

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6599418号
(P6599418)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int. Cl. F I
CO9J 175/06 (2006.01) CO9J 175/06
CO8G 18/44 (2006.01) CO8G 18/44

請求項の数 33 外国語出願 (全 103 頁)

(21) 出願番号	特願2017-220107 (P2017-220107)	(73) 特許権者	517433669
(22) 出願日	平成29年11月15日(2017.11.15)		サウジ アラムコ テクノロジーズ カン
(62) 分割の表示	特願2015-507106 (P2015-507106) の分割		パニー
原出願日	平成25年4月16日(2013.4.16)		サウジアラビア王国 ダーラン 3131
(65) 公開番号	特開2018-24893 (P2018-24893A)	(74) 代理人	100078282
(43) 公開日	平成30年2月15日(2018.2.15)		弁理士 山本 秀策
審査請求日	平成29年11月15日(2017.11.15)	(74) 代理人	100113413
(31) 優先権主張番号	61/625,065		弁理士 森下 夏樹
(32) 優先日	平成24年4月16日(2012.4.16)	(74) 代理人	100181674
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 飯田 貴敏
(31) 優先権主張番号	61/683,277	(74) 代理人	100181641
(32) 優先日	平成24年8月15日(2012.8.15)		弁理士 石川 大輔
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	230113332
			弁護士 山本 健策

最終頁に続く

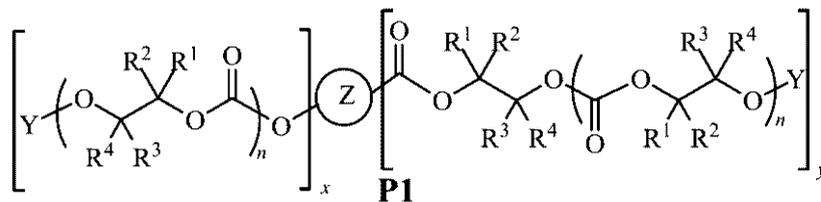
(54) 【発明の名称】 接着剤組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造 P 1 :

【化3-1】



を有する1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールから誘導されるセグメントを含む反応性ポリウレタン接着剤配合物であって、

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、-H、フッ素、任意に置換された C_{1-40} 脂肪族基、任意に置換された C_{1-20} ヘテロ脂肪族基、および任意に置換されたアリール基からなる群から選択され、

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 のうちのいずれか2つ以上が、任意に介在する原子と一緒に、1つ以上のヘテロ原子を任意に含有する1つ以上の任意に置換された環を形成してもよく、

Yが独立して、各発生時に、-H、反応基、または鎖延長部分に結合する部位であり、

【化 8 2 - 2】

(Z)

が、多価部分であり、

x および y が、各々独立して、0 ~ 6 の整数であり、ここで、x と y の和は、2 ~ 6 であり、

n が独立して、各発生時に、3 ~ 1, 0 0 0 の整数であり、

ここで、

前記 1 つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールにおけるカーボネート結合のパーセンテージが 95 % 以上であり、そして、

10

前記ポリウレタン接着剤配合物によって 2 つの基材間に形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 の温度で大きく、ここで、前記強度が、ASTM D1002 ラップせん断試験によって各温度で測定され、そして前記強度が、破壊荷重 (Load at Failure)、破断する引張エネルギー (Tensile Energy to Break)、降伏応力 (Stress at Yield)、および降伏歪み (Strain at Yield) からなる群から選択される測定によって示される、

反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 2】

前記反応性ポリウレタン接着剤配合物が、1 部の接着剤配合物である、請求項 1 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

20

【請求項 3】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 で少なくとも 15 % 大きい、請求項 1 に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 4】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 で少なくとも 20 % 大きい、請求項 3 に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 5】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 で少なくとも 30 % 大きい、請求項 4 に記載のポリウレタン接着剤配合物。

30

【請求項 6】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 で少なくとも 40 % 大きい、請求項 5 に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 7】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 で少なくとも 50 % 大きい、請求項 6 に記載のポリウレタン接着剤配合物。

