分子量、半晶質の熱可塑性ポリエステルが短い反応時間における適当な条件下で低分子量ジオール (c) により良好に分解し、これにより迅速に結晶化するポリエステルジオール (b1) が得られる。次いで、ポリエステルジオール (b1) は他のポリエステルジオール及び / 又はポリエーテルジオールと共に、高分子量ポリマー鎖に組みこまれる。

【0022】

好ましく使用される熱可塑性ポリエステルは、(i) とジオール (c) との反応の前に、15000 ~ 40000 g / モルの分子量、及び好ましくは 160 を超過する、特に好ましくは 170 ~ 260 の融点を有する。

【0023】

好ましくは高分子量、好ましくは半晶質の、例えば粒状の熱可塑性ポリエステルを出発材料として、すなわち工程 (i) で、好ましくは溶融状態で、特に好ましくは 230 ~ 280、好ましくは 0.1 ~ 4 分間、特に好ましくは 0.3 ~ 1 分間にわたり 1 種類以上のジオール (c) と反応させるポリエステルとして使用可能であることは一般に公知で

10

20

30

40

50

ある。適当なポリエステルは、例えば脂肪族 - ヒドロキシカルボン酸及び / 又は脂肪族、脂環式、アリアル脂肪族及び / 又は芳香族ジカルボン酸、例えば乳酸及び / 又はテレフタル酸、脂肪酸、脂環式、アリアル脂肪族及び / 又は芳香族ジアルコール、例えば 1, 2 - エタンジオール、1, 4 - ブタンジオール及び / 又は 1, 6 - ヘキサンジオールから得られる。

【0024】

特に好ましく用いられるポリエステルは、ポリ - L - 乳酸及び / 又はポリアルキレンテレフタレート、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレート、特にポリブチレンテレフタレートである。

【0025】

上記出発材料からのこれらのエステルの製造法は、一般に当業者に公知であり、種々の文献に記載されている。更に、市販のポリエステルも好ましく使用される。

【0026】

熱可塑性ポリエステルは、好ましくは 180 ~ 270 の範囲で溶融する。ジオール (c) との反応 (i) は、230 ~ 280、特に 240 ~ 280 の範囲で行われると好ましい。

【0027】

分子量 62 ~ 500 g / モルの公知ジオール、特に以下のもの、例えばエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、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、ヘプタンジオール、オクタンジオール、好ましくは 1, 4 - ブタンジオール及び / 又は 1, 2 - エタンジオールが、熱可塑性ポリエステルとの反応に関する工程 (i) でのジオールとして、更に必要に応じて工程 (ii) で使用可能である。

【0028】

熱可塑性ポリエステルの、工程 (i) におけるジオール (c) に対する質量割合は、通常 100 : 1.0 ~ 100 : 10、好ましくは 100 : 1.5 ~ 100 : 8.0 とされる。

【0029】

熱可塑性ポリエステルとジオール (c) との反応工程 (i) における反応は、慣用の触媒が、例えば以下に記載する触媒の存在下に行われる。金属を基礎とする触媒は、この反応に好ましく用いられる。工程 (i) における反応は、ジオール (c) に対して 0.1 ~ 2 質量 % の触媒の存在下に行われると好ましい。このような触媒の存在下における反応は、反応器、例えば押出反応器において得られる短い滞留時間内に行われる反応を可能とするために有効である。

【0030】

反応工程 (i) に適当に用いられる触媒の例は、オルトチタン酸テトラブチル及び / 又はジオクタン酸錫 (II)、好ましくはジオクタン酸錫である。

【0031】

工程 (i) で得られた反応生成物としてのポリエステルジオール (b1) は、1000 ~ 5000 g / モルの分子量を有すると好ましい。工程 (i) で得られた反応生成物としてのポリエステルジオールの融点は、150 ~ 260 であると好ましく、151 ~ 260 であると更に好ましく、165 ~ 245 であると更に好ましい。すなわち、工程 (i) における熱可塑性ポリエステルとジオール (c) との反応生成物が、上述の融点を有し、次工程 (ii) で使用される化合物を含むと好ましい。

【0032】

工程 (i) における熱可塑性ポリエステルとジオール (c) との反応の結果として、ポリエステルのポリマー鎖は、ジオール (c) によるエステル交換反応により開裂する。従って、TPU の反応生成物は、フリー末端ヒドロキシ基を有し、本発明の工程 (ii) で更に処理され、実際の生成物、すなわち TPU を製造する。

