

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7464693号
(P7464693)

(45)発行日 令和6年4月9日(2024.4.9)

(24)登録日 令和6年4月1日(2024.4.1)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 G 18/42 (2006.01)	C 0 8 G 18/42 0 6 9
C 0 8 G 18/10 (2006.01)	C 0 8 G 18/10
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

請求項の数 8 (全23頁)

(21)出願番号	特願2022-504188(P2022-504188)	(73)特許権者	502141050
(86)(22)出願日	令和1年7月22日(2019.7.22)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65)公表番号	特表2022-548196(P2022-548196		エルシー
	A)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(43)公表日	令和4年11月17日(2022.11.17)		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(86)国際出願番号	PCT/CN2019/097014		ウェイ 2 2 1 1
(87)国際公開番号	WO2021/012140	(74)代理人	100092783
(87)国際公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)		弁理士 小林 浩
審査請求日	令和4年7月14日(2022.7.14)	(74)代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74)代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(72)発明者	ファン、ヤンビン
			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、それを用いて調製された製品およびその調製方法

(57)【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1つのポリ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つ以上のポリウレタンプレポリマーと、

(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つは、出発物質ポリエーテルポリオールを、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つ以上の置換基で任意に置換されているC₄-C₂₀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み、

前記C₄-C₂₀ラクトンが、 - ブチロラクトン、 - ブチロラクトン、 - パレロラクトン、 - カプロラクトン、 - カプロラクトン、 - オクタラクトン、 - デカラクトン、 - 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、これらは、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つ以上の置換基で任意に置換されており、

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(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

10

20

、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ウレタン組成物。

【請求項2】

前記ポリ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C₄-C₁₂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C₆-C₁₅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C₇-C₁₅芳香脂肪族(araliphatic)ポリイソシアネート、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。

【請求項3】

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800g/mol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し、前記出発物質ポリエーテルポリオールと前記C₄-C₂₀ラクトンとの重量比が、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。

10

【請求項4】

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、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、100～5,000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、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記エステル/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を含み、前記補足的なポリエーテルポリオールが、前記出発物質ポリエーテルポリオールと同一または異なる、請求項1に記載のポリウレタン組成物。

20

【請求項5】

前記C₄-C₂₀ラクトンがε-カプロラクトンであり、前記出発物質ポリエーテルポリオールがポリプロピレングリコールである、請求項1に記載のポリウレタン組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載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100～900kg/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7】

請求項6に記載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であって、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、成形品。

【請求項8】

請求項6に記載のマイクロセルラーポリウレタンフォームを調製するための方法であって、

40

i) 少なくとも1つのポリ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前記ポリウレタンプレポリマーを形成するステップと、

ii) 前記ポリウレタン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のポリウレタン主鎖で共有結合している、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

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成形フォーム、ポリウレタンフォームを調製するための方法、ならびに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に関する。ポリウレタン組成物は、低下した粘度を示し、ポリウレタンフォームは、抑制された内部発熱、高い熱安定性、優れた引裂強度、強化された耐摩耗性および良好な耐加水分解性などの優れた特性を示す。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

マイクロセルラーポリウレタンフォームは、約100～900kg/m³の密度を有する発泡ポリウレタン材料であり、通常は、主にポリオールと任意選択の添加剤、例えば、発泡剤、触媒、界面活性剤などを含む第1の成分を、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つ以上のポリウレタンプレポリマーを含む第2の成分と反応させるステップを含む2成分プロセスを介して作製される。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ち、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得る収縮リスクを除去する可能性があるため魅力的である。

【0003】

「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「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。

【0004】

特に、ポリエステルおよびポリエーテルポリオールの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。

【0005】

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。

【0006】

本開示は、独自の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成形フォーム、ポリウレタンフォームを調製するための方法、ならびに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する。

10

20

30

40

50

【0007】

本開示の第1の態様では、本開示はポリウレタン組成物を提供し、このポリウレタン組成物は、

(A) 少なくとも1つのポリ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つ以上のポリウレタンプレポリマーと、