40

【請求項 8】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 で少なくとも 75 % 大きい、請求項 7 に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 9】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25 で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、50 で少なくとも 100 % 大きい、請求項 8 に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 10】

50

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が50で、25で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度の100%~200%である、請求項1に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項11】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、70で少なくとも40%大きく、ここで、前記強度が降伏歪みによって示される、請求項1に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項12】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、70で少なくとも50%大きく、ここで、前記強度が降伏歪みによって示される、請求項11に記載のポリウレタン接着剤配合物。

10

【請求項13】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、70で少なくとも75%大きく、ここで、前記強度が降伏歪みによって示される、請求項12に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項14】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が、25で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度よりも、70で少なくとも100%大きく、ここで、前記強度が降伏歪みによって示される、請求項13に記載のポリウレタン接着剤配合物。

20

【請求項15】

前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度が70で、25で前記ポリウレタン接着剤配合物によって形成された硬化結合の強度の100%~200%であり、ここで、前記強度が降伏歪みによって示される、請求項1に記載のポリウレタン接着剤配合物。

【請求項16】

前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、末端基のうちの少なくとも99%、少なくとも99.5%、少なくとも99.7%、または少なくとも99.8%が-OH基であることを特徴とする、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

30

【請求項17】

前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とエチレンオキシドとのコポリマーを含む、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項18】

前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とプロピレンオキシドとのコポリマーを含む、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項19】

前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とエチレンオキシド、ならびにプロピレンオキシド、1,2-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、スチレンオキシド、および高級オレフィンのエポキシドからなる群から選択される1つ以上のさらなるエポキシドとのターポリマーを含む、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

40

【請求項20】

前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とプロピレンオキシド、ならびにエチレンオキシド、1,2-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、スチレンオキシド、および高級オレフィンのエ

50

ポキシドからなる群から選択される1つ以上のさらなるエポキシドとのターポリマーを含む、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項21】

前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、 $500\text{ g/mol} \sim 10,000\text{ g/mol}$ の範囲の数平均分子量(M_n)を有する、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項22】

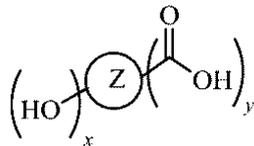
前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、前記1つ以上の脂肪族ポリオール中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが99%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

10

【請求項23】

前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、式：

【化83-1】



を有する多官能性連鎖移動剤から誘導される、請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

20

【請求項24】

【化83-2】



が、二価アルコールから誘導される、請求項23に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

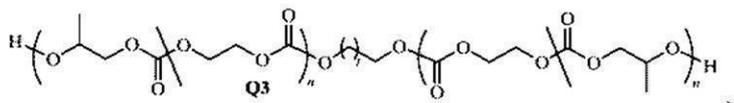
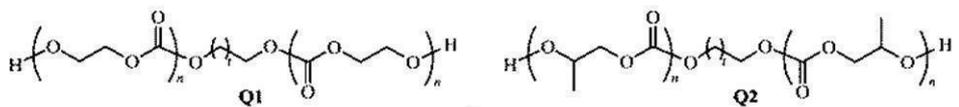
【請求項25】

y が0であり、 x が2を超える、請求項23に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

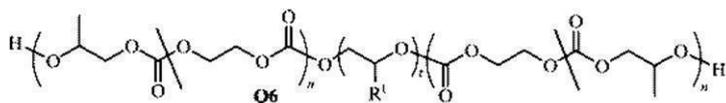
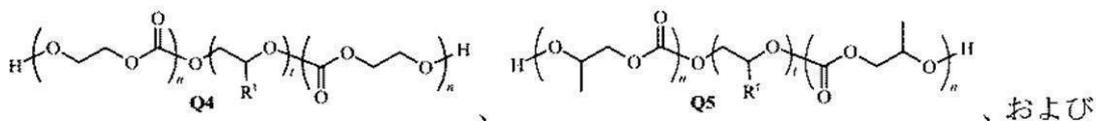
【請求項26】

請求項1に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物であって、前記1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、