【0033】

10

20

30

40

50

本発明では、工程(i)により得られた反応生成物に対し、工程(ii)において(a)ジイソシアナート及び(b2)ポリエテルジオール及び/又はポリエステルジオール(それぞれ融点150未満、かつ分子量501~8000g/モルである)及び必要に応じて分子量62~500の他のジオール(c)、(d)触媒及び/又は(e)助剤を添加することにより工程(i)の反応生成物を反応させることができる。反応生成物とジイソシアナートとの反応は、190~250において、好ましくは0.5~5分、特に好ましくは0.5~2分にわたり、好ましくは押出反応器、特に好ましくは工程(i)を行ったと同一の押出反応器中で行われる。例えば、工程(i)の反応は、慣用の押出反応器の第1のパレルで行われ、工程(ii)における対応の反応は、成分(a)及び(b2)の添加後に、下流点、すなわち下流のパレルにおいて行われる。例えば、押出反応器の全長の初めの30%~50%を工程(i)に用い、残りの50%~70%を工程(ii)に使用することも可能である。

10

【0034】

工程(ii)の反応は、イソシアナートに反応性の基に対して過剰のイソシアナート基を用いることにより好ましく行われる。反応(ii)において、イソシアナート基対、ヒドロキシル基の割合は、1:1~1.2:1、特に好ましくは1.02:1~1.2:1とすると特に好ましい。

【0035】

反応(i)及び(ii)は、公知の押出反応器において行われると好ましい。このような押出反応器は、Werner & Pfeleiderer社の出版物又はドイツ特許出願公開第2302564号公報に一例として記載されている。

20

【0036】

新規方法は、以下のように行われると好ましい。すなわち、少なくとも1種類の熱可塑性ポリエステル、例えばポリブチレンテレフタートを押出反応器の第1のパレルに給送し、好ましくは180~270、特に240~270で溶融させ、ジオール(c)、例えばブタンジオール、及び好ましくはエステル交換触媒を下流のパレルに添加し、240~280でジオール(c)によりポリエステルを分解して末端ヒドロキシル基を有し、分子量が1000~5000g/モルのポリエステルオリゴマーを得る。ジイソシアナート(a)及び(b2)イソシアナートに対して反応性の、分子量が501~8000g/モルの化合物、及び必要に応じて(c)分子量62~500のジオール、(d)触媒、及び/又は(e)助剤を下流のパレルに給送し、次いで190~250の反応を行うことにより新規熱可塑性ポリウレタンを合成する。

30

【0037】

工程(ii)において、(c)分子量62~500のジオールは含まれない。ただし、工程(i)の反応生成物に含まれている(c)分子量62~500のジオールは例外である。

【0038】

押出反応器は、熱可塑性ポリエステルが計量給送される帯域に中立的及び/又は後方運搬混練ブロック及び後方運搬素子を有すると好ましく、熱可塑性ポリエステルがジオールと反応する帯域で後方運搬素子と共にスクリュ混合素子、歯付きディスク及び/又は歯付き混合素子を有すると好ましい。

40

【0039】

押出反応器の下流において、ギアポンプにより透明な溶融物を水中の粒状化工程に給送し、粒状化することが一般的である。

【0040】

新規の熱可塑性ポリウレタンは、光学的に透明な、迅速に固化する単一相の溶融物であり、半晶質の硬質ポリエステル相により、やや不透明ないし白濁した成形体が成形される。急速に固化する挙動は熱可塑性ポリウレタンの公知組成及び製造方法と比較して、決定的に有利である。この急速に固化する挙動は有効であり、50~60のショアーA硬度を有する生成物であっても35秒未満のサイクル時間で射出成形により加工可能である。イ

50

ンフレートフィルム製造等の押出においても、TPUに典型的な不都合点、例えばフィルム又はチューブの接着又はブロッキングは生じない。

【0041】

最終生成物、すなわち熱可塑性ポリウレタンにおける熱可塑性ポリエステルの使用量は、5～75質量%の範囲にあると好ましい。新規の熱可塑性ポリウレタンは、10～70質量%の工程(i)で得られた反応生成物、10～80質量%の(b2)及び10～20質量%の(a)を含む混合物の反応生成物であると特に好ましい(記載の各質量割合は(a)、(b2)、(d)、(e)及び(i)における反応生成物を含む混合物の総質量を基準とするものである)。

【0042】

新規熱可塑性ポリウレタンは、ショアー45A～ショアー78D、特に好ましくはショアー50A～75Dの硬度を有すると好ましい。

【0043】

新規熱可塑性ポリウレタンは以下の構造単位(II)を有すると好ましい。

【0044】

【化2】

R₄ はそれぞれ分子量が 501 ~ 8000 g / モルのポリエーテルジオール及び / 又はポリエステルジオールを (b 2) として用いて得られる基、又は炭素原子数 2 ~ 12 のアルカンジオールを用いて得られる基であり、