(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、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る $C_4 - C_{20}$ 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よれば、出発物質ポリエーテルポリオールは、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、ポリ($C_2 - C_{10}$)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、出発物質ポリエーテルポリオールは、100~5,000、好ましくは200~3,000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し、 $C_4 - C_{20}$ ラクトンは、 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、 ϵ -オクタラクトン、 ζ -デカラクトン、 η -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、 $C_1 - C_{12}$ 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で置換するなど、上記のすべてのラクトンは、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、少なくとも800 g/mol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し、出発物質ポリエーテルポリオールと $C_4 - C_{20}$ ラクトンとの重量比が、0.05/0.95~0.95/0.05である。

【0008】

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、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に含まれる。

【0009】

本開示の第3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。

【0010】

本開示の第4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つのポリ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ポリウレタンプレポリマーを形成するステップと、

ii) ポリウレタンプレポリマーを第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を形成するステップと、を含み、

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、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で共有結合している。

【0011】

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の性能特性を改善するための方法を提供し、この方法は、出発物質ポリエーテルポリオール

を、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の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めるステップを含み、性能特性には、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つが含まれる。

【0012】

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。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1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スキームを示す。

【図2】図2は、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】図3は、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】図4は、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5】図5は、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】図6は、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】図7は、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】

【0014】

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。

【0015】

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、すべての範囲はエンドポイントを含む。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から誘導されるエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールは、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。

【0016】

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つのポリウレタンプレポリマー成分(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、ポリウレタンプレポリマーは、遊離イソシアネート基を含み、少なくとも1つのポリ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。ポリウレタンプレポリマー成分(A)およびイソシアネート反応性成分(B)は別々に輸送および保管され、ソリッドタイヤ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。いずれの特定の理論にも限定されるものではないが、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

10

20

30

40

50

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、ポリウレタンフォーム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おいて、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。本開示の代替的な実施形態において、第2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1のポリオール成分は含まない。本開示の代替的な実施形態において、第1および第2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。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、ポリエーテルポリオールおよびラクトンは、触媒の存在下で組み合わせて加熱して、1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を産生する。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決して形成することができない。

【0017】

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に使用される出発物質ポリエーテルポリオールは、100~5,000 g/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5000 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、1.5~5.0の平均ヒドロキシル官能価を有し、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および5.0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、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、この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

10

20

30

40

50

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。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、ポリアステル、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-EOP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。

【0018】

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、適切なスターター分子との重合によって調製される。典型的なスターター分子には、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-ブタンジオール、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から選択され得る。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

10

20

30

40

50

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-プロパングリコール)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。

【0019】

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、 ϵ -オクタラクトン、 ζ -デカラクトン、 η -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、これらのラク톤のすべては、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。

【0020】

好ましい実施形態によれば、リエーテルポリオールは、ラク톤と反応する唯一の反応物であり、単量体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の調製系に含まれない。具体的に言えば、リエーテルポリオールとラク톤との間の反応は「ブロックコポリマー」を形成し、一方、単量体アルキレンオキシドとラク톤との間の反応は「ランダムコポリマー」を形成する。

【0021】

エステル/エーテルブロックコポリマーポリオールの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、酢酸チタン塩、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)チタンなどのチタン(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、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、ビスマスオクタノエートなどのビスマス系触媒が含まれる。

【0022】

本開示の一実施形態によれば、出発物質リエーテルポリオールとラク톤との間の反応によって調製されたエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールは、800 g/molを超える分子量を有し得る。本開示の一実施形態によれば、出発物質リエーテルポリオールと $C_4 - C_{20}$ ラク톤との重量比は、0.05/0.95~0.95/0.05、好ましくは0.25/0.75~0.75/0.25である。重量比は、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1つの遊離ヒドロキシル基および1.5~5.0、例えば、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ならびに5.0といっ

10

20

30

40

50

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することを条件に、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節することができる。

【0023】

様々な実施形態において、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、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を含むC₄-C₁₂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C₆-C₁₅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C₇-C₁₅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-フェニ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。一般に、ポリイソシアネート化合物の量は、ポリウレタンフォームおよびポリウレタンタイヤ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、ポリ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、ポリ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。