【化84】



40



50

からなる群から選択され、

式中、 t は、 $1 \sim 12$ の整数であり (1 および 12 を含む)、および R^t は独立して、各発生時に、 $-H$ 、または $-CH_3$ である、反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 27】

100 重量部のポリオール成分を含み、前記 1 つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールが、5 部 ~ 100 部の前記ポリオール成分を含む、請求項 1 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 28】

0.01 ~ 20 重量部の 1 つ以上の鎖延長剤をさらに含む、請求項 27 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

10

【請求項 29】

0 ~ 20 重量部の 1 つ以上の反応性小分子をさらに含む、前記 1 つ以上の反応性小分子が、ヒドロキシル、アミン、チオール、およびカルボン酸からなる群から選択される官能基を含む、請求項 27 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 30】

前記 1 つ以上の反応性小分子が、ジオールを含む、請求項 29 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 31】

0 ~ 10 重量部の 1 つ以上の添加剤をさらに含む、前記 1 つ以上の添加剤が、充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV 安定剤、または難燃剤からなる群から選択される、請求項 27 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

20

【請求項 32】

反応性ポリウレタン接着剤配合物によって形成された前記硬化結合が、60 の温度に加熱されたとき、その室温強度の少なくとも 50 % を保持する、請求項 1 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

【請求項 33】

前記反応性ポリウレタン接着剤配合物の硬化サンプルが、トルエン中、室温で 1 週間の浸漬時に 5 % 未満質量が増加することを特徴とするか、または前記反応性ポリウレタン接着剤配合物の硬化サンプルが、キシレン中で室温で 1 週間の浸漬時に 1 % 未満質量が増加することを特徴とする、請求項 1 に記載の反応性ポリウレタン接着剤配合物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

政府の支援

本発明は、エネルギー省 (Department of Energy) によって付与された助成金番号 DE - FE 0002474 の下、米国政府の支援によって部分的になされた。米国政府は、本発明において一定の権利を有する。

【0002】

優先権の主張

本出願は、米国特許出願第 61 / 625 , 065 号 (2012 年 4 月 16 日に 出願) および同第 61 / 683 , 277 号 (2012 年 8 月 15 日に 出願) に対する優先権を主張するものであり、各々の出願はその全体が、参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0003】

本発明は、ポリマーの分野に関する。より具体的には、本発明は、エポキシドおよび二酸化炭素の共重合から誘導された脂肪族ポリカーボネートポリオールを組み込むポリウレタン接着剤に関する。ポリウレタン接着剤は、接着剤膜を作製するため、ならびに 2 つの基材を相互に接合するために使用される。

【背景技術】

【0004】

ポリウレタン接着剤は、組成物が広く異なる固有のウレタン生成物群であり、多くの異

50

なる用途および市場区分で使用されている。典型的な生成物形態としては、特に一成分、二成分、およびホットメルト組成物等の反応型、ならびに溶媒媒介性、水媒介性、およびホットメルト組成物等の非反応型が挙げられる。

【0005】

ポリウレタン接着剤は、通常、接着剤を構成するポリマーの分子骨格中に多数のウレタン基を含有するか、または鎖の残りの化学組成物にかかわらず、使用中に形成される接着剤として定義される。したがって、典型的なウレタン接着剤は、ウレタン結合に加えて、脂肪族および芳香族炭化水素、エステル、エーテル、アミド、尿素、およびアロファネート (allophosphate) 基を含有してもよい。イソシアネート基は、ポリオールとのヒドロキシル基と反応し、繰り返しウレタン結合を形成する。イソシアネートは、水と反応し、尿素結合および二酸化炭素を副生成物として形成する。線状ポリウレタン接着剤は、ジイソシアネートおよびジオール等の2つの反応基を持つ化合物を使用することによって得られてもよい。3つ以上のヒドロキシル基 (すなわち、3以上の官能価) を持つポリオールがポリイソシアネートと反応するとき、または3つ以上のイソシアネート基を持つイソシアネートがポリオールと反応するとき、得られるポリマーは架橋される。過剰のイソシアネートが存在する反応系では、架橋反応が発生し得る。多くの場合、組成物中の過剰のイソシアネートは、大気水または基材中に含有される水分と反応する。

