

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-541894
(P2022-541894A)

(43)公表日 令和4年9月28日(2022.9.28)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 18/42 (2006.01)	C 0 8 G 18/42 0 6 9	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/10 (2006.01)	C 0 8 G 18/10	
C 0 8 G 18/40 (2006.01)	C 0 8 G 18/40 0 1 8	
C 0 8 G 18/00 (2006.01)	C 0 8 G 18/00 F	
C 0 8 G 101/00 (2006.01)	C 0 8 G 101:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全34頁)

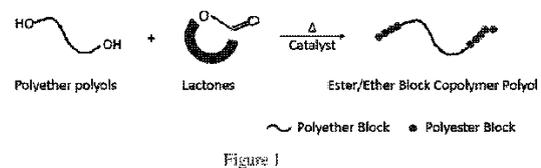
(21)出願番号	特願2022-502453(P2022-502453)	(71)出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
(86)(22)出願日	令和2年7月14日(2020.7.14)		
(85)翻訳文提出日	令和4年1月14日(2022.1.14)		
(86)国際出願番号	PCT/CN2020/101771		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ ウェイ 2 2 1 1
(87)国際公開番号	WO2021/012985	(74)代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(87)国際公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)		
(31)優先権主張番号	PCT/CN2019/097014	(74)代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(32)優先日	令和1年7月22日(2019.7.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)	(74)代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	ファン、ヤンピン 中華人民共和国 シャンハイ 2 0 1 2 0 3 シャンハイ パイロット フリートレ 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタン組成物、それを用いて調製した製品およびその調製方法

(57)【要約】

ポリウレタン組成物が提供される。このポリウレタン組成物は、(A)少なくとも1つのイソシアネート化合物を第1のポリオール成分と反応させることによって調製された1つ以上のプレポリマーと、(B)第2のポリオール成分と、を含み、第1のポリオール成分および第2のポリオール成分のうち少なくとも1つは、出発物質ポリエーテルポリオールをC₄-C₂₀ラクトンと反応させることによって合成されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含む。このポリウレタン組成物を使用して調製された発泡または非発泡ポリウレタン製品は、抑制された内部発熱、高い熱安定性、改善された硬化速度、光安定性、熱安定性および優れた機械的強度を達成することができる。ポリウレタン組成物を調製するための方法およびポリウレタン製品の性能特性を改善するための方法も提供される。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタン組成物であって、

(A) 少なくとも2つのイソシアネート基を含む少なくとも1つのイソシアネート化合物を第1のポリオール成分と反応させることによって調製される1つ以上のプレポリマーと、

(B) 第2のポリオール成分と、を含み、

前記第1のポリオール成分および前記第2のポリオール成分のうちの少なくとも1つが、出発物質ポリエーテルポリオールを、任意選択で、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、窒素含有基、リン含有基、硫黄含有基およびハロゲンからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換された $C_4 - C_{20}$ ラクトンと反応させることにより合成されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含む、ポリウレタン組成物。

10

【請求項 2】

前記イソシアネート化合物が、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_4 - C_{12}$ 脂肪族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_6 - C_{15}$ 脂環式または芳香族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_7 - C_{15}$ 芳香脂肪族 (araliphatic) イソシアネート、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載のポリウレタン組成物。

20

【請求項 3】

前記ポリウレタン組成物が、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_4 - C_{12}$ 脂肪族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_6 - C_{15}$ 脂環式または芳香族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_7 - C_{15}$ 芳香脂肪族イソシアネート、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの第2のイソシアネート化合物をさらに含み、前記第2のイソシアネート化合物が、別個の成分として、または前記プレポリマーとのブレンドとして、前記ポリウレタン組成物に含まれる、請求項1に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 4】

前記出発物質ポリエーテルポリオールが、ポリ($C_2 - C_{10}$)アルキレングリコール、複数の($C_2 - C_{10}$)アルキレングリコールのコポリマー、またはコア相とポリ($C_2 - C_{10}$)アルキレングリコールもしくはそのコポリマーからなるシェル相とを有するポリマーポリオールであり、前記出発物質ポリエーテルポリオールが、100~5,000の分子量および1.0~8.0の平均ヒドロキシル官能価を有する、請求項1に記載のポリウレタン組成物。

30

【請求項 5】

前記出発物質ポリエーテルポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(2-メチル-1,3-プロパングリコール)、およびそれらの任意のコポリマーからなる群から選択され、前記出発物質ポリエーテルポリオールが、200~3,000の分子量および1.0~8.0の平均ヒドロキシル官能価を有する、請求項1に記載のポリウレタン組成物。

40

【請求項 6】

前記 $C_4 - C_{20}$ ラクトンが、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -オクタラクトン、 δ -デカラクトン、 ϵ -ドデカラクトン、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、任意選択で、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、窒素含有基、リン含有基、硫黄含有、およびハロゲンからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換される、請求項1に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 7】

前記エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールが、少なくとも800 g/molの分子量および1.0~8.0の平均ヒドロキシル官能価を有し、前記出発物質ポリ

50

エーテルポリオールと前記 C₄ - C₂₀ラクトンとの間の重量比が、0.05 / 0.95 ~ 0.95 / 0.05 である、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 8】

前記第 1 のポリオール成分および前記第 2 のポリオール成分のうち少なくとも 1 つが、少なくとも 2 つのヒドロキシル基を含む C₂ - C₁₆ 脂肪族多価アルコール、少なくとも 2 つのヒドロキシル基を含む C₆ - C₁₅ 脂環式または芳香族多価アルコール、少なくとも 2 つのヒドロキシル基を含む C₇ - C₁₅ 芳香脂肪族多価アルコール、100 ~ 12,000 の分子量および 1.0 ~ 8.0 の平均ヒドロキシル官能価を有するポリエステルポリオール、コア相とポリオールに基づくシェル相とを有するポリマーポリオール、ポリ(C₂ - C₁₀)アルキレングリコールまたは複数の(C₂ - C₁₀)アルキレングリ

10

【請求項 9】

前記ポリウレタン組成物が、鎖延長剤、架橋剤、発泡剤、整泡剤、粘着付与剤、可塑剤、レオロジー調整剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、触媒、助触媒、充填剤、着色剤、顔料、水捕捉剤、界面活性剤、溶剤、希釈剤、難燃剤、滑り止め剤、帯電防止剤、防腐剤、殺生物剤、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

20

【請求項 10】

前記架橋剤が、少なくとも 1 つのアミノ基ならびに少なくとも 1 つの二級および/または三級ヒドロキシル基を含み、

前記鎖延長剤が、イソシアネート反応性基としてヒドロキシル基のみを含む、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のポリウレタン組成物で調製したマイクロセルラーポリウレタンフォームであって、前記エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位が、前記マイクロセルラーポリウレタンフォームのポリウレタン主鎖で共有結合し、前記マイクロセルラーポリウレタンフォームが 100 ~ 900 kg / m³ の密度を有する、マイクロセルラーポリウレタンフォーム。

30

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のポリウレタン組成物で調製した非発泡ポリウレタン製品であって、前記エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位が、前記ポリウレタン製品のポリウレタン主鎖で共有結合し、前記非発泡ポリウレタン製品が、反応射出成形、ガスアシスト射出成形、水アシスト射出成形、多段射出成形、ラミネート射出成形、およびマイクロ射出成形からなる群から選択される成形プロセスによって形成される、非発泡ポリウレタン製品。

【請求項 13】

請求項 11 に記載のマイクロセルラーポリウレタンフォームまたは請求項 12 に記載の非発泡ポリウレタン製品を調製するための方法であって、

40

i) 前記少なくとも 1 つのイソシアネート化合物を前記第 1 のポリオール成分と反応させて前記プレポリマーを形成するステップと、

ii) 前記プレポリマーを前記第 2 のポリオール成分と反応させて、前記マイクロセルラーポリウレタンフォームまたは前記非発泡ポリウレタン製品を形成するステップと、を含み、

前記エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位が、前記マイクロセルラーポリウレタンフォームまたは前記非発泡ポリウレタン製品のポリウレタン主鎖で共有結合する、方法。

【請求項 14】

50

マイクロセルラーポリウレタンフォームの性能特性を改善するための方法であって、前記マイクロセルラーポリウレタンフォームのポリウレタン主鎖中で出発物質ポリエーテルポリオールをC₄-C₂₀ラクトンと反応させることによって合成されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位を共有結合させるステップを含み、前記性能特性が、内部発熱、熱安定性、引裂強度、粘度、耐摩耗性および耐加水分解性のうちの少なくとも1つを含む、方法。

【請求項15】

非発泡ポリウレタン製品の性能特性を改善するための方法であって、前記非発泡ポリウレタン製品のポリウレタン主鎖中で出発物質ポリエーテルポリオールをC₄-C₂₀ラクトンと反応させることによって合成されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位を共有結合させるステップを含み、前記性能特性が、硬化速度、光安定性、熱安定性、引裂強度、引張強度、破断点伸び、およびヤング率のうちの少なくとも1つを含む、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本開示は、2019年7月22日に出願されたPCT出願第PCT/CN2019/097014号の利益を主張し、その内容は参照によりその全体が組み込まれる。

【0002】

本開示は、ポリウレタン組成物、ポリウレタンフォームおよびこの組成物を使用して調製された非発泡製品、ポリウレタン製品を調製するための方法、ならびに非発泡または発泡ポリウレタン製品の性能特性を改善するための方法に関する。ポリウレタン組成物は粘度の低下を示し、ポリウレタンフォームは、内部発熱の抑制、高い熱安定性、改善された硬化速度、光安定性、熱安定性、引裂強度、引張強度、破断点伸び、ヤング率、および良好な耐加水分解性などの優れた特性を示す。

20

【背景技術】

【0003】

マイクロセルラーポリウレタンフォームは、密度が約100~900kg/m³の発泡ポリウレタン材料であり、通常、ポリオールをポリイソシアネートと反応させることによって得られる1つ以上のプレポリマーを含む第1の成分を反応させるステップを含む2成分プロセスによって作製され、2番目の成分は主にポリオールおよび発泡剤、触媒、界面活性剤などの任意選択の添加剤で構成されている。2つの成分は高速でブレンドされ、次いで所望の形状の様々な型に移される。過去数十年にわたって、マイクロセルラーポリウレタンフォームは、靴製造（例えば、靴底）および自動車産業（例えば、一体型スキンフォームのバンパーおよびアームレスト）などの幅広い最終用途に使用されてきた。最近、マイクロセルラーポリウレタンフォームがソリッドタイヤの用途で検討されている。これらのマイクロセルラーポリウレタンソリッドタイヤは、すべての空気入りゴムタイヤが本質的に持つ収縮リスクを排除する可能性があるため魅力的であり、潜在的な安全性の問題およびメンテナンスコストの増加をもたらす可能性がある。

30

40

【0004】

「内部熱」を発生させるポリウレタンの固有の属性のために、タイヤ用途でのポリウレタンの使用は困難であった。内部発熱は、ポリウレタン内部で機械的エネルギーが熱へ遷移することに起因し、特に高速および高負荷の下で転がっている間のタイヤ温度の大幅な上昇を特徴としている。温度が上昇すると、通常、疲労亀裂および/または溶融などの材料の破損が観察される。したがって、ポリウレタンタイヤが作動できる速度および負荷の上限は、内部発熱、およびもちろん、ポリウレタンタイヤの熱安定性によって決定される。イソシアヌレート、オキサゾリドン、オキサミドまたはホウ酸基などの機能性部分を導入することによってポリウレタンの熱安定性を高めるため、または1,5-ナフチレンジイソシアネートのような特殊なイソシアネートを使用することによってポリウレタンの

50

「内部発熱」を減らすために多大な努力が払われてきた。しかしながら、特別な基または特別なイソシアネートを有する化学物質を使用することによる上記の改変は、通常、商業化するには費用がかかりすぎる。