【0024】

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ポリオールを含み得る(以下、略して「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、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、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ポリオールを含み、第2のポリオール成分は、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ポリオールを含み、第1のポリオール成分は、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ポリオールを含む。

【0025】

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(araliphatic)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、補足的なポリエーテルポリオールは、第1の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。

10

20

【0026】

ポリ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ポリウレタンプレポリマーは、2~50重量%、好ましくは6~49重量%のNCO基含有量を有する。

【0027】

ポリ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、およびポリウレタンプレポリマーと第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、有機カルボン酸のビスマス塩、例えばオクタン酸ビスマス、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。

30

40

【0028】

三級アミン触媒は、少なくとも1個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、

50

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。

【0029】

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。

【0030】

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、発泡剤、整泡剤、粘着付与剤、可塑剤、レオロジー調整剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、顔料、水スカベンジャー、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、抗酸化剤、およびそれらの2つ以上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。

10

【0031】

ポリウレタンフォーム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300未満、好ましくは200未満、および特に31~125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、エチレングリコール、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。

20

【0032】

ポリウレタンフォーム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300未満のイソシアネート反応性基当たり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、一級アミンまたは二級アミン基を含有し、30~約200、特に50~125の当量を有する。好適な架橋剤の例には、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。

30

【0033】

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。ポリオール成分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、ポリオール成分100重量部当たり1~15重量部である。ポリオール成分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、ポリオール成分100重量部当たり0~5重量部である。

40

【0034】

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。

【0035】

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

50

、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。

【0036】

本発明は、多くの用途で使用できる幅広いタイヤのための材料の調製に適用できる。10
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。

【0037】

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、100~950kg/m³、200~850kg/m³、300~800kg/m³、400~750kg/m³、500~700kg/m³、550~650kg/m³、または580~620kg/m³、または約600kg/m³などの少なくとも100kg/m³の密度を有する。

【0038】

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「非含水」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。20

【0039】

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、ポリウレタン主鎖で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。30

【実施例】**【0040】**

ここで、本発明のいくつかの実施形態を、以下の実施例に詳細に説明する。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。40

【0041】

実施例で使用された原料の情報を以下の表1に示す。

【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	供給会社
純粋な MDI	ISONATE 125MH	Dow Chemical
ラクトン	ϵ -カプロラクトン	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd
二酸	アジピン酸(AA)	Shenma Inc.
ジアルコール	メチレングリコール(MEG)	Shanghai Tony Trade Co.,Ltd.
エステル化触媒	チタン酸 n-ブチル(TBT)	Merck Inc.
カルボジイミド修飾 MDI	Isonate 143LP	Dow Chemical
カルボジイミド修飾 MDI	Isonate PR 7020	Dow Chemical
抑制剤	塩化ベンゾイル	Daejung,Korea
ポリエーテルポリオール	Voranol CP 6001	Dow Chemical
ポリエーテルポリオール	Voranol 1000LM	Dow Chemical
ポリエーテルポリオール	Voranol WD2104	Dow Chemical
ポリマーポリオール	DNC 701	Dow Chemical
鎖延長剤	1,4-ブタンジオール(BDO)	BASF
鎖延長剤	ジエタノールアミン(DEOA)	Shanghai Tony Trade Co.,Ltd.
ポリエーテルポリオール	ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)2000	Dairen Chemical Corporate, Taiwan
ポリエステルポリオール ポリエチレンブチレン アジペート	PEBA 2000、Mn=2,000	Dow Chemical
ポリブタジエン液体 ポリマー	Lithene N4-9000	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

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

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、ゲル化および 逆硬化	Dabco DC-1	Evonik
ゲル化触媒	Fomrez UL-38	Momentive
Dabco 33s	Dabco 33s、67%の1,4-BDOで 希釈された33%TEDA	Evonik

10

【0042】

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ASTMD4662、ASTMD4274、およびASTMD5155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DIN53543に従ってGotechAI-7000S1万能試験機で測定された。動的機械分析(DMA)は、TA RSA G2分析器で、1Hz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。