10

【0006】

一成分接着剤は、通常、室温で粘性の液体イソシアネート末端プレポリマーである。それらは、遊離イソシアネート基と大気水分または基材中に含有される水分の反応によって硬化し、ポリウレタン基を形成する。それらは、典型的に硬化前に他の成分と混合する必要がない。プレポリマーは、過剰のイソシアネートをポリオールと反応させることによって調製される。プレポリマーの官能価が2を超える場合、硬化膜は化学的に架橋される。

20

【0007】

二成分ポリウレタン接着剤組成物は、概して、それらが一緒に混合される前に室温で液体またはペーストである成分を含む。組成物の第1の成分は、ポリオールおよび他の成分 (鎖延長剤、触媒、遮断剤、および必要に応じて他の添加剤等) を含む。第2の成分は、モノメリック、ポリメリック、またはプレポリメリックポリイソシアネートを含む。結合を形成するために、接着剤の二成分は完全に一緒に混合され、次いで、組成物が基材に適用される。次いで、混合された組成物は硬化を開始し、結合強度を高めながら固体形態に変容する。硬化反応は、遊離イソシアネート基とポリオールからの活性水素との間で起こる。主な硬化反応後に過剰の遊離イソシアネート基が存在する場合、過剰の遊離イソシアネート基は、大気水分または基材からの表面水分によって硬化される。用いられるイソシアネートおよびポリオールは、接着剤中で架橋を提供するように2以上の官能価を有してよい。

30

【0008】

反応性ホットメルト接着剤は、通常は室温で固体または高度に粘性である、容易に溶解可能なポリイソシアネートポリウレタン (NCOプレポリマー) として特徴付けられる。それらは、冷却によって物理的に、および大気水分との反応によって化学的に硬化する。配合物に応じて、反応性ポリウレタンホットメルト接着剤は、硬化して、可撓性~硬度特性および靱性接着剤層を持つエラストマーを形成する。プレポリマーは、典型的に、低い遊離イソシアネート含有量を有する。

40

【0009】

非反応性溶媒媒介性および水媒介性接着剤は、典型的に、溶媒中に溶解されたヒドロキシル末端ポリウレタンからなる。ポリウレタンは、通常、ジオールをジイソシアネートと反応させることによって得られる。ポリマー溶液は、結合される両方の基材表面に適用され、いくらかの時間が当てられて溶媒が蒸発し、表面が一緒に結合され、その時点でポリマー鎖の相互拡散が発生する。

【0010】

非反応性ホットメルト接着剤は、典型的に、室温で固体である直鎖からなり、織物の積

50

層に使用される場合が多いが、多くの他の適用を有する。それらは、通常、熔融状態から冷却することによって接着剤結合を形成するヒドロキシル末端ポリウレタンからなる。場合によっては、熱可塑性ポリウレタン接着剤としても知られている。

【0011】

ポリカーボネートポリオールは、ポリウレタンの分野で市販されている。しかしながら、商用材料は、後述の発明で使用されるものとは構造が異なる。商用ポリカーボネートポリオールは、すべてホスゲン（または反応性同等物）と反応したジオール（1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等）から誘導され、ジオール単位間のカーボネート結合を生成する。反応は、ポリマーではなく環状炭酸エステル形成をもたらすため、そのような材料の合成は、ホスゲン化学を用いて可能でないため、カーボネート結合間にわずかに2個の炭素原子を有する商用ポリカーボネートポリオールはない。これらのポリオールを作製するプロセスも特に環境に優しくはない。ホスゲンは毒性であり、ジオールは、概して作製に費用がかかり、エネルギー集約型であり、非ホスゲン系プロセスでさえもエネルギー集約型であり、操作に費用がかかる。