【0005】

その上、非発泡ポリウレタン材料も様々な用途で広く使用されている。例えば、非発泡ポリウレタンエラストマーは、ガスケットが窓、特に車の窓の周囲に成形され、ガスケットが窓を車のフレームに取り付けるのに役立つ窓カプセル化用途に使用することができる。この成形ガスケット材料は、光安定性、熱安定性など、多くのかなり厳しい要件を満たす必要がある。当初は、脂肪族または脂環式イソシアネートが、芳香族イソシアネートと比較してより優れた光安定性を提供すると考えられていたため、通常は好ましい原料であった。しかしながら、脂肪族または脂環式イソシアネートは通常、価格が高く、反応性が低く、したがって離型サイクルが長く、得られたポリウレタンは劣った物理的強度を示す。次に、研究者らは、芳香族イソシアネート、芳香族アミンの鎖延長剤、および操作時間（オープンタイム）を延長するための遅延アミン触媒に基づくポリウレタン系の開発を試みた。それにもかかわらず、新たに発生した問題として、芳香族アミンおよび遅延アミン触媒は通常、揮発性有機化合物（VOC）および不快な臭いの発生源であり、この臭いは、自動車の内部空間に徐々に放出され得、自動車産業では好まれない。さらに、自動車製造業者が要求する光安定性および熱安定性を実現するために、ポリウレタン系に低分子酸化防止剤およびUV吸収剤/安定剤を大量に追加する必要があり、これが製造コストのさらなる増加につながり、これらすべての低分子添加剤が可塑化効果を示し、得られたポリウレタンエラストマーの物理的強度をさらに低下させた。

10

20

【0006】

特に、ポリエステルおよびポリエーテルポリオール混合物に基づく配合物は、ポリウレタンソリッドタイヤを製造するための良い候補であることが報告された。これらのタイヤは、優れたモダリティ、耐摩耗性、耐パンク性、高弾性、および低圧縮永久歪みを示した。ただし、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールのブレンドは、セグメンテーションによる短い操作時間、ならびに引裂強度、内部発熱、および熱安定性の性能バランスの低下など、処理特性において不利な点をもたらす傾向があり、これは、ポリエーテルおよびポリエステル構造の間の非互換性に起因する可能性がある。

30

【0007】

上記の理由から、ポリウレタン製造業界では、上記の性能特性を経済的な方法で改善できるポリウレタン組成物を開発する必要が依然としてある。継続的な調査の結果、開発者は、驚くべきことに、上記の目標の1つ以上を達成し得るポリウレタン組成物を開発した。

【発明の概要】

【0008】

本開示は、独特のポリウレタン組成物、組成物を使用して調製された発泡または非発泡ポリウレタン製品、ポリウレタン製品を調製するための方法、およびポリウレタン製品の性能特性を改善するための方法を提供する。

【0009】

本開示の第1の態様では、本開示は、

(A) 少なくとも2つの遊離したイソシアネート基を含む少なくとも1つのイソシアネート化合物を第1のポリオール成分と反応させることによって調製され、好ましくは少なくとも2つの遊離したイソシアネート基を含む、1つ以上のプレポリマーと、

(B) 第2のポリオール成分と、を含む、ポリウレタン組成物を提供し、

第1のポリオール成分および第2のポリオール成分のうち少なくとも1つが、出発物質ポリエーテルポリオールを、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、窒素含有基、リン含有基、硫黄含有基およびハロゲンからなる群から選択される1つ以上の置換基で、任意選択で置換された $C_4 - C_{20}$ ラクトンと反応させることにより合成されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含む。本開示の好ましい実施形態に

40

50

よれば、出発物質ポリエーテルポリオールは、ポリ(C₂-C₁₀)アルキレングリコール、複数の(C₂-C₁₀)アルキレングリコールのコポリマー、またはコア相とポリ(C₂-C₁₀)アルキレングリコールもしくはそのコポリマーに基づくシェル相とを有するポリマーポリオールである。本開示の好ましい実施形態によれば、ポリ(C₂-C₁₀)アルキレングリコールまたはそのコポリマーの例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(2-メチル-1,3-プロパングリコール)、およびポリ(エチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド)グリコールが含まれ得る。本開示の好ましい実施形態によれば、出発物質ポリエーテルポリオールは、100~8,000、または100~5,000、好ましくは200~3,000の分子量、および1.1~8.0、好ましくは1.5~5.0の平均ヒドロキシル官能価を有する。本開示の好ましい実施形態によれば、C₄-C₂₀ラク톤は、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -オクタラクトン、 ϵ -デカラクトン、 ϵ -ドデカラクトン、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、上記のすべてのラク톤は、C₁-C₁₂アルキル、C₂-C₁₂アルケニル、窒素含有基、リン含有基、硫黄含有基およびハロゲンからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換するなど、任意選択で置換することができる。本開示の別の好ましい実施形態によれば、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールが、800g/mol~12,000g/molなどの少なくとも800g/molの分子量、および1.5~5.0などの1.1~8.0の平均ヒドロキシル官能価を有し、出発物質ポリエーテルポリオールとC₄-C₂₀ラク톤との間の重量比が、0.05/0.95~0.95/0.05である。

10

20

【0010】

本開示の好ましい実施形態によれば、プレポリマーを調製するために使用されるイソシアネート化合物は、少なくとも2つのイソシアネート基を含むC₄-C₁₂脂肪族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含むC₆-C₁₅脂環式または芳香族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含むC₇-C₁₅芳香脂肪族(aliphatic)イソシアネート、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。本開示のより好ましい態様によれば、プレポリマーを調製するために使用されるイソシアネート化合物は、少なくとも2つのイソシアネート基を含むC₆-C₁₅芳香族イソシアネートである。本開示のより好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、少なくとも2つのイソシアネート基を含むC₄-C₁₂脂肪族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含むC₆-C₁₅脂環式または芳香族イソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含むC₇-C₁₅芳香脂肪族イソシアネート、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの第2のイソシアネート化合物をさらに含み得、第2のイソシアネート化合物が、別個の成分として、またはプレポリマーとのブレンドとして、ポリウレタン組成物に含まれる。

30

【0011】

本開示の別の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、鎖延長剤、架橋剤、発泡剤、整泡剤、粘着付与剤、可塑剤、レオロジー調整剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、触媒、助触媒、充填剤、着色剤、顔料、水捕捉剤、界面活性剤、溶剤、希釈剤、難燃剤、滑り止め剤、帯電防止剤、防腐剤、殺生物剤、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの添加剤をさらに含む。本開示の別の好ましい実施形態によれば、架橋剤は、少なくとも1つのアミノ基ならびに少なくとも1つの二級および/または三級ヒドロキシル基を含む。本開示の別の好ましい実施形態によれば、鎖延長剤は、イソシアネート反応性基としてヒドロキシル基のみを含む。

40

【0012】

本開示の第2の態様において、本開示は、上記のポリウレタン組成物で調製されたマイクロセルラーポリウレタンフォームを提供し、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位は、マイクロセルラーポリウレタンフォームのポリウレタン主鎖に含まれる。

50

【0013】

本開示の第3の態様において、本開示は、上記のポリウレタン組成物で調製された非発泡ポリウレタン製品を提供し、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位は、ポリウレタン製品のポリウレタン主鎖で共有結合している。本開示の別の好ましい実施形態によれば、非発泡ポリウレタン製品は、反応射出成形、ガスアシスト射出成形、水アシスト射出成形、多段射出成形、ラミネート射出成形およびマイクロ射出成形からなる群から選択される成形プロセスによって形成される。

【0014】

本開示の第4の態様において、本開示は、上記のマイクロセルラーポリウレタンフォームで調製された成形品を提供し、成形品は、タイヤ、履物、靴底、家具、枕、クッション、玩具および裏地からなる群から選択される。本開示はまた、好ましくはエラストマーである上記の非発泡ポリウレタン製品で調製された成形品を提供し、成形品はガasketであり得る。

10

【0015】

本開示の第5の態様において、本開示は、マイクロセルラーポリウレタンフォームまたは非発泡ポリウレタン製品を調製するための方法を提供し、この方法は、

i) 少なくとも1つのイソシアネート化合物を第1のポリオール成分と反応させてプレポリマーを形成するステップと、

ii) プレポリマーを第2のポリオール成分と反応させて、マイクロセルラーポリウレタンフォームまたは非発泡ポリウレタン製品を形成するステップと、を含み、

20

エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位は、マイクロセルラーポリウレタンフォームまたは非発泡ポリウレタン製品のポリウレタン主鎖で共有結合している。

【0016】

本開示の第6の態様において、本開示は、マイクロセルラーポリウレタンフォームの性能特性を改善するための方法を提供し、ポリウレタンマイクロセルラーポリウレタンフォームのポリウレタン主鎖中に出発物質ポリエーテルポリオールをC₄-C₂₀ラクトンと反応させることによって合成されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位を含むステップを含み、性能特性は、内部発熱、熱安定性、引裂強度、粘度、耐摩耗性および耐加水分解性のうちの少なくとも1つを含む。

30

【0017】

本開示の第7の態様において、本開示は、非発泡ポリウレタン製品の性能特性を改善するための方法を提供し、非発泡ポリウレタン製品のポリウレタン主鎖中に出発物質ポリエーテルポリオールをC₄-C₂₀ラクトンと反応させることによって合成されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位を共有結合させるステップを含み、性能特性は、硬化速度、光安定性、熱安定性、引裂強度、引張強度、破断点伸び、およびヤング率のうちの少なくとも1つを含む。

【0018】

前述の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方は、例示的かつ説明的なものにすぎず、特許請求されるように、本発明を限定するものではないことを理解されたい。

40

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを調製するための反応スキームを示す。

【図2】エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを使用しない材料を使用して調製されたポリウレタンソリッドタイヤの写真を示す。

【図3】エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを使用しない材料を使用して調製されたポリウレタンソリッドタイヤの写真を示す。

【図4】本開示による実施形態により調製されたポリウレタンソリッドタイヤの写真を示す。

50

【図5】本開示による実施形態により調製されたポリウレタンソリッドタイヤの写真を示す。

【図6】本開示による実施形態により調製されたポリウレタンソリッドタイヤの写真を示す。

【図7】本開示による実施形態により調製されたポリウレタンソリッドタイヤの写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

特に定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって通常理解されるのと同じ意味を有する。また、本明細書に記載されるすべての刊行物、特許出願、特許、および他の参考文献は、参照により組み込まれる。

10

【0021】

本明細書で開示されるように、「および/または」は、「および、または代替として」を意味する。特に記載がない限り、すべての範囲は端点を含む。特に記載がない限り、すべてのパーセンテージおよび比率は重量に基づいて計算され、すべての分子量は数平均分子量である。本開示の文脈において、出発物質ポリエーテルポリオールと任意選択で置換されたC₄-C₂₀ラクトンとの間の反応に由来するエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールは、略して「エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール」と呼ばれる。本開示の文脈において、「プレポリマー」、「イソシアネートのプレポリマー」および「ポリウレタンプレポリマー」という用語は交換可能に使用され、少なくとも2つのイソシアネート基を有する少なくとも1つのイソシアネート化合物を第1のポリオール成分と反応させることによって調製されるプレポリマーを指し、プレポリマーは少なくとも2つのイソシアネート基を含み、第2のポリオール成分と反応させて発泡または非発泡ポリウレタン製品を形成するために使用される。本開示の文脈において、「ポリイソシアネート化合物」、「ポリイソシアネート」および「少なくとも2つのイソシアネート基を含むイソシアネート化合物」という用語は交換可能に使用され、少なくとも2つのイソシアネート基を有するイソシアネートを指し、イソシアネートは、モノマー、二量体、三量体またはオリゴマー（2、3、4、5または6の重合度を有するなど）である。

20

【0022】

本開示の一実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、少なくとも1つのプレポリマー成分（A）およびイソシアネート反応性成分（B）を含む「2成分」、「2液」または「2パッケージ」組成物であり、プレポリマーは、遊離イソシアネート基、例えば、少なくとも2つの遊離イソシアネート基を含み、少なくとも2つのイソシアネート基を含む少なくとも1つのイソシアネート化合物を第1のポリオール成分と反応させることによって調製され、イソシアネート反応性成分（B）は、第2のイソシアネート成分である。イソシアネート成分（A）およびイソシアネート反応性成分（B）は別々に輸送および保管され、ソリッドタイヤまたは窓カプセル化用途のためのエラストマーガセットなどのポリウレタン製品の製造中に適用されるすぐ前または直前に組み合わせられる。組み合わせられると、成分（A）のイソシアネート基は、成分（B）のイソシアネート反応性基（特にヒドロキシル基）と反応してポリウレタンを形成する。特定の理論に限定されることなく、出発物質ポリエーテルポリオールと任意選択で置換されたC₄-C₂₀ラクトンとの間の反応に由来するエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールは、上記エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールの繰り返し単位（残留部分）を発泡または非発泡最終ポリウレタン製品のポリウレタン主鎖に組み込むために、第1のポリオール成分および第2のポリオール成分のうち少なくとも1つに含まれ、ポリウレタン製品の性能特性を効果的に改善することができる。本開示の一実施形態によれば、第1のポリオール成分は、出発物質ポリエーテルポリオールと任意選択で置換されたC₄-C₂₀ラクトンとの間の反応に由来するエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含むが、第2のポリオール成分は含まない。本開示のある代替的な実施形態によれば、第2のポリオール成分