R₅ は炭素原子数 2 ~ 15 の炭素骨格、好ましくは炭素原子数 2 ~ 15 のアルキレン基及び / 又は炭素原子数 6 ~ 18、特に好ましくは 6 ~ 15 の二価芳香族基であり、

X は 5 ~ 30 の整数であり、

n 及び m はそれぞれ 5 ~ 20 の整数である。

【 0 0 4 6 】

R₁、R₂ 及び R₃ は、工程 (i) における熱可塑性ポリエステルとジオール (c) との反応生成物により、R₄ は出発成分 (b 2) により、R₅ は使用したジイソシアナートにより定義される。

10

【 0 0 4 7 】

工程 (i i) の新規生成物、すなわち T P U は押し出し、冷却、及び粒状化可能である。

【 0 0 4 8 】

所望のフィルム、繊維、成型品、車両の外装材 (クラディング)、ローラー、シール材、ケーブルプラグ、ベローズ、環状体、ケーブル被覆材、下垂ケーブル、ベルト又は減衰素子 (ダンピング素子)、特にフィルムを得るために、本発明により製造された T P U は、慣用の方法、例えば射出成形、押出、紡糸方法、焼結方法 (パウダースラッシュ法としても知られている) により加工される。

【 0 0 4 9 】

20

T P U の製造に通常使用される成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及び / 又は (e) を以下に例示する。

【 0 0 5 0 】

a) 使用される有機ジイソシアナート (a) は、慣用の脂肪族、脂環式、アリアル脂肪族及び / 又は芳香族ジイソシアナート、例えばトリ -、テトラ -、ペンタ -、ヘキサ - 又はヘプタ - 及び / 又はオクタメチレンジイソシアナート、2 - メチルペンタメチレン 1, 5 - ジイソシアナート、2 - エチルブチレン 1, 4 - ジイソシアナート、ペンタメチレン 1, 5 - ジイソシアナート、ブチレン 1, 4 - ジイソシアナート、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアナート、I P D I)、1, 4 - 及び / 又は 1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (H X D I)、シクロヘキサン 1, 4 - ジイソシアナート、1 - メチルシクロヘキサン 2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン 4, 4' -、2, 4' - 及び / 又は 2, 2' - ジイソシアナート、ジフェニルメタン 2, 2' -、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジイソシアナート (M D I)、ナフチレン 1, 5 - ジイソシアナート (N D I)、トリレン 2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - ジイソシアナート (T D I)、ジフェニルメタンジイソシアナート、ジメチルピフェニル 3, 3' - ジイソシアナート、ジフェニルエタン 1, 2 - ジイソシアナート及び / 又はフェレンジイソシアナート、好ましくはジフェニルメタン 2, 2' -、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジイソシアナート (M D I) 及び / 又はヘキサメチレンジイソシアナート (H D I) である。

30

【 0 0 5 1 】

40

b) 新規ポリエステルジオール (b 1) の他に使用される、イソシアナートに対して反応性の化合物 (b 2) は、例えば分子量 501 ~ 8000、好ましくは 700 ~ 6000、特に 800 ~ 4000、かつ好ましくは平均官能価 1.8 ~ 2.6、好ましくは 1.9 ~ 2.2、特に 2 のポリヒドロキシ化合物 (ポリオールとも呼ばれる) である。官能価という用語は、特に活性水素原子、特にヒドロキシル基の数を意味する。ポリエステルオール及び / 又はポリエーテルオール及び / 又はポリカルボナートジオール、特に好ましくはポリエステルジオール、例えばポリカプロラクトン、及び / 又はポリエーテルポリオール、好ましくはポリエーテルジオール、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド及び / 又はブチレンオキシドに基づくもの、好ましくはポリプロピレングリコール、特にポリエーテルオールは (b 2) として好ましく使用される。T P U の軟質相の合成に (b 2)

50

として好ましく使用される化合物は、例えばアジピン酸と、1, 2 - エタンジオール及び1, 4 - ブタンジオールの混合物とのコポリエステル、アジピン酸と、1, 4 - ブタンジオール及び1, 6 - ヘキサジオールの混合物とのコポリエステル、アジピン酸及び3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール及び/又はポリテトラメチレングリコール(ポリテトラヒドロフラン、PTHF)によるポリエステル、特に好ましくはアジピン酸と、1, 2 - エチレンジオール及び1, 4 - ブタンジオール及び/又はポリテトラメチレングリコール(PTHF)の混合物とのコポリエステルである。

【0052】

c) 連鎖延長剤として公知の化合物、例えば炭素原子数2 ~ 12、好ましくは炭素原子数2, 3, 4又は6のアルカンジオールは、ジオール(c)として使用可能であり、これら化合物の混合物を使用することも可能である。このような化合物の具体例は、エタン - 1, 2 - ジオール、プロパン - 1, 3 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール及びブタン - 1, 4 - ジオールである。