20

【0043】

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、ポリエーテルポリオール(Voranol 1000LMまたはVoranol WD2104、50重量%)、ラクトン(ε-カプロラクトン、50重量%)およびエステル化触媒(チタン酸n-ブチル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25ppm)を真空ポンプおよび油浴を備えた鋼の反応器に室温の窒素雰囲気下で供給するという一般的な手順に従って、ポリエーテルポリオールをマクロ開始剤として使用した、ε-カプロラクトンの開環反応を介して合成した。反応系は、17時間攪拌しながら120°Cに保ち、続いて150mbar下で真空を適用し、さらに3時間にわたり135°Cで加熱した。生成物は80°Cに冷却され、濾過され、パッケージ化され、酸価、ヒドロキシル価、および粘度測定のためにサンプリングされた。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、PCPC2000-1およびPCPC2000-2と呼ばれる。特性評価の結果は、すべて表2にも要約した。

30

40

50

【表 2】

表 2 エステル/エーテルブロックコポリマーポリオール合成のレシピおよび特性評価

	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			
メチレンジグリコール(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°C)	1668.00	900.00	435.00	645.00

10

20

【0044】

ポリエステルポリオールポリエチレンブチレンアジペート(Mn = 2000、PEBA2000)およびPTMEG2000を本発明の対照サンプルとして使用し、この2つの対照の特性評価結果も表2に示している。予想外に、PCPC2000-1およびPCPC2000-2が、両方の対照サンプルと比較して、著しく低い粘度を示すことがわかる。

【0045】

調製例3～6：ポリウレタン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ISONATE 143LPおよびISONATE PR 7020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 ISONATE 143LPおよびISONATE PR 7020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)
Isonate 125MH	56.295	56.295	56.295	56.295
塩化ベンゾイル	0.005	0.005	0.005	0.005
Isonate 143LP	4.000	4.000	4.000	4.000
Isonate 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

20

【0046】

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 PTMEG2000 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。

【0047】

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、試験前に室温で少なくとも 24 時間保管された。

30

【0048】

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、これらは、それぞれポリエステルポリオール PEBA2000 およびポリエーテルポリオール PTMEG2000 を使用することによって調製された。

40

【0049】

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 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

50

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例示し、ここでは、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。

【 0 0 5 0 】

実施例１～６で調製されたポリウレタンフォームを、約 600 kg/m^3 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 - １】

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 (発明例)	実施例4 (発明例)	実施例5 (発明例)	実施例6 (発明例)
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 および界面活性剤 および発泡剤 および添加剤	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	Mol _{NCO} /Mol _{OH}	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

10

20

30

40

50

【表 4 - 2】

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-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によって特性評価した。

【0051】

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およびDSCで特性評価されるように高い熱安定性を示し、このことは、熱安定性の改善が、ハードメインのより多くの内容物の軟相への分散に起因し得ることを示している。ハードメインは「強化ポイント」として機能し、引裂強度が大幅に向上した。実施例1および2は、同様の熱特性によって示されるのと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。

【0052】

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。

【0053】

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350 kg/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、30 km/時のライン速度、65 kgの荷重、2つの高さ10 mm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。

10

20

30

40

50

【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 (発明例)	実施例 4 (発明例)	実施例 5 (発明例)	実施例 6 (発明例)
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

【 0 0 5 4 】

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。

【 0 0 5 5 】

結論

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、ならびに最終ポリウレタン材料の高い引裂強度、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、マイクロセララ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。

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] ポリウレタン組成物であって、

(A) 少なくとも 1 つのポリ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 つ以上のポリウレタンプレポリマーと、

(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 つは、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る $C_4 - C_{20}$ 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。

[2] 前記ポリ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 $C_7 - C_{15}$ 芳香脂肪族 (araliphatic) ポリイソシアネート、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、[1] に記載のポリウレタン組成物。

[3] 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 (

C₂-C₁₀)アルキレングリコールまた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って、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1.5~5.0の平均ヒドロキシル官能価を有する、[1]に記載のポリウレタン組成物。

[4] 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1.5~5.0の平均ヒドロキシル官能価を有する、[1]に記載のポリウレタン組成物。

[5] 前記C₄-C₂₀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、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される、[1]に記載のポリウレタン組成物。

[6] 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800g/mol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し、前記出発物質ポリエーテルポリオールと前記C₄-C₂₀ラクトンとの重量比が、0.05/0.95~0.95/0.05である、[1]に記載のポリウレタン組成物。