30

40

50

は、出発物質ポリエーテルポリオールと任意選択で置換されたC₄-C₂₀ラクトンとの間の反応に由来するエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含むが、第1のポリオール成分は含まない。本開示のある代替的な実施形態によれば、第1および第2のポリオール成分の両方は、出発物質ポリエーテルポリオールと任意選択で置換されたC₄-C₂₀ラクトンとの間の反応に由来するエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含む。本開示の様々な実施形態によれば、第2のポリオール成分中のエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールの量は、第2のポリオール成分(B)の総重量に基づいて少なくとも5重量%であり、例えば、8重量%、10重量%、12重量%、15重量%、18重量%、20重量%、22重量%、25重量%、28重量%、30重量%、32重量%、35重量%、38重量%、40重量%、42重量%、45重量%、48重量%、50重量%、52重量%、55重量%、58重量%、60重量%、62重量%、65重量%、68重量%、70重量%、72重量%、75重量%、78重量%、80重量%、82重量%、85重量%、88重量%、90重量%、92重量%、95重量%、98重量%、および99重量%といったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせ得られる数値範囲である。本開示の様々な実施形態によれば、第1の成分(つまり、プレポリマー)中のエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールの量は、プレポリマー(A)を調製するために使用された第1のポリオール成分の総重量に基づいて少なくとも5重量%であり、例えば、8重量%、10重量%、12重量%、15重量%、18重量%、20重量%、22重量%、25重量%、28重量%、30重量%、32重量%、35重量%、38重量%、40重量%、42重量%、45重量%、48重量%、50重量%、52重量%、55重量%、58重量%、60重量%、62重量%、65重量%、68重量%、70重量%、72重量%、75重量%、78重量%、80重量%、82重量%、85重量%、88重量%、90重量%、92重量%、95重量%、99重量%、および100重量%といったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせ得られる数値範囲である。

【0023】

エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを調製するための開環重合反応スキームを図1に示し、そこでは、(出発物質)ポリエーテルポリオールおよびラクトンが組み合わせられ、触媒の存在下で加熱されて、2つ以上の遊離ヒドロキシル末端基、ならびにポリエーテルポリオールおよびラクトンの残留部分を有するエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールが生成される。ポリウレタン主鎖にそのようなエステル/エーテルブロックコポリマーポリオール部分を含めることは、従来技術では開示されていないことを特に強調すべきである。例えば、イソシアネート基とイソシアネート反応性基との間の高い反応性のために、ポリイソシアネート化合物と例えばポリエーテルポリオール/ラクトンの物理的ブレンド、ポリエーテルポリオール/ポリエステルポリオールの物理的ブレンドまたはポリエーテルポリオール/多価アルコール/多価カルボン酸の物理的ブレンドとの間の反応は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールの上記の残留部分を形成することができない。

【0024】

様々な実施形態において、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを調製するために使用される出発物質ポリエーテルポリオールは、100~5,000g/molの分子量を有し、120、150、180、200、250、300、350、400、450、500、550、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、4000、4100、4200、4300、4400、4500、4600、4700、4800、4900および5000g/molといったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせることによって得られる数値範囲の分子量を有し得る。様々な実施形態において、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを調製するために使用される出発物質ポリエーテルポリオールは、1.0~8

. 0、または 1.5 ~ 5.0 の平均ヒドロキシル官能価を有し、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、および 7.9 といったエンドポイント値のいずれか 2 つを組み合わせることによって得られる数値範囲の平均ヒドロキシル官能価を有し得る。本開示の好ましい実施形態によれば、出発物質ポリエーテルポリオールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(2-メチル-1,3-プロパングリコール)およびそれらの任意のコポリマー、例えば、ポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)グリコールからなる群から選択される。本出願の別の実施形態によれば、出発物質ポリエーテルポリオールは、分子量が 200 ~ 3,000 で、ヒドロキシル官能価が 1.0 ~ 3.0 であるポリテトラメチレングリコール (PTMEG) であり得る。本出願の別の実施形態によれば、出発物質ポリエーテルポリオールは、分子量が 200 ~ 3,000 で、ヒドロキシル官能価が 2.0 ~ 8.0 であるポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)グリコールであり得、エチレンオキシド繰り返し単位およびプロピレンオキシド繰り返し単位の間モル比は、5/95 ~ 95/5、例えば 10/90 ~ 90/10、または 20/80 ~ 80/20、または 40/60 ~ 60/40、または約 50/50 であり得る。本出願の別の実施形態によれば、出発物質ポリエーテルポリオールは、コア相とポリ(C₂-C₁₀)アルキレングリコールまたはそのコポリマーに基づくシェル相とを有するポリマーポリオールであり得る。好ましくは、ポリマーポリオールは、コア相とポリ(C₂-C₁₀)アルキレングリコールまたはそのコポリマーに基づくシェル相とを有し、固形分が 1 ~ 50%、OH 値が 10 ~ 149、およびヒドロキシル官能価が 2.0 ~ 5.0 などの 1.5 ~ 5.0 である。本開示の文脈において、出発物質ポリエーテルポリオールのための上記のポリマーポリオールは、コア-シェル構造を有する複合粒子を指す。シェル相は、少なくとも 1 つのポリ(C₂-C₁₀)アルキレングリコールまたはそのコポリマーを含み得、例えば、ポリオールは、ポリエチレン、(メトキシ)ポリエチレングリコール (MPEG)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(2-メチル-1,3-プロパングリコール)、または一級ヒドロキシル末端基または二級ヒドロキシル末端基を有するエチレンエポキシドおよびプロピレンエポキシドのコポリマー(ポリエチレングリコール-プロピレングリコール)からなる群から選択され得る。コア相はマイクロサイズであり得、シェル相と適合性のある任意のポリマーを含み得る。例えば、コア相は、シェル相のものとは(組成または重合度のいずれかで)異なるポリスチレン、ポリアクリルニトリル、ポリエステル、ポリオレフィン、またはポリエーテルを含み得る。本出願の好ましい実施形態によれば、ポリマーポリオールは、コア-シェル構造を有する複合粒子であり、コアは、SAN(スチレンおよびアクリルニトリル)から構成されるマイクロサイズのコアであり、シェル相は、PO-EOポリオールから構成される。このようなポリマーポリオールは、スチレン、アクリロニトリル、およびエチレン性不飽和基を含むポリ(EO-PO)ポリオールのラジカル共重合によって調製することができる。

【0025】

本開示の一実施形態によれば、ポリエーテルポリオールは、触媒の存在下での、プロピレンオキシド(PO)、エチレンオキシド(EO)、ブチレンオキシド、テトラメチレングリコール、テトラヒドロフラン、2-メチル-1,3-プロパングリコールおよびこれらの混合物から選択される 1 種以上の直鎖状または環式のアルキレンオキシドの、適切なスター分子との重合によって調製される。典型的なスター分子には、分子内に少なくとも 1 つ、好ましくは 1.5 ~ 3.0 のヒドロキシル基を有するか、または 1 つ以

上の一級アミン基を有する化合物が含まれる。分子中に少なくとも1つ、好ましくは1.5～3.0のヒドロキシル基を有する適切なスター分子は、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、1,4-ブチンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、1,2-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ヒマシ油、例えば、グルコース、ソルビトール、マンニトールおよびスクロースなどの糖化合物、多価フェノール、フェノールおよびホルムアルデヒドのオリゴマー縮合生成物などのレゾール、およびフェノール、ホルムアルデヒドおよびジアルカノールアミンのマンニヒ縮合物、ならびにメラミンを含む群から選択される。分子中に1つ以上の一級アミン基を有するスター分子は、例えば、アニリン、EDA、TDA、MDAおよびPMDAからなる群から、より好ましくはTDAおよびPMDAを含む群から、最も好ましくはTDAから選択することができる。TDAを使用する場合、すべての異性体が、単独で、または任意の所望の混合物において使用することができる。例えば、2,4-TDA、2,6-TDA、2,4-TDAと2,6-TDAの混合物、2,3-TDA、3,4-TDA、3,4-TDAと2,3-TDAの混合物、および上記のすべての異性体の混合物も使用することができる。ポリエーテルポリオールを調製するための触媒には、アニオン重合用の水酸化カリウム等のアルカリ触媒、またはカチオン重合用の三フッ化ホウ素等のルイス酸触媒が含まれ得る。好適な重合触媒には、水酸化カリウム、水酸化セシウム、三フッ化ホウ素、またはヘキサシアノコバルト酸亜鉛または四ホスファゼニウム化合物等の二重シアン化物錯体(DMC)触媒が含まれ得る。本開示の好ましい実施形態では、出発物質ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレン、(メトキシ)ポリエチレングリコール(MPEG)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(2-メチル-1,3-プロパンジオール)または一級ヒドロキシル末端基もしくは二級ヒドロキシル末端基を有するエチレンエポキシドおよびプロピレンエポキシドのコポリマー(ポリエチレングリコール-プロピレングリコール)が挙げられる。

【0026】

様々な実施形態において、 $C_4 - C_{20}$ ラク톤は、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ζ -カプロラクトン、 η -オクタラクトン、 θ -デカラクトン、 ι -ドデカラクトン、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され得、これらすべてのラクトンが、任意選択で、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、窒素含有基、リン含有基、硫黄含有、およびハロゲンからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換され得る。本開示の様々な実施形態において、窒素含有基には、アミノ基、イミノ基、アミン基、アミド基、イミド基またはニトロ基が含まれ、リン含有基には、ホスフィン基、リン酸/ホスフェート基、またはホスホン酸/ホスホネート基が含まれ、硫黄含有基には、チオール、スルホン酸/スルホネート基、またはスルホニル基が含まれ、ハロゲンには、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素が含まれる。

【0027】

好ましい実施形態によれば、上記の出発物質ポリエーテルポリオールは、ラクトンと反応する唯一の反応物であり、モノマーのアルキレンオキシドなどの他の反応物は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを調製するための反応系に含まれない。具体的に言えば、ポリエーテルポリオールとラクトンとの間の反応は「ブロックコポリマー」を形成し、一方、モノマーのアルキレンオキシドとラクトンとの間の反応は「ランダムコポリマー」を形成する。

【0028】

エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール生成に触媒を使用することができる。触媒の例には、p-トルエンスルホン酸、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラ(n-ブチル)、チタン酸テトラオクチル、酢酸チタン、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタン、およびジイソプロポキシビス(アセト酢酸エチル)などのチタン(IV)系触媒、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、ジルコニウムトリフルオロアセチルアセトナート、テトラキス(エチルトリフルオロアセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-ヘプタンジオネート)、ジルコニウムジブトキシビス(エチルアセトアセテート)、およびジルコニウムジイソプロポキシビス(2,2,6,6-テトラメチル-ヘプタンジオネート)などのジルコニウム系触媒、ならびに、スズジアセテート、スズジオクタノエート、スズジエチルヘキサノエート、スズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレイン酸塩、ジオクチルスズジアセテート、ジメチルスズジネオデカノエート、ジメチルヒドロキシ(オレエート)スズ、およびジオクチルジラウリルスズなどのスズ(II)およびスズ(IV)系触媒、ならびに、オクタン酸ビスマスなどのビスマス系触媒が含まれる。