10

【0053】

d) ジイソシアナート(a)のNCO基と化合物(b2)及び(b1)のヒドロキシル基の間の反応を特に促進する適当な触媒としては、従来から公知の慣用の第三級アミン、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、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等、特に有機金属化合物、例えばチタン酸エステルが挙げられる。工程(i)の反応とは別に、一般に上記触媒はポリヒドロキシ化合物(b)100質量部に対して0.0001 ~ 5質量部の量で使用される。

20

【0054】

好ましくは高分子量の、好ましくは半晶質の熱可塑性ポリエステルを、成分(c)により分解する反応を促進する適する触媒は、特に有機金属化合物、例えばチタン酸エステル、例えばオルトチタン酸テトラブチル、鉄化合物、例えばアセチルアセトン酸鉄(III)、錫化合物、例えば二酢酸錫、ジオクタン酸錫、ニラウリル酸錫又は脂肪族カルボン酸のジアルキル錫塩、例えば二酢酸ジブチル錫、ジラウリル酸ジブチル錫等である。

【0055】

e) 触媒の他に、慣用の助剤(e)を成分(a)及び(b2)に添加してもよい。この例は、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、成核剤、滑剤及び離型剤、染料及び顔料、抑制剤、加水分解安定剤、光安定化剤、熱安定剤、酸化防止剤、又は変色防止用の安定剤、微生物による分解から保護するための薬剤、無機及び/又は有機充填剤、補強剤及び可塑剤である。

30

【0056】

上記助剤についての他の情報は技術的文献に記載されている。

【0057】

新規熱可塑性ポリウレタンと、少なくとも1種類の他の熱可塑性材料、例えばポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリオキシメチレン、ポリスチレン及び/又はスチレン共重合体と、を含む混合物も本発明に含まれる。

【実施例】

40

【0058】

以下の実施例により本発明の利点を更に説明する。

Werner & Pfleiderer社製のZSK 58型の二軸押出機を用いて、下記実施例1 ~ 21を実施した。押出機の加工部分の長さは12バレルであり、これらバレルの長さはスクリュウ直径の4倍であった。押出機からのスクリュウによる放出はギアポンプを用いて行われた。慣用の水中粒状手段により粒状化を行った。次いで、得られた粒体は60 ~ 100、滞留時間5 ~ 10分の流動床乾燥機で、含水率 < 0.03%まで乾燥し、80にて15時間加熱した。

【0059】

押出バレル1の温度は260、バレル2 ~ 4の温度は250、バレル5の温度は2

50

40、溶融放出手段を含むバレル6～12の温度は220～230であった。このような条件下では、処理量約200kg/時間、回転速度約200rpmの場合に溶融温度220～230となった。

【0060】

半晶質の高分子量ポリエステルとしては、市販のポリブチレンテレフタレート (Ultradur (登録商標) B4500 / BASF社) を、高分子量PBTを分解するための低分子量ジオールとしては1,4-ブタンジオールを、芳香族ジイソシアナートとしては4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン (MDI) を使用した。使用したポリジオール (PDO) とその特性を表1に示す。

【0061】

【表1】

表1:

記号	組成	数平均分子量 M_n (g/mol)	OH 価 (mg KOH/1 g)
PDO 1	アジピン酸、エチレングリコール及び1,4-ブタンジオールのポリエステル (モル比 1:1)	2000	56.1
PDO 2	アジピン酸、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオールのポリエステル (モル比 2:1)	2000	56.1
PDO 3	アジピン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールのポリエステル	2000	56.1
PDO 4	ポリテトラメチレングリコールに基づくポリエーテルジオール	1000	112.2

【0062】

実施例1において、1,4-ブタンジオールによるUltradur (登録商標) B4500の分解と、分解生成物の性質を記載する。

【0063】

Ultradur (登録商標) を二軸押出機のパレル1に連続的に給送し、1,4-ブタンジオールと分解促進のための触媒としてのジオクタン酸錫をバレル3に給送し、開放されたバレル5から溶融サンプルを取り出した。溶融部物 (バレル1～5) の滞留時間は約4.4秒であった。

【0064】

【表2】

10

20

30

40

表 2:

サンプル No.	ULTRADUR® B 4500 (kg/h)	1,4-ブタン ジオール (kg/h)	ジオクタン酸錫 (g/h)
1	40	0	0
2	40	1.20	4.0
3	40	1.80	4.0
4	40	2.40	4.0