10

【0012】

既存のポリカーボネートポリオールは、費用がかかるが、加水分解およびUV放射に対する優れた強度および抵抗性を有することが認識され、したがって、高い性能が必要とされる場合に使用される。それにもかかわらず、これらの材料に対する安価な環境に優しい代替物の必要性が残る。

20

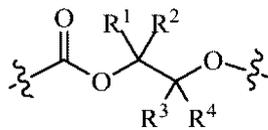
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

一態様において、本発明は、ポリイソシアネート、およびCO₂と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導される脂肪族ポリカーボネートポリオールを含むポリウレタン接着剤を包含する。一態様において、脂肪族ポリカーボネートポリオール鎖は、構造：

【化1-1】



30

を有する主要な繰り返し単位を含有し、式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、-H、フッ素、任意に置換されたC₁₋₄₀脂肪族基、任意に置換されたC₁₋₂₀ヘテロ脂肪族基、および任意に置換されたアリール基からなる群から選択され、R¹、R²、R³、およびR⁴のうちのいずれか2つ以上は、任意に介在する原子と一緒にあって、1つ以上のヘテロ原子を任意に含有する1つ以上の任意に置換された環を形成してもよい。

【0014】

上記のように、そのようなポリカーボネートポリオールは、既存の商用ポリカーボネートポリオールであって、その全てが隣接したカーボネート結合間で鎖でつながれた2個を上回る炭素原子を有する、既存の商用ポリカーボネートポリオールとは異なる。したがって、本発明のポリオールは、より高い単位鎖長当たりの炭酸官能基密度を有する。ある実施形態において、そのようなポリオールの組込みは、得られる接着剤に固有で予想外の特性をもたらす。ある態様において、本発明の接着剤は、既存の市販のポリカーボネートポリオールに基づくものに対して予想外に優れた特性を有する。

40

【0015】

ある実施形態において、そのような脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素と1つ以上のエポキシド基材との共重合から誘導される。かかる共重合は、参照することによりその全体が本明細書に組み込まれる公開PCT出願国際公開第WO2010/028362号中で例示される。いくつかの実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、もしくは任意に置換されたC₃₋₃₀脂肪族エポキシ

50

ド、またはそれらのうちの2つ以上の混合物から誘導される。いくつかの実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約20,000 g/mol未満の数平均分子量(Mn)を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、約1.8~約6の官能数を有する。

【0016】

別の態様において、本発明は、ポリイソシアネート化合物との反応から形成されたウレタン結合を介して結合された複数のエポキシド-CO₂誘導ポリオールセグメントを含むイソシアネート末端プレポリマーを包含する。

【0017】

別の実施形態において、本発明は、本発明の接着剤組成物を基材の少なくとも1つと接触させることと、接着剤が適用された部分に沿って基材を一緒に接触させることと、接着剤を硬化させることによって基材を一緒に結合することによって、2つの基材を一緒に結合するためのプロセスを含む。

【0018】

定義

以下に、特定の官能基および化学用語の定義をより詳細に記載する。本発明の目的のために、化学元素は、Handbook of Chemistry and Physics 第75版の内表紙の元素周期表(CAS版)に従って同定され、特定の官能基は、概してそこに記載されるように定義される。さらに、有機化学の一般的原理、ならびに特定の官能部分および反応性は、Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999、Smith and March March's Advanced Organic Chemistry, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001、Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989、Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987に記載され、これらの各々の内容全体が、参照により本明細書に組み込まれる。

【0019】

本発明のある特定の化合物は1つ以上の不斉中心を含むことができ、よって、種々の立体異性体形態、例えば、鏡像異性体および/またはジアステレオマーとして存在することができる。このため、本発明の化合物およびその組成物は、個々の鏡像異性体、ジアステレオマー、もしくは幾何異性体の形態であってもよいが、または立体異性体の混合物の形態であってもよい。ある実施形態において、本発明の化合物は、エナンチオピュアな化合物である。ある他の実施形態において、鏡像異性体またはジアステレオマーの混合物が提供される。