10

【0029】

本開示の一実施形態によれば、出発物質ポリエーテルポリオールとラクトンとの間の反応によって調製されるエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールは、800g/mol超、例えば、800g/mol~12,000g/molの分子量を有し得、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、4000、4100、4200、4300、4400、4500、4600、4700、4800、4900、5000、5200、5400、5500、5800、6000、6500、7000、7500、8000、8500、9000、9500、10000、10500、11000、11500、および12000g/molといったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせ得られる数値範囲の分子量を有し得る。本開示の一実施形態によれば、出発物質ポリエーテルポリオールとC₄-C₂₀ラクトンとの間の重量比は、0.05/0.95~0.95/0.05、または0.10/0.90~0.90/0.10、または0.20/0.80~0.80/0.20、または0.25/0.75~0.75/0.25、または0.20/0.80~0.80/0.20、または0.30/0.70~0.70/0.30、または0.40/0.60~0.60/0.40、または0.45/0.55~0.55/0.45、または約0.50/0.50である。得られるエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールが2つ以上の遊離ヒドロキシル基を含み、かつ平均ヒドロキシル官能価が1.5~5.0などの1.1~8.0、例えば、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、および8.0といったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせ得られる数値範囲であるということを条件に、重量比は、これらの反応物の特定の官能価および分子量に従って適切に調整することができる。

20

30

40

【0030】

様々な実施形態において、少なくとも2つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、すなわち、ポリイソシアネート化合物は、少なくとも2つのイソシアネート基

50

を有する脂肪族、脂環式、芳香族またはヘテロアリアル化合物を指す。好ましい実施形態において、イソシアネート化合物は、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_4 - C_{12}$ 脂肪族ポリイソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_6 - C_{15}$ 脂環式または芳香族ポリイソシアネート、少なくとも2つのイソシアネート基を含む $C_7 - C_{15}$ アラリファティックポリイソシアネート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され得る。別の好ましい実施形態において、好適なポリイソシアネート化合物は、*m*-フェレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネートおよび/もしくは2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の様々な異性体、カルボジイミド修飾MDI生成物、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、水素化MDI、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、またはそれらの混合物を含む。本開示の好ましい実施形態によれば、イソシアネート化合物は、モノマーMDIを1つ以上のポリオールと反応させることによって形成される準プレポリマーであり得る。本開示の好ましい実施形態によれば、イソシアネート化合物は、少なくとも1つの上記の芳香族イソシアネートであり、12~32%のNCO含有量および室温で1500 mPa·s未満の粘度を有する。一般に、イソシアネート化合物の量は、発泡または非発泡ポリウレタン製品の実際の要件に基づいて変化し得る。例えば、例示的な一実施形態としては、イソシアネート化合物の含有量は、ポリウレタン組成物の総重量に基づいて、15重量%~60重量%、または20重量%~50重量%、または23重量%~40重量%、または25重量%~35重量%であり得る。本開示の好ましい実施形態によれば、イソシアネート化合物の量は、第1のポリオール成分、第2のポリオール成分、および任意の追加の添加剤または改質剤に含まれるヒドロキシル基の総モル量に対して化学量論的モル量でイソシアネート基が存在するように適切に選択される。

【0031】

追加的または代替的に、第1のポリオール成分および第2のポリオール成分は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール以外の少なくとも1つのポリオールを含み得る(以下、略して「第2のポリオール」と呼ぶ)。本出願の一実施形態によれば、第1のポリオール成分は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールのみを含み、第2のポリオール成分は、第2のポリオールを含む。本出願の別の実施形態によれば、第2のポリオール成分は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールのみを含み、第1のポリオール成分は、第2のポリオールを含む。本出願の別の実施形態によれば、第1および第2のポリオール成分の両方は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールのみを含み、反応物として他のいかなるポリオールも含まない。本出願の別の実施形態によれば、第1のポリオール成分は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールおよび第2のポリオールを含み、第2のポリオール成分は、第2のポリオールを含む。本出願の別の実施形態によれば、第2のポリオール成分は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールおよび第2のポリオールを含み、第1のポリオール成分は、第2のポリオールを含む。本出願の別の実施形態によれば、第2のポリオール成分は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールおよび第2のポリオールを含み、第1のポリオール成分は、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールおよび第2のポリオールを含む。

【0032】

本出願の様々な実施形態によれば、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール以外のポリオールが、少なくとも2つのヒドロキシル基を含む $C_2 - C_{16}$ 脂肪族多価アルコール、少なくとも2つのヒドロキシル基を含む $C_6 - C_{15}$ 脂環式または芳香族多価アルコール、少なくとも2つのヒドロキシル基を含む $C_7 - C_{15}$ 芳香脂肪族多価アルコール、100~5,000の分子量および1.5~5.0の平均ヒドロキシル官能価を有するポリエステルポリオール、コア相とポリオールに基づくシェル相とを有し、1~50%の固形分、10~149のOH値、および1.5~5.0のヒドロキシル官能価を有

するポリマーポリオール、ポリ(C₂-C₁₀)アルキレングリコールまたは複数の(C₂-C₁₀)アルキレングリコールのコポリマーである補足的な第2のポリエーテルポリオール、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され得、第2の補足的なポリエーテルポリオールは、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを調製するために使用される出発物質ポリエーテルポリオールと同一または異なってもよい。本開示の文脈において、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール以外のポリオールに対する上記のポリマーポリオールは、コアシェル構造を有する複合粒子を指す。シェル相は、少なくとも1つのエステル/エーテルランダムコポリマーポリオール以外のポリオールを含み得、例えば、ポリオールは、ポリエチレン、(メトキシ)ポリエチレングリコール(MPEG)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(2-メチル-1,3-プロパングリコール)、または一級ヒドロキシル末端基または二級ヒドロキシル末端基を有するエチレンエポキシドおよびプロピレンエポキシドのコポリマー(ポリエチレングリコール-プロピレングリコール)からなる群から選択され得る。コア相はマイクロサイズであり得、シェル相と適合性のある任意のポリマーを含み得る。例えば、コア相は、シェル相のものとは(組成または重合度のいずれかで)異なるポリスチレン、ポリアクリルニトリル、ポリエステル、ポリオレフィン、またはポリエーテルを含み得る。本出願の好ましい実施形態によれば、ポリマーポリオールは、コア-シェル構造を有する複合粒子であり、コアは、SAN(スチレンおよびアクリルニトリル)から構成されるマイクロサイズのコアであり、シェル相は、PO-EOポリオールから構成される。このようなポリマーポリオールは、スチレン、アクリロニトリル、およびエチレン性不飽和基を含むポリ(EO-PO)ポリオールのラジカル共重合によって調製することができる。本開示の好ましい実施形態によれば、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール以外のポリオールは、少なくとも1つの第2のポリエーテルポリオールであり、これは、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを調製するために使用される上記の出発物質ポリエーテルポリオールのいずれかであり得る。より好ましくは、第2のポリエーテルポリオールは、200~12,000の分子量を有し(および、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、4000、4100、4200、4300、4400、4500、4600、4700、4800、4900、5000、5200、5400、5500、5800、6000、6500、7000、7500、8000、8500、9000、9500、10000、10500、11000、11500、および12000 g/molといったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせることによって得られる数値範囲の分子量を有し得)かつ2.0~8.0のヒドロキシル官能価(例えば、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、および8.0といったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせ得られる数値範囲など)を有するポリ(EO-PO)ポリオールであり、エチレンオキシド繰り返し単位とプロピレンオキシド繰り返し単位との間のモル比は、5/95~95/5であり得、例えば、10/90~90/10、または20/80~80/20、または40/60~60/40、または約50/50であり、好ましくは、ポリ(EO-PO)ポリオール中のPE繰り返し単位の含有量は、ポリ(EO-PO)ポリオールの重量に基づいて、20重量%未満である。本出願の好ましい実施形態によれば、エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール以外のポリオール(すなわち、第2のポリオール)の含有量は、第2のポリオール成分(

10

20

30

40

50

B) の総重量に基づいて、0重量%～85.0重量%であり、例えば、0重量%、2重量%、5重量%、6重量%、8重量%、10重量%、12重量%、15重量%、18重量%、20重量%、22重量%、25重量%、28重量%、30重量%、32重量%、35重量%、38重量%、40重量%、42重量%、45重量%、48重量%、50重量%、52重量%、55重量%、58重量%、60重量%、62重量%、65重量%、68重量%、70重量%、72重量%、75重量%、78重量%、80重量%、82重量%、および85重量%といったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせて得られる数値範囲などである。本開示の様々な実施形態によれば、第1の成分(つまり、プレポリマー)中の第2のポリオール量は、プレポリマー(A)を調製するために使用された第1のポリオール成分の総重量に基づいて0重量%～85重量%であり、例えば、0重量%、2重量%、5重量%、6重量%、8重量%、10重量%、12重量%、15重量%、18重量%、20重量%、22重量%、25重量%、28重量%、30重量%、32重量%、35重量%、38重量%、40重量%、42重量%、45重量%、48重量%、50重量%、52重量%、55重量%、58重量%、60重量%、62重量%、65重量%、68重量%、70重量%、72重量%、75重量%、78重量%、80重量%、82重量%、および85重量%といったエンドポイント値のいずれか2つを組み合わせて得られる数値範囲などである。

10

【0033】

本開示の好ましい実施形態によれば、イソシアネート化合物を第1のポリオール成分と反応させることによって調製されるプレポリマーは、2～50重量%、好ましくは6～49重量%のNCO基含有量を有する。

20

【0034】

イソシアネート化合物と第1のポリオール成分との間の反応、およびプレポリマーと第2のポリオール成分との間の反応は、イソシアネート基とヒドロキシル基との間の反応を促進することができる1つ以上の触媒の存在下で起こり得る。理論に束縛されないが、触媒は、例えば、グリシン塩、三級アミン、トリアルキルホスフィンおよびジアルキルベンジルホスフィン等の三級ホスフィン、モルホリン誘導体、ピペラジン誘導体、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、アセト酢酸エチル等とBe、Mg、Zn、Cd、Pd、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、CoおよびNi等の金属とから得られるもの等の様々な金属のキレート、塩化第二鉄および塩化第二スズ等の強酸の酸性金属塩、有機酸とアルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Pb、Mn、Co、NiおよびCu等の様々な金属との塩、有機カルボン酸のスズ(II)塩、例えば、二酢酸スズ(II)、ジオクタン酸スズ(II)、ジエチルヘキサノエートスズ(II)、およびジラウリン酸スズ(II)等の有機スズ化合物、ならびに有機カルボン酸ジアルキルスズ(IV)塩、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレートおよびジオクチルスズジアセテート、有機カルボン酸の亜鉛(II)塩、例えば、亜鉛(II)ジアセテート、亜鉛(II)ジオクタノエート、亜鉛(II)ジエチルエキサノエート、および亜鉛(II)ジラウレート、有機カルボン酸のビスマス塩、例えばオクタン酸ビスマスおよびネオデカン酸ビスマス、3価および5価のAs、SbおよびBiの有機金属誘導体、ならびに鉄およびコバルトの金属カルボニル、またはそれらの混合物を含み得る。三級アミン触媒は、少なくとも1つの三級窒素原子を含有し、ヒドロキシル/イソシアネート反応を触媒することができる有機化合物を含む。三級アミン、モルホリン誘導体およびピペラジン誘導体触媒は、例として、これらに限定されないが、トリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチル-ジエチレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ピリジン、キノリン、ジメチルピペラジン、ピペラジン、N-エチルモルホリン、2-メチルプロパンジアミン、メチルトリエチレンジアミン、2,4,6-トリジメチルアミノ-メチルフェノール、N,N',N''-トリス(ジメチルアミノ-プロピル)sym-ヘキサヒドロトリアジン、またはそれらの混合物を含み得る。

30

40

50

【 0 0 3 5 】

一般に、本明細書で使用される触媒の含有量は、ゼロより大きく、ポリウレタン組成物の総重量に基づいて、最大 3 . 0 重量%、好ましくは最大 2 . 5 重量%、より好ましくは最大 2 . 0 重量%である。

【 0 0 3 6 】

本開示の様々な実施形態において、ポリウレタン組成物は、鎖延長剤、架橋剤、UV 吸収剤、光安定剤、発泡剤、整泡剤、粘着付与剤、可塑剤、レオロジー調整剤、抗酸化剤、充填剤、着色剤、顔料、水捕捉剤、界面活性剤、溶剤、希釈剤、難燃剤、滑り止め剤、帯電防止剤、防腐剤、殺生物剤、およびそれらの 2 つ以上の任意の組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上の添加剤を含む。これらの添加剤は、独立した成分として送られ、貯蔵され得、成分 (A) および (B) の組み合わせの少し前または直前にポリウレタン組成物に組み込まれ得る。あるいは、これらの添加剤は、それらが、イソシアネート基またはイソシアネート反応性基に対して化学的に不活性である場合、成分 (A) および (B) のいずれかに含有され得る。