【 0 0 6 5 】

未反応の 1, 4 - ブタンジオールを測定するために、それぞれ 10 g の溶融物サンプルを粉体化し、30 g のイソプロパノールに懸濁させブタンジオールの完全な抽出のために室温にて 48 時間攪拌した。イソプロパノール溶液において、ブタンジオールをガスクロマトグラフィーにより測定した。不溶画分を濾過し、イソプロパノールで洗浄し、100

にて数時間にわたり完全に乾燥させた。これらの抽出したサンプルにおいて以下の測定を行った。

【 0 0 6 6 】

粘度数 (VN) : Ubbelohde 粘度計フェノール/クロロベンゼン (1 : 1) の 0.5 % 濃度溶液の 25 における溶液粘度 (ml / g)。

【 0 0 6 7 】

末端基分析 : ジクロロベンゼン中、190 における溶解、無水酢酸との反応、及び 0.1 n NaOH 溶液での滴定。

【 0 0 6 8 】

GPC 分析 : 溶離剤としてのヘキサフルオロプロパノール + 0.5 % のトリフルオロ酢酸カリウム塩、狭い分子量分布を有する PMMA 標準による校正。

【 0 0 6 9 】

【表 3】

表 3:

サンプル No.	未反応ブタ ンジオール 含有率 (質量%)	粘度数 (VN) (ml/g)	末端基		Mn 値	
			ヒドロ キシル基 (mmol/kg)	酸基 (mmol/kg)	末端基 による もの	GPC による もの
1	-	101	60.6	32.1	21600	16800
2	0.29	26.7	485	16.0	4000	3700
3	0.75	19.6	675	17.8	2900	2700
4	0.85	16.0	848	21.4	2300	2200

【 0 0 7 0 】

表 3 の値は、新規方法において高分子量ポリブチレンテレフタレートが短い滞留時間で分解可能であり、実質的に末端に位置するヒドロキシル基を有し、かつ Mn 値が 2000

～ 4000 のポリエステル鎖が得られることを示している。

【0071】

下記の実施例 2～4 により、二軸押出機のパレル 5 においてポリエステルジオール、MDI 及びジオクタン酸錫を添加することにより、サンプル No. 2、3、4 が本発明の方法によりどのように更に反応するかを記載する。

【0072】

【表 4】

表 4:

実施例 No.	Ultra-dur® B 4500 (kg/h)	ブタンジオール (kg/h)	ジオクタン酸錫		ポリエステルジオール PD02 (kg/h)	MDI (kg/h)	モル比 MDI / (BD0+PD02)
			パレル3 (g/h)	パレル5 (g/h)			
2	40	1.20	4.0	4.0	128.7	20.80	1.07
3	40	1.80	4.0	4.0	128.7	22.58	1.07
4	40	2.40	14.0	4.0	128.7	24.36	1.07
5	40	-	-	4.0	128.7	17.23	1.07

BD0 = ブタンジオール

【0073】

本発明によらない実施例 5 では、ブタンジオールによる分解を行わない以外、同一の反応条件下で、Ultradur B 4500 を PD02 および MDI と反応させた。実施例 2～4 により得られた視覚的に透明かつ単一相の熔融体とは対称的に、比較実施例 5 の熔融体は白濁色、不透明及び二相を示した。数分間の稼働時間の後、水中の粒状化手段で非常に粘着性の高い顆粒状粒子の凝集が生じたため、実験を終えなければならなかった。この時点までに得られた生成物は射出成形による加工不能であった。比較測定のために、約 190～200 でのプレス処理により 2 mm 厚の試験板体を製造した。

【0074】

機械的特性を測定するため、実験用の生成物を、射出成形による慣用の方法で加工して実験用試料を作成した。試験を行う前に同試料を 100 にて 20 時間加熱した。

【0075】

この実験は下記条件下に行われた。

【0076】

硬度：DIN 53505 により測定したショアー A 又はショアー D。

TS：DIN 53504 により測定した引っ張り強さ (MPa)。

EB：DIN 53504 により測定した破断点伸び (%)。

TPS：DIN 53515 により測定した引き裂き強さ (N/mm)。

摩耗：DIN 53516 により測定した摩耗 (mm³)。

DSC 値：Perkin-Elmer 社製の機器、DSC 7 を用いて測定し、ISO 11357-3 により評価。

【0077】

加熱及び冷却速度：20 °K / 分

T_M：第 2 の加熱曲線における融点ピーク極大 ()

T_{Kmax}：冷却曲線における結晶ピーク極大 ()

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

これらの条件を実施例 2 ~ 5 及び以下の全ての実施例に適用した。

【 0 0 7 9 】

【表 5】

表 5 :

実施例 No.	硬度	TS	EB	TPS	摩耗	VN	DSC値	
							T _M	T _{Kmax}
2	67 A	19	850	41	57	329	209	165
3	71 A	23	880	50	47	328	196	134
4	73 A	25	840	51	47	337	186	119
5	58 A	8	800	10	> 500	222	212	159