【0020】

さらに、本明細書に記載されるある特定の化合物は、別段の指定のない限り、Z異性体またはE異性体のいずれかとして存在することができる1つ以上の二重結合を有し得る。本発明は、実質的に他の異性体を含まない個別の異性体として、また代替として、種々の異性体の混合物、例えば、鏡像異性体のラセミ混合物としての化合物をさらに包含する。上記の化合物自体に加えて、本発明はまた、1つ以上の化合物を含む組成物も包含する。

【0021】

本明細書で使用される場合、用語「異性体」は、ありとあらゆる幾何異性体および立体異性体を含む。例えば、「異性体」は、cisおよびtrans異性体、EおよびZ異性体、RおよびS鏡像異性体、ジアステレオマー、(d)異性体、(l)異性体、それらのラセミ混合体、ならびにそれらの他の混合物を、本発明の範囲内に属するものとして含む。例えば、立体異性体は、いくつかの実施形態において、1つ以上の対応する立体異性体

10

20

30

40

50

を実質的に含まずに提供されてもよく、「立体化学的に富化された」と称されてもよい。

【0022】

特定の鏡像異性体が好ましい場合、いくつかの実施形態において、反対の鏡像異性体を実質的に含まずに提供されてもよく、「光学的に富化された」と称されてもよい。本明細書で使用される場合、「光学的に富化された」とは、化合物またはポリマーが著しく高い割合の1つの鏡像異性体から構成されることを意味する。ある実施形態において、化合物は、少なくとも約90重量パーセントの好ましい鏡像異性体から構成される。他の実施形態において、化合物は、少なくとも約95重量パーセント、98重量パーセント、または99重量パーセントの好ましい鏡像異性体から構成される。好ましい鏡像異性体は、キラル高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）ならびにキラル塩の形成および結晶化を含む当業者に既知の任意の方法によってラセミ混合物から単離され得るか、または不斉合成によって調製され得る。例えば、Jacques, et al., *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981)、Wilens, S.H., et al., *Tetrahedron* 33:2725 (1977)、Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962)、Wilens, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* p.268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)を参照されたい。

10

20

【0023】

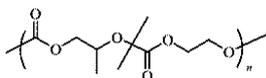
本明細書で使用される場合、用語「エポキシド」は、置換または非置換のオキシランを指す。そのような置換されたオキシランは、一置換オキシラン、二置換オキシラン、三置換オキシラン、および四置換オキシランを含む。そのようなエポキシドは、本明細書に定義されるようにさらに任意に置換され得る。ある実施形態において、エポキシドは、単一のオキシラン部分を含む。ある実施形態において、エポキシドは、2つ以上のオキシラン部分を含む。

【0024】

本明細書で使用される場合、用語「ポリマー」は、相対分子量の高い分子を指し、その構造は、実際にまたは概念上で、低い相対分子量の分子から誘導される単位の複数の繰り返しを含む。ある実施形態において、ポリマーは、CO₂ およびエポキシドから誘導される実質的に交互の単位（例えば、ポリ（エチレンカーボネート））から成る。ある実施形態において、本発明のポリマーは、2つ以上の異なるエポキシドモノマーが組み込まれたコポリマー、ターポリマー、ヘテロポリマー、ブロックコポリマー、またはテーパー型ヘテロポリマーである。そのようなより高次のポリマーの構造図に関して、斜線によって分離された異なるモノマー単位の連鎖を示す技法が本明細書で使用され得る

30

【化1-2】



40

。これらの構造は、別段の定めがない限り、任意の比率の図示される異なるモノマー単位が組み込まれたコポリマーを包含すると解釈されたい。この図は、別段の定めがない限り、ランダム、テーパー型、ブロックコポリマーを表すことも意味され、これらのうちのいずれか2つ以上の組み合わせおよびこれらのすべてが黙示的に含まれる。

【0025】

本明細書で使用される場合、用語「ハロ」または「ハロゲン」は、フッ素（フルオロ、-F）、塩素（クロロ、-Cl）、臭素（ブロモ、-Br）、およびヨウ素（ヨード、-I）から選択される原子を指す。