【 0 0 3 7 】

発泡または非発泡ポリウレタン製品を形成する反応物中には鎖延長剤が存在し得る。鎖延長剤は、分子当たり 2 つ以上のイソシアネート反応性基を有し、イソシアネート反応性基当たりの当量が 3 0 0 未満、好ましくは 2 0 0 未満、および特に 3 1 ~ 1 2 5 である化学物質である。イソシアネート反応性基は、好ましくは、ヒドロキシル、一級脂肪族または芳香族アミノまたは二級脂肪族または芳香族アミノ基である。代表的な鎖延長剤には、モノエチレングリコール (M E G)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、エチレンジアミン、フェレンジアミン、ビス (3 - クロロ - 4 - アミノフェニル) メタン、ジメチルチオ - トルエンジアミンおよびジエチルトルエンジアミンが含まれる。本開示の好ましい実施形態によれば、鎖延長剤は、イソシアネート反応性基としてヒドロキシル基のみを含む短鎖 (C ₂ ~ C ₄ など) ポリオールであり、好ましくはモノエチレングリコールである。本開示の別の好ましい実施形態によれば、鎖延長剤は、2 . 0 ~ 8 . 0、例えば、3 . 0 ~ 7 . 0、または 4 . 0 ~ 6 . 0、または 5 . 0 ~ 5 . 5 のヒドロキシル官能価を有する脂肪族またはシクロ脂肪族 C ₂ - C ₁₂ ポリオールであり、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、およびそれらの異性体からなる群から選択することができる。本開示の好ましい実施形態によれば、鎖延長剤は、成分 (B) の一部として含有される。

【 0 0 3 8 】

発泡または非発泡ポリウレタン製品を形成する反応物中に、1 つ以上の架橋剤も存在し得る。本発明の目的において、「架橋剤」とは、分子当たり 3 つ以上のイソシアネート反応性基およびイソシアネート反応性基当たり 3 0 0 未満の当量を有する材料である。架橋剤は、分子当たり、好ましくは、3 ~ 8、特に 3 ~ 4 のヒドロキシル (一級ヒドロキシル、二級ヒドロキシルおよび三級ヒドロキシルを含む)、一級アミン、二級アミン、または三級アミン基を含み、3 0 ~ 約 2 0 0、特に 5 0 ~ 1 2 5 の当量を有する。本開示の好ましい実施形態によれば、架橋剤は、3 ~ 4 などの 3 ~ 6 のイソシアネート反応性水素官能価 (すなわち、ヒドロキシル基およびアミン基の合計) を有し、より好ましくは、少なくとも 1 つのアミン基 (例えば、一級アミン、二級アミン、または三級アミン基、より好ましくは三級アミン基) および少なくとも 1 つ、より好ましくは少なくとも 2 つまたは少なくとも 3 つの二級および / もしくは三級ヒドロキシル基を含む。本開示のより好ましい実施形態によれば、架橋剤は、ジイソプロパノールアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'', N''' - ペンタキス (2 - ヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択することができる。本開示の別の実施形態によれば、適切な架橋剤の例には、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ -、ジ - またはトリ (イソプロパノール) アミン、グリ

セリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが含まれる。

【0039】

鎖延長剤および架橋剤は、これらの材料のいずれかの量が増加するにつれて硬度が増加するため、少量で適切に使用される。第2のポリオール成分(B)100重量部当たり0~25重量部の鎖延長剤が適切に使用される。好ましい量は、第2のポリオール成分(B)の100重量部当たり1~20、または0.1~10、または1~6、または1~15部である。第2のポリオール成分(B)100重量部当たり0~10重量部の架橋剤が適切に使用される。好ましい量は、第2のポリオール成分(B)の100重量部当たり0~5部である。

【0040】

ポリウレタン組成物中に充填剤が存在し得る。充填剤は主にコストを削減するために含まれる。粒子状のゴム状材料は、特に有用な充填剤である。そのような充填剤は、ポリウレタン組成物の重量の1~50%以上を構成し得る。

【0041】

適切な発泡剤には、水、空気、窒素、アルゴン、二酸化炭素、および様々な炭化水素、ヒドロフルオロカーボンおよびヒドロクロロフルオロカーボンが含まれる。反応混合物中に界面活性剤が存在し得る。界面活性剤は、硬化してセルラーポリマーを形成することができるまで発泡反応混合物を安定化するため、例えば、セルラータイヤ充填が望まれる場合に使用することができる。界面活性剤はまた、充填剤粒子を濡らし、それによってそれらを反応性組成物およびエラストマーに分散させるのを助けるのに有用であり得る。シリコーン界面活性剤はこの目的で広く使用されており、ここでも使用できる。使用される界面活性剤の量は、一般に、100重量部のポリオール成分当たり0.02~1重量部になるだろう。

【0042】

本開示の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、1つ以上の酸化防止剤を含む。好ましくは、抗酸化剤は、成分Bに含まれるが、成分Aには含まれないことが好ましい。本開示の好ましい実施形態によれば、抗酸化剤は、置換フェノール型抗酸化剤であり、より好ましくは、立体障害のあるフェノール型抗酸化剤である。本開示の好ましい実施形態によれば、抗酸化剤の量は、成分Bの総重量に基づいて、0.3~2重量%、例えば、0.5~1重量%である。

【0043】

本開示の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、1つ以上のUV吸収剤を含む。UV吸収剤は、好ましくは、成分Bに含まれるが、成分Aには含まれない。本開示の好ましい実施形態によれば、吸収剤は、ベンゾトリアゾール型UV吸収剤であり、より好ましくは、2-(2H-ベンゾトリアゾ-2-イル)-6-ドデシル-4-メチルフェノールである。本開示のより好ましい実施形態によれば、UV吸収剤の量は、成分Bの総重量に基づいて、0.5~2.5重量%、例えば、1.0~1.8重量%である。

【0044】

本開示の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、1つ以上の光安定剤を含む。光安定剤は、好ましくは成分Bに含まれるが、成分Aには含まれない。本開示の好ましい実施形態によれば、光安定剤は、ヒンダード脂肪族光安定剤(HALS)、好ましくは置換脂環式アミンHALSであり、より好ましくは、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートである。本開示のより好ましい実施形態によれば、光安定剤の量は、成分Bの総重量に基づいて、0.5~2.5重量%、例えば、1.0~1.8重量%である。

【0045】

本開示の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、着色剤、顔料、および染料のうち少なくとも1つを含む。着色剤、顔料および染料は、成分Aまたは成分Bのいずれかに含まれ得、好ましくは成分Bに含まれるが、成分Aには含まれない。本開示の好ましい実施形態によれば、着色剤、顔料および染料はカーボンブラック、二酸化チタン

10

20

30

40

50

またはイソインドリノンを含む。本開示の好ましい実施形態によれば、着色剤、顔料および染料のそれぞれの量は、成分 B の総重量に基づいて、0.3 ~ 3.0 重量%である。例えば、着色剤、顔料または染料は、ポリオール成分の分散液など、ポリオールの分散液として添加できる。

【0046】

本出願の一実施形態によれば、本開示のポリウレタン組成物は、好ましくはエラストマーである非発泡ポリウレタン製品を調製するために使用することができる。このような非発泡ポリウレタン製品は、多くの用途に適したガスケットに成形することができる。ガスケットは、例えば、自動車またはトラック、航空機を含む任意の他のタイプの輸送車両、ならびに様々なタイプの農業、産業および建設機械に使用することができる。本開示の様々な実施形態によれば、非発泡ポリウレタン製品は、少なくとも 500 kg/m^3 、例えば、 $500 \sim 1200 \text{ kg/m}^3$ 、 $600 \sim 1100 \text{ kg/m}^3$ 、 $700 \sim 1000 \text{ kg/m}^3$ 、または $800 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ の密度を有する。本開示の一実施形態によれば、非発泡ポリウレタン製品（例えばガスケット）は、反応射出成形（RIM）、ガスアシスト射出成形、水アシスト射出成形、多段射出成形、ラミネート射出成形およびマイクロ射出成形からなる群から選択される成形技術によって調製される。

10

【0047】

本出願の別の実施形態によれば、本開示のポリウレタン組成物は、発泡ポリウレタン製品、またはポリウレタンフォームを調製するために使用することができる。例えば、ポリウレタンフォームは、多くの用途で使用できる幅広いタイヤの調製に適用できる。タイヤは、例えば、自転車、ゴルフカートまたはショッピングカートなどのカート、モーター駆動または非モーター駆動の車いす、自動車またはトラック、航空機を含む任意の他のタイプの輸送車両、ならびに様々なタイプの農業、産業および建設機械に使用することができる。内容積が 0.1 立方メートル以上の大型タイヤに特に関心がある。

20

【0048】

本開示の様々な実施形態によれば、ポリウレタンフォームは、 $100 \sim 950 \text{ kg/m}^3$ 、 $200 \sim 850 \text{ kg/m}^3$ 、 $300 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ 、 $400 \sim 750 \text{ kg/m}^3$ 、 $500 \sim 700 \text{ kg/m}^3$ 、 $550 \sim 650 \text{ kg/m}^3$ 、または $580 \sim 620 \text{ kg/m}^3$ 、または約 600 kg/m^3 などの少なくとも 100 kg/m^3 の密度を有する。

【0049】

本開示の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、その中に意図的に添加された水または水分を実質的に含まない。例えば、「水を含まない」または「無水」とは、ポリウレタン組成物を調製するために使用されたすべての原料の混合物が、原料の混合物の総重量に基づいて、3 重量%未満、好ましくは 2 重量%未満、好ましくは 1 重量%未満、より好ましくは 0.5 重量%未満、より好ましくは 0.2 重量%未満、より好ましくは 0.1 重量%未満、より好ましくは 100 重量 ppm 未満、より好ましくは 50 重量 ppm 未満、より好ましくは 10 重量 ppm 未満、より好ましくは 1 重量 ppm 未満を構成することを意味する。

30

【0050】

本開示の別の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、ポリウレタン主鎖に共有結合しているイソシアヌレート、オキサゾリドン、オキサミド、またはホウ酸塩基などの修飾基を含まない。本開示の別の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、1,5-ナフチレンジイソシアネートなどの特別で高価なイソシアネートを含まない。本出願の様々な態様によれば、ポリウレタン主鎖に特別で高価な修飾官能基を組み込む必要なしに、性能特性の改善が首尾よく達成された。

40

【0051】

本開示の好ましい実施形態によれば、ポリウレタン材料は、90 ~ 120 の指数で反応射出成形（RIM）によって調製され、指数 100 は、イソシアネート基とイソシアネート反応性基との間のモル比が 1.00 であることを意味する。様々な実施形態において、ポリウレタン材料は、成分 A および成分 B を室温または 30 ~ 120 の高温で、好ま

50

しくは40～90 で、より好ましくは50～70 で、例えば、0.1秒～10時間、好ましくは5秒～3時間、より好ましくは10秒～60分の持続時間にわたり混合することによって調製される。混合は、噴霧装置、混合ヘッド、または容器内で実施することができる。混合後、混合物は、ガスの形状または他の任意の適切な形状で、空洞内に注入され得る。この空洞は、任意に大気圧に保つか、または部分的に大気圧未満の圧力で排気することができる。あるいは、混合物をモーターのガラスパネルに直接適用することもできる。

【0052】

反応すると、混合物は型の形状を採るか、基材に付着してポリウレタン材料を生成し、これを部分的にまたは完全に、のいずれかで硬化させる。ポリウレタンポリマーの硬化を促進するための好適な条件には、約20～約150の温度が含まれる。いくつかの実施形態では、硬化は、約30～約120の温度で実施される。他の実施形態では、硬化は、約35～約110の温度で実施される。様々な実施形態では、硬化のための温度は、ポリウレタンポリマーが、その温度でゲル化および/または硬化するために必要な持続時間に少なくとも部分的に基づいて選択され得る。硬化時間はまた、例えば、特定の成分（例えば、触媒およびその量）、ならびに製造される物品のサイズおよび形状を含む他の要因に依存するだろう。