[7] 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、100~5,000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、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記エステル/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を含み、前記補足的なポリエーテルポリオールが、前記出発物質ポリエーテルポリオールと同一または異なる、[1]に記載のポリウレタン組成物。

[8] [1]~[7]のいずれかに記載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100~900kg/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。

[9] [8]に記載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であって、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、成形品。

[10] [8]に記載のマイクロセルラーポリウレタンフォームを調製するための方法であって、

i) 少なくとも1つのポリ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前記ポリウレタンプレポリマーを形成するステップと、

ii) 前記ポリウレタン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で共有結合している、方法。

[11] 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、出発物質ポリエーテルポリオールを、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のC₄-C₂₀ラクトンと反応させることによって合成され

10

20

30

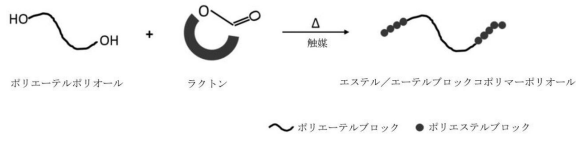
40

50

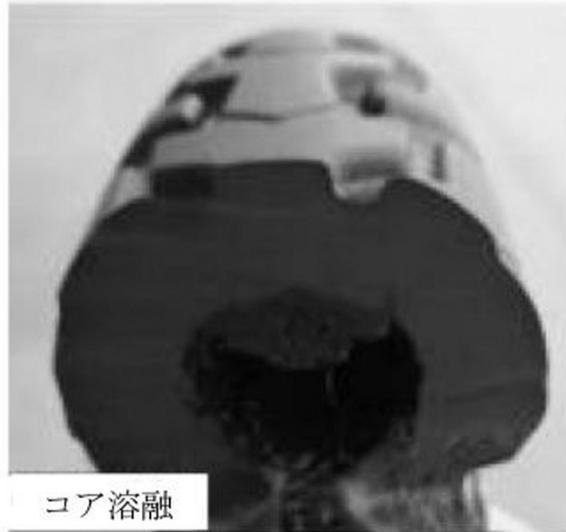
たエステル/エーテルブロックコポリマーポリオールに由来する繰り返し単位を、前記ポリウレタンマイクロセルラーポリウレタンフォームのポリウレタン主鎖で共有結合させるステップを含み、前記性能特性には、内部発熱、熱安定性、引裂強度、粘度、耐摩耗性、および耐加水分解性のうちの少なくとも1つが含まれる、方法。

【図面】

【図 1】



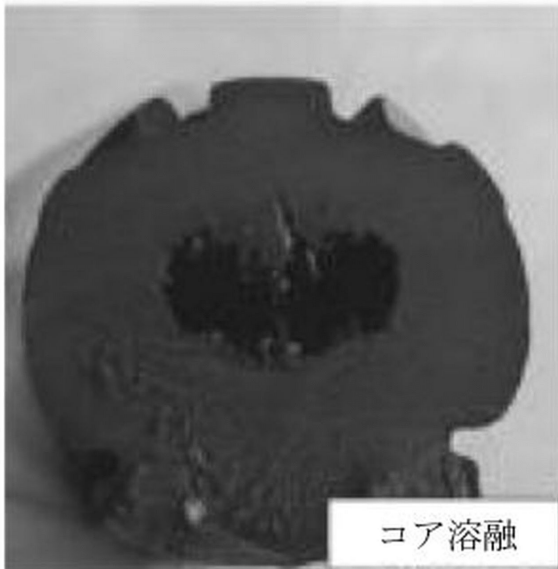
【図 2】



10

20

【図 3】



【図 4】



30

40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

【 図 7 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- 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
- 審査官 中落 臣諭
- (56)参考文献 特開昭61-026616(JP, A)
特開昭61-026615(JP, A)
特開平07-149883(JP, A)
特開平04-164914(JP, A)
特開平10-045864(JP, A)
国際公開第2015/033734(WO, A1)
国際公開第2011/132490(WO, A1)
中国特許出願公開第107602817(CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G18/00-18/87