10

【 0 0 8 0 】

新規の実験による生成物（実施例 2 ~ 4）の値は、特に射出成形における固化の挙動に関して優れた性能のレベルを示している。

20

【 0 0 8 1 】

本発明によらない実施例 5 の値により、実施例 5 は高分子量 P B T と高分子量ポリウレタン軟質相の単なる物理的な混合物であること、粘度が非常に高いのみならず、低い引っ張り強さ、低い引き裂き強さ、及び非常に高い摩耗が得られることが示されている。

【 0 0 8 2 】

以下の実施例 6 ~ 9 では、新規方法によりショア 4 4 D ~ 7 5 D の硬度を有する生成物が製造可能であることを示している。

【 0 0 8 3 】

【表 6】

表 6 :

実施例 No.	Ultra dur [®] B 4500 (kg/h)	ブタンジオール (kg/h)	ジオクタン酸錫		ポリエステルジオール PD02 (kg/h)	MDI (kg/h)	モル比 MDI / (BD0+PD02)
			バレル3 (g/h)	バレル5 (g/h)			
6	65.7	3.30	4.0	4.0	56.0	17.1	1.06
7	75.0	4.50	4.0	4.0	43.7	19.0	1.06
8	87.0	5.22	4.0	4.0	30.60	19.43	1.06
9	99.0	5.94	4.0	4.0	19.40	20.06	1.06

30

40

【 0 0 8 4 】

表 6 に記載された物質の他に、25%の微粒子状のタルク（Omya社製タルク IT extra）、25%の酸化防止剤（Ciba-Geigy社製Irganox（登録商標）1010）及び50%の滑剤及び離型剤（Uniqema社製Uniwax 1760）から成る粉体混合物を、1.45 kg / 時間で、側面に取り付けられたスクリュウ計量給送装置を経て二軸押出機のパレル 8 に添加し

50

た。この場合の全体の処理量は144 ~ 146 kg / 時間であった。

【0085】

【表7】

実施例 No.	硬度	TS	EB	TPS	摩擦	VN	DSC値	
							T _M	T _{Kmax}
6	44 D	32	590	112	15	271	190	140
7	54 D	38	410	151	18	249	189	142
8	66 D	49	440	183	16	241	193	150
9	75 D	45	430	251	20	229	195	155

表 7:

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

以下の実施例 1 0 ~ 1 7 において、ショア - 5 0 A ~ 8 0 A の硬度を有する生成物が新規方法により製造された。

【 0 0 8 7 】**【 表 8 】**

表 8:

実施例 No.	Ultradur® B 4500 (kg/h)	ブタン ジオール (kg/h)	ジオクタタン酸錫		ポリエステル ジオール PD01 (kg/h)	MDI (kg/h)	モル比 MDI / (BD0+PD01)
			バレル3 (g/h)	バレル5 (g/h)			
10	20.0	1.20	4.0	4.0	146.9	24.24	1.116
11	27.0	1.62	4.0	4.0	139.3	24.48	1.116
12	33.0	1.98	4.0	4.0	132.7	24.66	1.116
13	40.0	2.40	4.0	4.0	125.0	24.90	1.116

【 0 0 8 8 】

【 表 9 】

10

20

30

40

50

表 9:

実施例 No.	Ultradur® B 4500 (kg/h)	ブタン ジオール (kg/h)	ジオクタタン酸錫		ポリエステル ジオール PDO 2 (kg/h)	ポリエステル ジオール PDO 3 (kg/h)	MDI (kg/h)	モル比 MDI / (BD0+PD02+PD03)
			バレル3 (g/h)	バレル5 (g/h)				
14	22.0	1.10	4.0	4.0	118.2	29.5	23.05	1.07
15	27.5	1.38	4.0	4.0	114.1	28.5	23.20	1.07
16	33.0	1.65	4.0	4.0	109.2	27.3	23.18	1.07
17	36.5	1.86	4.0	4.0	106.4	26.6	23.33	1.07

表 8 と 9 に記載された物質の他に、2.00 kg / 時間にて実施例 6 ~ 9 について記載した粉体混合物を二軸押出機のパレル 8 に導入した。

【 0 0 9 0 】

【 表 1 0 】

実施例 No.	硬度	TS	EB	TPS	摩擦	VN	DSC値	
							T _M	T _{Mmax}
10	57 A	23	880	41	36	461	200	155
11	65 A	25	820	46	35	476	195	140
12	71 A	23	850	53	33	472	200	150
13	77 A	31	860	62	35	458	197	144
14	52 A	19	1240	24	104	387	195	139
15	56 A	18	1330	31	82	354	198	145
16	65 A	26	1060	37	68	361	201	153
17	69 A	28	1080	41	68	348	197	155