10

【0053】

上記の説明は、一般的であることを意図しており、本発明のすべての可能な実施形態を含むことを意図していない。同様に、以下の実施例は、例示のみを目的として提供されており、いかなるようにも本発明を規定または制限することを意図するものではない。当業者は、特許請求の範囲内の他の実施形態が、本明細書に開示される本発明の明細書および/または実施の検討から明らかになることを十分に認識するであろう。そのような他の実施形態は、特定の成分および構成要素ならびにそれらの比率の選択；混合および反応条件、容器、展開装置、およびプロトコル；性能および選択性；生成物および副産物の識別；その後の処理およびその使用などを含み得、当業者は、そのようなものが、本明細書に添付された特許請求の範囲内で変更され得ることを認識するであろう。

20

【実施例】

【0054】

ここで、本発明のいくつかの実施形態を、以下の実施例に説明する。しかしながら、本開示の範囲は、当然ながら、これらの実施例に記載される配合物に限定されない。むしろ、実施例は単に本開示の発明である。

30

【0055】

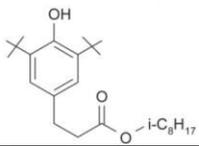
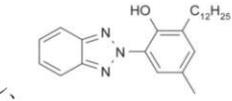
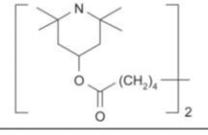
実施例で使用された原料の情報を以下の表1に示す。

40

50

【表 1 - 1】

表 1. 実施例において使用される原料

成分	グレード	詳細情報	供給会社
ポリエーテルポリオール	Voranol CP 6001	6000 の M_w を有するポリエーテルポリオール	Dow Chemical
ポリエーテルポリオール	Voranol EP 1900	4000 の M_w を有するポリエーテルポリオール	Dow Chemical
ポリエーテルポリオール	Voranol CP 4701	5000 の M_w を有するポリエーテルポリオール	Dow Chemical
ポリエーテルポリオール	Voranol 1000LM	1000 の M_w を有するポリエーテルポリオール	Dow Chemical
ポリエーテルポリオール	Voranol WD2104	410 の M_w を有するポリエーテルポリオール	Dow Chemical
ポリマーポリオール	DNC 701	4500~6000 の M_w を有するポリエーテルポリオール	Dow Chemical
ポリエーテルポリオール	PTMEG2000	M_w が 2000 のポリテトラメチレンエーテルグリコール	Dairen Chemical Corporate, Taiwan
ラクトンモノマー	ϵ -カプロラクトン		Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd
ポリエステルポリオール	PCL2202	ポリエステルポリオールは、モノエチレングリコールを開始剤として使用して 2000 の M_w でポリカプロラクトンから誘導された	Shenli Material Co., Ltd.
ポリエステルポリオール	PEBA 2000、	M_n が 2,000 のポリ(エチレンブチレン)アジペート	Dow Chemical
プレポリマー	Hyperlast LE 5021	MDI 化合物および短鎖ポリオール(DPG および TPG)の反応に由来するプレポリマー	Dow Chemical
イソシアネート	ISONATE 125MH	純粋な MDI	Dow Chemical
イソシアネート	イソシアネート 143LP	カルボジイミド修飾 MDI	Dow Chemical
イソシアネート	Isonate PR 7020	カルボジイミド修飾 MDI	Dow Chemical
二酸	AA	アジピン酸	Shenma Inc.
ジアルコール	MEG	メチレンジグリコール	Shanghai Tony Trade Co., Ltd.
エステル化触媒	TBT	チタン酸 n-ブチル	Merck Inc.
酸化防止剤	Irganox 1135	β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートイソオクタノールエステル、 	BASF
UV 吸収剤	Tinuvin 571	2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-ドデシル-4-  メチル-フェノール、	BASF
光安定剤	Tinuvin 765	ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)  セバケート、	BASF
鎖延長剤	モノエチレンジグリコール (MEG)		Shanghai Tony Trade

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

鎖延長剤	BDO	1,4-ブタンジオール	BASF
鎖延長剤	DEOA	ジエタノールアミン	Shanghai Tony Trade Co.,Ltd.
架橋剤	トリイソプロパノールアミン (TiPOA)		Sinopharm Chemical
架橋剤	TEOA	トリエタノールアミン	Sinopharm Chemical
有機ビスマス触媒	Coscat 83	ネオデカン酸ビスマス(III)、16%ビスマス含有量	Vertellus
シリコーン	Tegostab B 8404	ポリエーテル-シリコーン	Evonik
抑制剤	BC	塩化ベンゾイル	Daejung,Korea
液体ポリマー	Lithene N4-9000	ポリブタジエン	Synthomer Inc.
整泡剤	Tegostab B-8408	-	Evonik
整泡剤	Dabco DC 193	-	Evonik
強力な発泡触媒	Niax A-1	70%ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル および 30%DPG	Momentive
バランスの取れた触媒	Polycat 77	ビス(ジメチルアミノプロピル)メチルアミン	Evonik
遅延触媒	Dabco DC-1	-	Evonik
ゲル化触媒	Fomrez UL-38	-	Momentive
遅延アミン触媒	Dabco 33s、	1,4-BDO の 67%で希釈された 33%TEDA	Evonik

10

【 0 0 5 6 】

以下の調製例 1 ~ 6 および実施例 1 ~ 6 において、ポリウレタンフォームおよびタイヤサンプルが合成され、特徴付けられた。

20

【 0 0 5 7 】

調製例 1 ~ 6 および実施例 1 ~ 6 の特性評価技術：

異なるポリオールおよびプレポリマーの粘度を、粘度分析器 (CAP、Brookfield) を使用して様々な温度で測定した。酸価、ヒドロキシル価、および NCO 値は、それぞれ ASTM D 4662、ASTM D 4274、および ASTM D 5155 に従って決定された。引張強度、破断点伸び、および引裂強度は、試験方法 DIN 53543 に従って Gotch AI-7000S1 万能試験機で測定された。動的機械分析 (DMA) は、TARSA G2 分析器で、1 Hz の周波数でひずみ制御モードで実施された。熱重量分析 (TGA) は、TA-Q500 分析器で、大気中 0 ~ 600 の温度範囲で実施された。示差走査熱量測定 (DSC) は、N₂ 雰囲気下で 10 / 分の冷却速度および 20 / 分の加熱速度で TA-Q1500 分析器で実施された。

30

【 0 0 5 8 】

調製例 1 ~ 2 : エステル / エーテルブロックコポリマーポリオールの合成

本開示による 2 つのエステル / エーテルブロックコポリマーポリオールは、表 2 にリストされたレシピを使用することにより、以下の一般的な手順に従って、マクロ開始剤としてポリエーテルポリオールを使用する - カプロラク톤の開環反応を介して合成された。ポリエーテルポリオール (Voranol 1000 LM または Voranol WD 2104、50 重量%)、ラクトン (- カプロラク톤、50 重量%) およびエステル化触媒 (n-ブチルチタネート TBT、エステル / エーテルブロックコポリマーポリオールの総重量に基づいて 25 ppm) を、室温の窒素雰囲気下で真空ポンプおよびオイルバスを備えた鋼の反応器に供給した。反応系を 17 時間攪拌しながら 120 に保ち、続いて 150 ミリバール下で真空を適用し、さらに 3 時間 135 で加熱した。生成物は、80 に冷却し、濾過し、包装し、酸価、ヒドロキシル価および粘度の測定のためにサンプリングした。これらの 2 つの調製例 1 ~ 2 で調製された生成物は、それぞれ、PCPC 2000-1 および PCPC 2000-2 と呼ばれる。特性評価の結果も、すべて表 2 に要約した。

40

【表 2】

表 2 エステル/エーテルの合成のレシピおよび特性評価

ブロックコポリマーポリオール

	対照 1	対照 2	調製実施例 1	調製実施例 2
	PEBA2000	PTMEG2000	PCPC2000-1	PCPC2000-2
アジピン酸(AA)	62.39			
メチレングリコール(MEG)	15.33			
1,4-ブタンジオール(BDO)	22.28			
ε-カプロラクトン			50.00	50.00
Voranol 1000LM			50.00	
Voranol WD2104				50.00
酸価(mg KOH/g)	0.82	0.05	0.09	0.05
ヒドロキシル価 (mg KOH/g)	55.90	56.00	53.79	54.51
粘度(mPa・s、50℃)	1668.00	900.00	435.00	645.00

10

【0059】

ポリエステルポリオールポリエチレンブチレンアジベート(Mn = 2000、PEBA2000)およびPTMEG2000を本発明の対照として使用し、これら2つの対照の特性評価結果も表2に示した。予想外に、PCPC2000-1およびPCPC2000-2は、両方の対照と比較して大幅に低い粘度を示すことがわかる。

20

【0060】

調製例3～6：プレポリマーの合成

表3に示されるレシピを用いた以下の一般的な手順に従って、上記の実施例で調製されたポリオールならびにPTMEG2000をMDIと反応させることにより、4つの異なるプレポリマーが調製された。MDI(ISONATE 125MH)および抑制剤(塩化ベンゾイル)を最初に真空ポンプと油浴を備えたタンク反応器に入れ、次に攪拌しながら60の温度に保った。反応器に投入する前に、ポリオールを60で12時間予熱した。上記ポリオールの供給中、反応器は75未満の温度に保たれた。次に、混合物を80に加熱し、攪拌しながら150分間反応させた。次に、反応系を50に冷却し、そこにイソネート143LPおよびイソネートPR7020を添加し、反応器内の内容物をさらに20分間攪拌した。続いて、NCO含有量を定量し、真空下で30分間脱気した後、最終的なプレポリマー生成物が得られた。得られたプレポリマーは、約19重量%のNCO含有量を有する。特性評価の結果を、表3に要約した。低温での貯蔵安定性を改善するために、2つのカルボジイミド修飾MDIイソシアネート143LPおよびイソシアネートPR7020がプレポリマーに組み込まれた。

30

40

50

【表 3】

表 3. プレポリマーのレシピおよび特性評価。

	プレポリマー1 (PEBA2000に 基づく)	プレポリマー2 (PTMEG2000に 基づく)	プレポリマー3 (PCPC2000-1に 基づく)	プレポリマー4 (PCPC2000-2に 基づく)
イソシアネート 125MH	56.295	56.295	56.295	56.295
塩化ベンゾイル	0.005	0.005	0.005	0.005
イソシアネート 143LP	4.000	4.000	4.000	4.000
イソシアネート PR 7020	2.500	2.500	2.500	2.500
PEBA2000	37.200			
PTMEG2000		37.200		
PCPC2000-1			37.200	
PCPC2000-2				37.200
NCO含有量(重量%)	19.000	19.060	18.500	19.000
粘度(mPa・s、25℃)	1266.000	901.000	375.000	410.000

10

【0061】

表 3 に示すように、本発明のコポリマーポリオールに基づいたプレポリマー 3 およびプレポリマー 4 は、ポリエステルポリオールおよび PTMEG 2000 に基づいたプレポリマー 1 およびプレポリマー 2 と比較して最低の 25 粘度を示した。

20

【0062】

実施例 1 ~ 6 : マイクロセルラーポリウレタンフォームの調製

ポリオール成分は、ポリオール、鎖延長剤、触媒、界面活性剤、発泡剤、およびその他の添加剤と一緒に混合することにより、表 4 に示すレシピに従って事前に作製された。上記調製例で合成したポリウレタンプレポリマーを、50 でポリオール成分と混合し、混合物を低圧機（緑）を用いて 50 で金型に注入した。ポリオール成分およびプレポリマーの反応は、混合した後即座に生じ、成形サンプルを 5 分間、50 で硬化した後に離型した。後硬化ポリウレタンフォームサンプルは、テスト前に室温で少なくとも 24 時間保管された。

30

【0063】

表 4 に示されるレシピからわかるように、実施例 1 および実施例 2 は、本開示によるエステル/エーテルコポリマーポリオールを含まない比較例である。特に、実施例 1 および実施例 2 のポリオール成分は、様々なポリエーテルポリオールのブレンドであり、実施例 1 および実施例 2 のポリウレタン-プレポリマー成分は、プレポリマー 1 およびプレポリマー 2 であり、それぞれポリエステルポリオール PEBA 2000 およびポリエーテルポリオール PTMEG 2000 を使用することによって調製された。

【0064】

本発明実施例 3 ~ 6 では、3つの戦略が採用された。実施例 3 および 4 は、本開示の特定の実施形態を例示し、そこでは、ポリウレタン-プレポリマー（プレポリマー 3 およびプレポリマー 4）が、エステル/エーテルブロック状ポリオール、純粋な MDI、修飾 MDI、副反応抑制剤を使用して調製され、ポリオール成分は、ポリエーテルポリオール、鎖延長剤、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の添加剤で構成され、すなわち、実施例 3 および 4 は、ポリウレタン-プレポリマー成分中にエステル/エーテルブロック状ポリオールのみを含んでいた。実施例 5 は、本開示の別の特定の実施形態を例示し、そこでは、ポリウレタン-プレポリマー（プレポリマー 1）が、ポリエステルポリオール、純粋な MDI、修飾 MDI、副反応抑制剤を使用して調製され、ポリオール成分は、エステル/エーテルブロック状ポリオール、鎖延長剤、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の添加剤で構成され、すなわち、実施例 5 は、ポリオール成分中にエステル/エーテルブロック状ポリオールのみを含んでいた。実施例 6 は、本開示の別の特定の実施形態を示し、そこで

40

50

は、ポリウレタン-プレポリマー（プレポリマー3）が、エステル/エーテルブロック状ポリオール、純粋なMDI、修飾MDI、副反応抑制剤を使用することによって調製され、ポリオール成分は、エステル/エーテルブロック状ポリオール、鎖延長剤、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の添加剤で構成され、すなわち、実施例6は、ポリウレタン-プレポリマー成分およびポリオール成分の両方にエステル/エーテルブロック状ポリオールを含んでいた。

【0065】

実施例1～6で調製されたポリウレタンフォームを、約600kg/m³の密度を有するサンプルプレートに形成され、特性評価の結果は、以下の表4に要約した。

【表4】

表4. 実施例1～6の配合および特性評価

	化学物質	実施例1 (比較)	実施例2 (比較)	実施例3 (本発明)	実施例4 (本発明)	実施例5 (本発明)	実施例6 (本発明)
ポリオール	PTMEG2000	22.00	22.00	22.00	22.00		
	DNC 701	22.40	22.40	22.40	22.40		
	CP 6001	42.19	42.19	42.19	42.19		
	PCPC-1					86.57	86.57
鎖延長剤	BDO	11.90	11.90	11.90	11.90	10.50	10.50
	DEOA					1.00	1.00
触媒 &界面活性剤 &発泡剤 &添加剤	Dabco 33s	0.25	0.25	0.25	0.25	0.50	0.50
	NiAx A-1	0.15	0.15	0.15	0.15		
	Polycat 77	0.45	0.45	0.45	0.45		
	Dabco DC-1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
	Tegostab B-8408	0.10	0.10	0.10	0.10		
	Dabco DC 193					0.30	0.30
	Fomrez UL 38	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Lithene N4-9000	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
水	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
ポリオール成分	粘度(mPa・s, 50°C)	376.50	376.50	376.50	376.50	245.50	245.50
プレポリマー	プレポリマー1	76.61				87.40	
	プレポリマー2		76.37				
	プレポリマー3			78.67			90.16
	プレポリマー4				78.05		
条件	MolNCO/MolOH	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	温度(°C)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
特性	成形密度(kg/m ³)	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00
	エステル含有量(%)	16.08	0	8.0	12.8	40.70	32.41
	硬度(アスカーC)	79	81	80	79	72	73
	引張強度(kgf/cm ²)	42	49	47	50	43	43
	伸び(%)	220	254	283	352	532	401
	引裂強度(N/cm)	205	270	243	244	243	232
	熱安定性 ^a	中程度	不良	中程度	優良	優良	優良
内部発熱 ^b	高	低	低	中程度	中程度	中程度	

注：a. 熱安定性は、TGAおよびDSCを使用して測定し、

b. 内部発熱はDMAによって特徴付けた。

【0066】

引裂強度に関しては、ポリウレタン主鎖に本開示によるエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含む実施例3～6で調製されたサンプルが従来のポリエーテルおよびポリエステルポリオールのみを採用した比較例1よりも著しく高い引裂強度の値を示したことが表4からわかる。さらに、実施例3～6は、実施例1～2のものよりもTGA

10

20

30

40

50

およびDSCで特性評価した場合の熱安定性が高く、熱安定性の改善は、ハードドメインのより多くの内容物が軟相へ分散されたことに起因し得ることを示している。ハードドメインは、引裂強度が大幅に向上するように「強化ポイント」として機能した。実施例1および2は、同様の熱特性によって示されるように同様の相分離特性を示し、これは、実施例1のポリエステルとポリエーテルポリオールとの間の非相溶性に起因する可能性がある。ポリエーテルポリオールを使用して調製された実施例2は、高温で最悪の熱安定性を示した。換言すれば、本発明実施例3～6で調製されたサンプルは、比較例2よりも改善された熱安定性を達成することができる。

【0067】

一般に、ポリウレタン主鎖に本開示によるエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールを含む本発明実施例3～6は、実施例1と比較して著しく低い内部発熱を示した。さらに、実施例3および実施例4の比較は、実施例3がより低い内部発熱を示したことを示し、これは、著しく高い熱安定性によって示されるように、実施例3におけるより良好な相分離に起因し得る。

10

【0068】

ポリウレタンタイヤの調製および特性評価。

直径24インチ、成形密度350kg/m³のポリウレタンソリッドタイヤを、上記の実施例1～6で得られたサンプルを使用して顧客の現場で製造し、その包括的な性能を評価するために転がり試験によって特性評価した。転がり試験は、30km/時のライン速度、65kgの荷重、2つの高さ10mmの障害物を用いて実施し、室温で1時間継続した。試験条件および特性評価の結果を、表5に要約した。

20

【表5】

表5. 実施例1～6の材料で調製されたソイルタイヤの転がり試験結果。

項目	実施例1 (比較)	実施例2 (比較)	実施例3 (本発明)	実施例4 (本発明)	実施例5 (本発明)	実施例6 (本発明)
ライン速度(km/時)	30	30	30	30	30	30
荷重(kg)	65	65	65	65	65	65
障害物(セット)	2	2	2	2	2	2
障害物の高さ(mm)	10	10	10	10	10	10
転がり時間(時間)	1	1	1	1	1	1
衝撃回数	25,150	25,150	25,150	25,150	25,150	25,150
結果	不合格(溶融)	不合格(溶融)	合格	合格	合格	合格
	図2	図3	図4	図5	図6	図7

30

【0069】

実施例1および実施例2のポリウレタンフォームを使用して調製されたタイヤサンプルは、転がり試験後に溶融コアを示した。実施例1のコア溶融は、ヒステリシス値が高いことによって示される、高い内部発熱傾斜に起因する可能性がある。実施例2のコア溶融は、TGA結果によって示される、高温での不十分な熱安定性に起因する可能性がある。本発明実施例3～6のポリウレタンフォームを使用して調製されたタイヤサンプルは、引裂強度、内部発熱、および高温での熱安定性の間の良好な性能バランスにより、転がり試験に合格した。

40

【0070】

上記を考慮して、エステル/エーテルランダムコポリマーポリオールは、ウレタン系の優れた加工および貯蔵安定性、ならびに得られたポリウレタンフォームの高い引裂強度、高い耐摩耗性、低い内部発熱および高い熱安定性の間の優れた性能バランスを与え、マイクロセルラー部品の製造を支持し、ソリッドタイヤのような多くの関連用途で役立つ。

【0071】

以下の調製例7および実施例7～11において、非発泡ポリウレタンエラストマーが合成され、特徴付けられた。

50

【 0 0 7 2 】

調製例 7 および実施例 7 ~ 1 1 の特性評価技術：

異なるポリオールおよびプレポリマーの粘度を、粘度分析器 (CAP、Brookfield) を使用して様々な温度で測定した。ヒドロキシル価および NCO 値は、それぞれ ASTM D 4274 および ASTM D 5155 に従って決定された。引裂強度、引張強度、破断点伸び、およびヤング率を試験するための試験片は、ASTM D 638 に従って準備された。すべての試験片は、試験前に ASTM ラボ (23、50% RH) で 16 時間コンディショニングされ、次に空気圧グリップを使用して、50 mm / 分のクロスヘッド変位速度で張力をかけて試験された。試験は、各サンプルについて 10 個の試験片で実施された。

10

【 0 0 7 3 】

熱安定性は、120 の温度で 72 時間サンプルをエージングした後の伸びおよびヤング率の変化に基づいて特徴付けられた。

【 0 0 7 4 】

UV 安定性は、黄変指数に基づいて特徴付けられ、黄変指数が高いほど、UV 耐性が悪いことを表す。特に、UV 安定性は、以下の手順によって特徴付けることができる。光をキセノンランプで放射し、適応フィルタを透過させて 340 nm で 72 時間、0.55 W / m² の放射照度で試料を連続的に照射した。照射中、温度計の温度および乾球温度を、それぞれ 70 ± 2 および 50 ± 2 になるように自動モードで連続的に調整した。照射中、試料の露出側は、18 分間の散布に続いて 102 分間散布を行わない散布頻度にさらされ、相対湿度は、非散布期間中、50% ± 5% に保った。

20

【 0 0 7 5 】

72 時間の照射後に測定されたイエローインデックス変化 (YI) を使用して、ポリウレタン製品の UV 安定性を評価した。

【 0 0 7 6 】

調製例 7：エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールの合成

調製例 7 においては、本開示によるエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールが、マクロ開始剤としてポリエーテルポリオール V or a n o 1 4 7 0 1 を使用する - カプロラクトンの開環反応を介して合成された。具体的には、V or a n o 1 4 7 0 1 (84.6 重量%)、 - カプロラクトン (15.4 重量%)、およびエステル化触媒 (n - ブチルチタネート T B T、得られたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールの総重量に基づいて 25 ppm) を室温の窒素雰囲気下で真空ポンプおよび油浴を備えた鋼の反応器に供給した。反応系を 17 時間攪拌しながら 120 に保ち、続いて 150 ミリバール下で真空を適用し、さらに 3 時間 135 で加熱した。生成物は、80 に冷却し、濾過し、包装し、ヒドロキシル価および粘度の測定のためにサンプリングした。調製例 7 で調製された生成物は、V 4 7 0 1 - C L と呼ばれる。エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール (V 4 7 0 1 - C L) およびポリエーテルポリオール V or a n o 1 4 7 0 1 (V 4 7 0 1) の特性評価結果も表 6 に要約されている。

30

【表 6】

表 6：V 4 7 0 1 - C L および V 4 7 0 1 の配合および特性評価の結果

40

	対照 3	調製実施例 7
	V 4701	エステル/エーテルブロックコポリオール(V4701-CL)
ε-カプロラクトン		15.4
V 4701	100.0	84.6
ヒドロキシル価 (mg KOH/g)	34.0	29.0
粘度(mPa・s、50°C)	840	2080

50

【 0 0 7 7 】

表 6 から、エステル/エーテルブロックコポリオール V 4 7 0 1 - C L が、ポリエーテルポリオール V 4 7 0 1 と比較して、低下したヒドロキシル価および大幅に上昇した粘度を示すことがわかり、これは、エステル/エーテルブロックコポリオールの合成が成功したことを示している。

【 0 0 7 8 】

実施例 7 ~ 1 2 : 非発泡ポリウレタンエラストマーの調製

実施例 7 ~ 1 2 においては、非発泡ポリウレタンエラストマーが、成分 A および成分 B の配合物、ならびに以下の表 7 に要約される反応条件を使用することによって調製され、実施例 7 ~ 8 実施例 1 2 は比較例であり、実施例 9 ~ 1 1 は本発明実施例であった。

【表 7】

表 7 : 実施例 7 ~ 1 2 の配合および反応条件

	実施例番号	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
		比較	比較	本発明	本発明	本発明	比較
ポリオール成分 (B)	CP 6001	72.00		57.00	37.00		
	V 4701-CL			15.00	35.00	72.00	72.00
	V 4701		60.91				
	PCL2202		11.10				
	EP 1900	14.80	14.80	14.80	14.80	14.80	14.80
	MEG	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40
	TiPOA	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	
	TEOA						2.30
	Coscat 83	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	B 8404	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	Irganox 1135	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	Tinuvin 571	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Tinuvin 765	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
プレポリマー成分 (A)	LE 5021	55.22	56.14	55.29	55.40	55.50	56.24
条件	MoInco/MoIoh	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
	温度(°C)	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00