表 10:

10

20

30

40

50

【 0 0 9 1 】

実施例 1 0 ~ 1 7 の生成物は、優れた機械特性の他に、顕著であり非常に良好な凝固 - 結晶特性を示した。以下に示すように、この挙動は射出成形及び押出における加工挙動に非常に有効に作用した。

【 0 0 9 2 】

実施例 1 4 ~ 1 7 は、異なる化学構造を有する複数種類のポリエステルジオールの混合物も新規方法において使用可能であることを示している。このことは、元来非晶質のポリウレタン軟質相が後に結晶化することを抑制し、これにより生成物の貯蔵の間に次いで硬化が生ずることを抑制するために重要となることがある。

【 0 0 9 3 】

以下、実施例 1 8 ~ 2 0 を参照して説明するように、ポリエーテルジオールの他に、複数のポリエーテルの混合物又はポリエステルジオール / ポリエーテルジオール混合物も新規方法において使用可能である。

【 0 0 9 4 】

【 表 1 1 】

表 11:

実施例 No.	Ultradur® B 4500 (kg/h)	ブタン ジオール (kg/h)	ジオクタタン酸錫		ポリエステル ジオール PD04 (kg/h)	MDI (kg/h)	モル比 MDI / (BD0+PD04)
			バレル3 (g/h)	バレル5 (g/h)			
18	34.0	2.76	4.0	4.0	118.2	39.48	1.06
19	50.0	4.02	4.0	4.0	101.6	38.79	1.06
20	70.0	5.64	4.0	4.0	80.74	38.02	1.06

【 0 0 9 5 】

表 1 1 に記載した物質の他に、実施例 6 ~ 9 について記載した粉体混合物を、2 . 0 0 k g / 時間で二軸押出機のパレル 8 に導入した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

【 表 1 2 】

表 12:

実施例 No.	硬度	TS	EB	TPS	摩耗	VN	DSC値	
							T _g	T _{Kmax}
18	70 A	40	710	38	30	1603	178	71
19	80 A	43	610	64	27	1282	176	75
20	90 A	50	470	74	30	640	180	80

10

20

30

40

【 0 0 9 7 】

以下の実施例 2 1 により、慣用のポリエチレンテレフタレート (K o s a 社製ポリエス

50

テル RT 5 1 型) を新規方法により反応させることが可能であることを示す。

【 0 0 9 8 】

【 表 1 3 】

表 13:

実施例 No.	PET RT 51 (kg/h)	ブタン ジオール (kg/h)	ジオクタタン酸錫 バレル3 (g/h)	バレル5 (g/h)	ポリエステル ジオール PD0 2 (kg/h)	ポリエステル ジオール PD0 3 (kg/h)	MDI (kg/h)	モル比 MDI / (BD0+PD0 2 + PD0 3)
21	36.5	2.92	12.0	4.0	105.4	26.3	25.33	1.03

ポリエチレンテレフタラートの高い融点範囲により、二軸押出機の温度分布を以下のように変更した。

【 0 1 0 0 】

バレル 1 ~ 4 : 2 7 0

バレル 5 : 2 6 0

バレル 6 ~ 1 2 : 2 5 0

溶融体放出手段 : 2 3 0

【 0 1 0 1 】

表 1 3 に記載の物質の他に、実施例 6 ~ 9 において記載した粉体混合物を 2 . 0 0 k g / 時間で二軸押出機のバレル 8 に導入した。

【 0 1 0 2 】

【 表 1 4 】

表 14:

実施例 No.	硬度	TS	EB	TPS	摩耗	VN	DSC値	
							T _M	T _{Kmax}
21	68 A	15	960	24	120	230	238	196

10

20

30

40

【 0 1 0 3 】

以下の実施例 22 ~ 24 により、脂肪族ジイソシアナート / ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアナート (HDI) も新規方法により反応可能であることを示す。

【 0 1 0 4 】

50

【表 15】

表 15:

実施例 No.	Ultradur® B 4500 (kg/h)	ブタン ジオール (kg/h)	ジオクタタン酸錫		ポリエステル ジオール PD02 (kg/h)	HDI (kg/h)	モル比 HDI / (BD0+PD02)
			バレル3 (g/h)	バレル5 (g/h)			
22	37.5	2.25	4.0	12.0	95.8	12.38	1.01
23	45.0	2.70	4.0	12.0	87.7	12.53	1.01
24	52.5	3.15	4.0	12.0	79.5	12.69	1.01

【 0 1 0 5 】

【表 16】

10

20

30

40

50

表 16:

実施例 No.	硬度	TS	EB	TPS	摩擦	VN	DSC値	
							T _M	T _{Rmax}
22	79 A	13	950	41	100	150	179	71
23	84 A	15	880	50	52	163	179	68
24	89 A	19	820	60	41	148	182	63

10

20

30

40

【0106】

本発明の実施例 2 ~ 24 に、新規方法により、市販の熱可塑性ポリウレタンと異なる、ブタンジオール / MDI 単位から成る慣用の硬質相セグメントを半晶質の迅速に結晶化する硬質ポリエステルセグメントに変更したブロック共重合体が製造可能であることを示す

50

【0107】

ショアー50A～75Dの硬度範囲を有し、更にエラストマー性挙動、特に市販の熱可塑性ポリウレタンの有利な性質、例えば優れた強度、優れた破断点伸び、優れた引き裂き強さ、及び優れた耐摩耗性を併せ持つ生成物を製造することが可能である。

【0108】

市販の熱可塑性ポリウレタンを越える利点は、狭い融点範囲、及び半晶質ポリエステル硬質相の結晶化傾向により、ショアー50Aからショアー75Aの非常に柔軟な生成物の場合であっても射出成形及び押出成型により問題を生ずることなく迅速に加工することが可能な点にある。

10

【0109】

このような有利な加工性能を、以下の実施例25及び26により説明する。

【0110】

ドイツ特許出願公開第19939112号公報には、ショアー50Aから75Aの硬度を有する熱可塑性ポリウレタンが記載されている。ドイツ特許出願公開第19939112号公報の実施例9、10、11による実験における生成物は、本発明の実施例10、11及び12による生成物と同様にポリエステルジオールPD01に基づくものである。

【0111】

【表17】

20

表17:

DE-A 199 39 112	硬度
- 実施例 9	73 A
- 実施例 10	66 A
- 実施例 11	58 A
本発明の実施例	
- 実施例 10	57 A
- 実施例 11	65 A
- 実施例 12	71 A

30

【0112】

実施例25 - 射出成形による加工性

表15に記載された生成物を射出成形機、Engel社製ES 330/125型により、最適条件下で加工し、直径120mm及び厚さ2mmの円状盤体を得た。最適条件とは、各生成物によって、射出条件、射出装置とホットランナーの温度分布、及び機器の表面温度を変更し、良好な取り出し(離型)性能と優れた寸法安定性を有する、均一な平板状の円状盤体

40

得られるまで最適化(調節)することを意味する。このような処理により決定されるサイクル時間は加工性を評価するための優れた比較の基準であり、サイクル時間が短ければ短いほど肯定的に評価される。

【0113】

【表18】

表18:

	DEA 199 39 112 実施例			本発明による 実施例		
	11	10	9	10	11	12
硬度 (シヨア)	58 A	66 A	73 A	57 A	65 A	71 A
サイクル(時間) (秒)	100	90	75	45	40	35

10

【0114】

実施例26 - 押出による加工性(インフレートフィルムの製造)

表15に記載した生成物を、熔融押出機、フィルム吹き込みヘッド、及び引き取り装置を含むBrabender実験室装置にて加工し、インフレートフィルムを製造した。押出機の温度分布、フィルム吹き込みヘッドの環状の間隙幅、吹き込み空気(ブロー・エア)の流速、及び引き取り速度を適宜最適化することにより、十分にインフレートされたフィルムが製造可能となり、全ての場合において巻き取りが可能となる。一方、ドイツ特許出願公開第19939112号公報における生成物では、得られた透明のインフレートフィルムは、フィルム巻き取りのためのスプールが一度巻き取ったフィルムを解き離すことが、フィルムを破損させずには不能となる程度に貼り付きあった。このように強力な接着が生じたことにより、環状フィルムを引き延ばすことも不可能であった。

20

【0115】

一方、新規生成物からは、貼り付きの傾向を何ら示すことなく、やや白濁した環状フィルムが得られた。スプールは後においても常に巻き取ったフィルムを容易に解き離すことが可能な状態にあり、環状のフィルム自体も問題なくインフレート可能であった。貼り付きの傾向に関し、それぞれの硬度の勾配には測定可能な差異は認められなかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 ブルツィビルスキ, アンドレアス
ドイツ、49448、レムフェルデ、ハーゲヴェーダーシュトラッセ、7アー
(72)発明者 シュタインベルガー, ロルフ
ドイツ、49143、シュレデハウゼン、アム、ベルクカムプ、25

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開昭60-210626(JP, A)
米国特許第04102868(US, A)
特開平04-300955(JP, A)
特開2003-048867(JP, A)
特開平08-053616(JP, A)
特開平07-195566(JP, A)
特開平09-025399(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
C08L 1/00-101/16
WPI