【 0 0 7 9 】

成形された非発泡ポリウレタンエラストマー生成物を、ポリオール成分およびプレポリマー成分を 3 0 0 0 r p m で 6 秒間スピードミキサーを使用して混合し、次に混合物を室温で開いた垂直のアルミニウム型に注ぐことによって調製した。成形された材料を室温で 2 4 時間硬化させ、離型して P U 成形品を生成した。次に、成形品から試験サンプルを切り取り、物理的特性、熱安定性、および U V 安定性の特性評価を行った。実施例 7 ~ 1 2 の特性評価結果を表 8 に要約したが、色変化 (Y I) は、7 2 時間の照射後に測定された色変化を指し、伸びの変化は、 $\text{伸びの変化}(\%) = (\text{伸び}_{120} / \text{伸び}_{23} - 1) \times 100\%$ の式に従って計算され、モジュラス損失は、 $\text{モジュラス変化}(\%) = (\text{モジュラス}_{120} / \text{モジュラス}_{23} - 1) \times 100\%$ の式に従って計算された。

10

20

30

40

50

【表 8】

表 8. 実施例 7 ~ 12 で調製されたポリウレタンエラストマーの特性

	実施例番号	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例 12
		比較	比較	本発明	本発明	本発明	比較
特性	エステル含有量(%)	0	11.10	2.31	5.39	11.10	11.10
	クリーム化時間(秒)	22	20	22	21	20	13(速すぎる)
	凝固時間(秒)	35	32	34	33	31	29
	引張強度(MPa)	7.58	8.55	8.78	11.02	8.89	10.12
	引裂強度(N/mm)	73.16	75.16	75.00	74.51	73.56	70.22
	伸び(%)	170	200	200	300	220	180
	色の変化(ΔYI) ^b	30.58	24.33	21.15	21.36	12.63	18.42
加熱後の伸び変化(%) ^f	+75%	+56%	+60%	+34%	+2%	+8%	
加熱後の弾性率変化(%) ^d	-56%	-50%	-56%	-48%	-42%	-55%	
	エージング後の外観	正常	脂っこい 油性の表面	正常	正常	正常	正常

10

【0080】

表 8 に示すように、V 4 7 0 1 - C L を使用して調製された本発明実施例 9 ~ 1 1 は、純粋なポリエーテルポリオールを使用して調製された比較例 7 よりも速い硬化速度（クリーム化時間および凝固時間の両方の短縮によって示される）を示した。さらに、本発明実施例 9 ~ 1 1 はまた、比較例 7 に比べて、引張強度、引裂強度、および破断点伸びなどの機械的特性の著しい改善を示す。本発明実施例 9 ~ 1 1 はまた、比較例 7 と比較して、UV 安定性および熱安定性の両方において著しい改善を示し、実施例 1 1 と実施例 9 ~ 1 0 との比較は、改善の程度が V 4 7 0 1 - C L の添加量とともに増加することを示す。

20

【0081】

本発明実施例 9 ~ 1 1 と比較した場合、ポリエーテルポリオールおよびポリカプロラクトンの物理的ブレンドの対応する比率を使用して調製された比較実施例 8 は、劣った UV 安定性および熱安定性を示し、これは、ポリエーテル / ポリエステルポリオールの物理的ブレンドに対するエステル / エーテルブロックコポリオールの著しく予想外な技術的進歩を示した。さらに重要なことに、何らかの不明確な理由により、比較例 8 で調製されたサンプルは、UV エージング後に脂っこい油性の表面外観を示し、これは、業界では絶対に受け入れられない。

30

【0082】

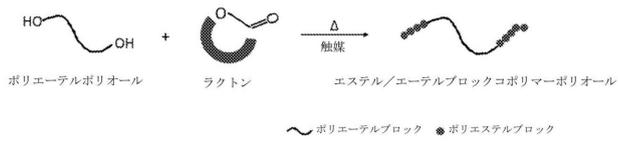
さらに、比較例 1 2 は、3つの二級ヒドロキシル基を含む実施例 1 1 の架橋剤を、同様の構造を有するが3つの一級ヒドロキシル基を含む架橋剤に置き換えたことを除き、本発明実施例 1 1 の手順を繰り返して実施し、この比較例、望ましくない硬化特性、弱い機械的強度、およびより良好でない光 / 熱安定性。

40

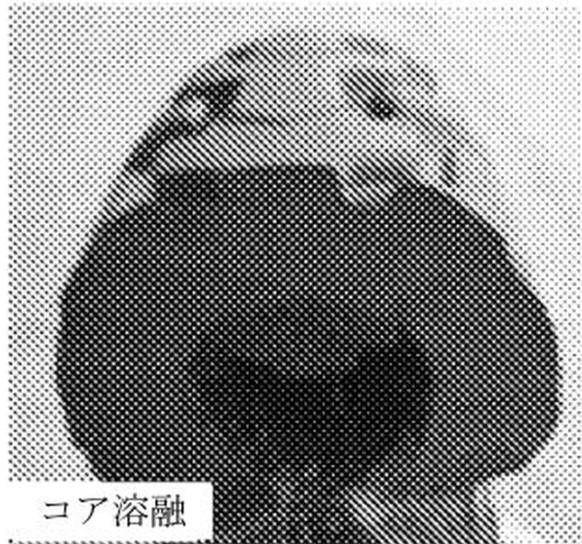
50

【図面】

【図 1】



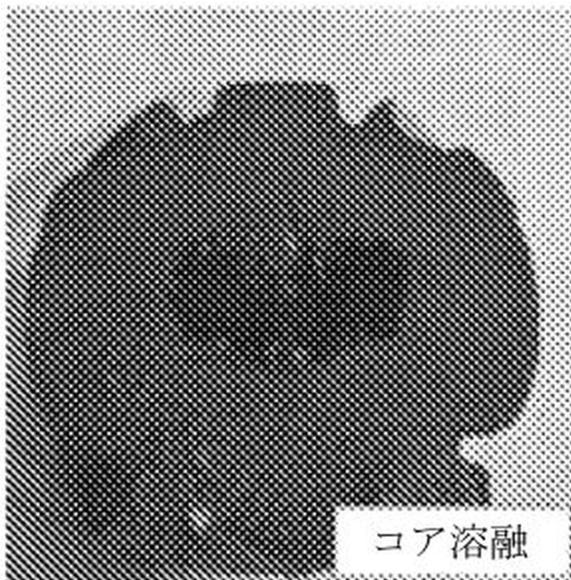
【図 2】



10

20

【図 3】



【図 4】



30

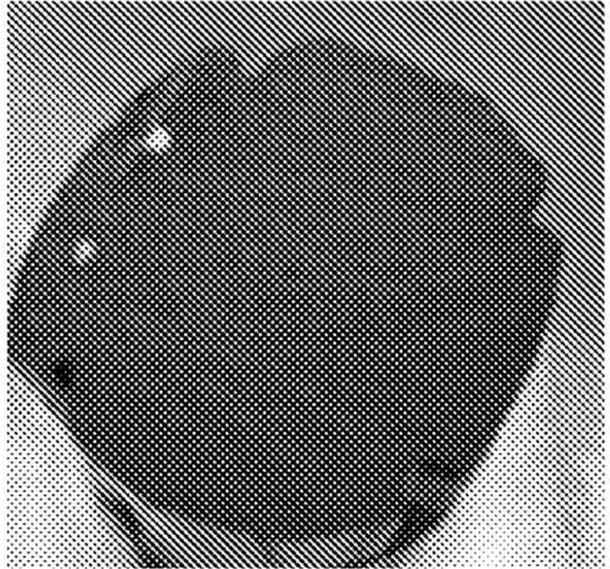
40

50

【 図 5 】

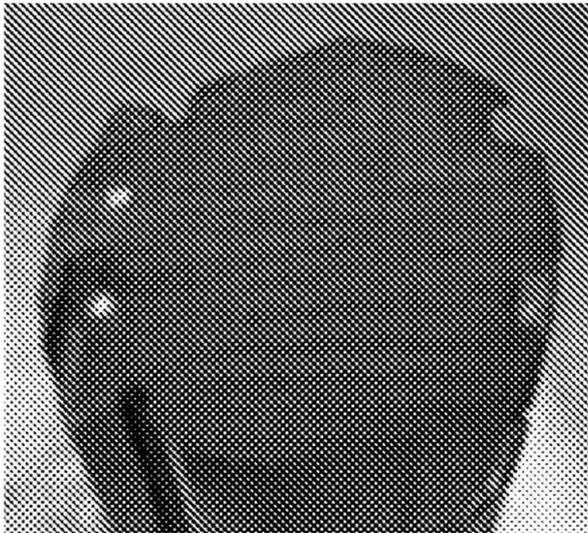


【 図 6 】



10

【 図 7 】



20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2020/101771
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 75/04(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L; C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI: polyol, ester, polyether, polyurethane, lactone, prepolymer, foam, porous, PU, caprolactone, isocyanate, cellular		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107602817 A (ZHUSHOU TIMES NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO.) 19 January 2018 (2018-01-19) description, paragraphs 0006-0029	1-15
X	CN 102741311 A (DAINIPPON INK & CHEM. INC. et al.) 17 October 2012 (2012-10-17) description, example 1, paragraphs 0030-0065	1-15
X	JP 04164914 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 10 June 1992 (1992-06-10) description, examples 1-6	1-15
X	JP 1045864 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 17 February 1998 (1998-02-17) description, examples 2, 3, 5	1-15
A	CN 107141435 A (SHANDONG INOV NEW MATERIALS CO. LTD.) 08 September 2017 (2017-09-08) the whole document	1-15
A	US 2013053463 A1 (GRAMELLINI ALESSANDRO et al.) 28 February 2013 (2013-02-28) the whole document	1-15
A	CN 104672418 A (SHANGHAI HUAFENG MATERIALS SCI. & TECHNOL.) 03 June 2015 (2015-06-03) the whole document	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 21 September 2020		Date of mailing of the international search report 15 October 2020
Name and mailing address of the ISA/CN National Intellectual Property Administration, PRC 6, Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer LI, Yanfang
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No. 86- (10) -53962198

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/101771

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003096293 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 03 April 2003 (2003-04-03) the whole document	1-15

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/101771

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107602817	A	19 January 2018	None			
CN	102741311	A	17 October 2012	CN	102741311	B	03 September 2014
				WO	2011132490	A1	27 October 2011
				KR	20120104255	A	20 September 2012
				JP	4993038	B2	08 August 2012
				JP	WO2011132490	A1	18 July 2013
				KR	101453333	B1	22 October 2014
				US	8673991	B2	18 March 2014
				US	2013102697	A1	25 April 2013
JP	04164914	A	10 June 1992	JP	H04164914	A	10 June 1992
				JP	3024201	B2	21 March 2000
JP	1045864	A	17 February 1998	JP	H1045864	A	17 February 1998
CN	107141435	A	08 September 2017	None			
US	2013053463	A1	28 February 2013	US	9181385	B2	10 November 2015
				IT	MI20111557	A1	01 March 2013
CN	104672418	A	03 June 2015	CN	111116856	A	08 May 2020
				CN	105238014	A	13 January 2016
				CN	105238014	B	31 May 2019
JP	2003096293	A	03 April 2003	None			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ード ゾーン , チャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 フェン、シャオカン

中華人民共和国 シャンハイ 201203 シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン , チャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 チャン、ピン

中華人民共和国 シャンハイ 201203 シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン , チャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 パオ、ウェンピン

中華人民共和国 シャンハイ 201203 シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン , チャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 チェン、ホンユウ

中華人民共和国 シャンハイ 201203 シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン , チャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 チアオ、チエンチン

中華人民共和国 シャンハイ 201203 シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン , チャンヘン ロード ナンバー 936

F ターム (参考) 4J034 BA07 BA08 CA04 CA15 CC08 CC12 CC26 CC45 CC61 DA01

DB03 DB07 DG02 DH02 DH05 HA01 HA07 HC03 HC06 HC12 HC22

HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 QB11 QB14 QB17

RA12