【0026】

本明細書で使用される場合、用語「脂肪族」または「脂肪族基」は、直鎖（すなわち、

50

分枝していない)、分枝、または環状(縮合、架橋、およびスピロ縮合多環式を含む)であってもよく、かつ、完全に飽和していてもよいか、または1つ以上の不飽和単位を含有してもよいが、芳香族ではない、炭化水素部分を意味する。別段の定めがない限り、脂肪族基は1~40個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、脂肪族基は1~20個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、脂肪族基は3~20個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、脂肪族基は1~12個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、脂肪族基は1~8個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、脂肪族基は1~6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、脂肪族基は1~5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、脂肪族基は1~4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において脂肪族基は1~3個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において脂肪族基は1個または2個の炭素原子を含有する。好適な脂肪族基は、限定されないが、直鎖または分枝鎖のアルキル、アルケニル、およびアルキニル基、ならびにそれらのハイブリッド、例えば、(シクロアルキル)アルキル、(シクロアルケニル)アルキル、または(シクロアルキル)アルケニル等を含む。

10

【0027】

本明細書で使用される場合、用語「ヘテロ脂肪族」は独立して、1つ以上の炭素原子が、酸素、硫黄、窒素、またはリンからなる群から選択される1つ以上の原子によって置き換えられた脂肪族基を指す。ある実施形態において、1~6個の炭素原子は独立して、酸素、硫黄、窒素、またはリンのうちの1つ以上によって置き換えられる。ヘテロ脂肪族基は、置換または非置換、分枝または非分枝、環状または非環状であってもよく、飽和、不飽和、または部分不飽和の基を含む。

20

【0028】

本明細書で使用される場合、用語「二価の C_{1-8} (または C_{1-3})の飽和または不飽和、直鎖または分枝鎖の炭化水素鎖」は、本明細書に定義されるような直鎖または分枝鎖の、二価のアルキル、アルケニル、およびアルキニル鎖を指す。

【0029】

本明細書で使用される場合、用語「不飽和」は、ある部分が1つ以上の二重結合または三重結合を有することを意味する。

【0030】

単独で、またはより大きい部分の一部として用いられる用語「脂環式」、「炭素環」、または「炭素環式」は、3~12員を有する、本明細書に記載されるような飽和または部分不飽和の脂環式の単環式または多環式の環系を指し、該脂肪族環系は、上に定義され、本明細書に記載されるように任意に置換される。脂環式基は、限定されないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘプチル、シクロヘプテニル、シクロオクチル、シクロオクテニル、ノルボルニル、アダマンチル、およびシクロオクタジエニルを含む。いくつかの実施形態において、シクロアルキルは3~6個の炭素を有する。用語「脂環式」、「炭素環」、または「炭素環式」はまた、ラジカルまたは結合点が脂肪族環の上にあるデカヒドロナフチルまたはテトラヒドロナフチル等の、1つ以上の芳香族環または非芳香族環に縮合された脂肪族環を含む。ある実施形態において、用語「3~7員炭素環」は、3~7員の飽和または部分不飽和の単環式炭素環式環を指す。ある実施形態において、用語「3~8員炭素環」は、3~8員の飽和または部分不飽和の単環式炭素環式環を指す。ある実施形態において、用語「3~14員炭素環」および「 C_{3-14} 炭素環」は、3~8員の飽和もしくは部分不飽和の単環式炭素環式環、または7~14員の飽和または部分不飽和の多環式炭素環式環を指す。

30

40

【0031】

本明細書で使用される場合、用語「アルキル」は、単一の水素原子を除去することにより、1~6個の炭素原子を含有する脂肪族部分から誘導される、飽和した直鎖または分枝鎖の炭化水素ラジカルを指す。別段の定めがない限り、アルキル基は1~12個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、アルキル基は1~8個の炭素原子を含有する。あ

50

る実施形態において、アルキル基は1～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は1～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキル基は1～4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキル基は1～3個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキル基は1～2個の炭素原子を含有する。アルキルラジカルの例として、限定されないが、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*sec*-ブチル、*sec*-ペンチル、イソ-ペンチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、ドデシル等が挙げられる。

【0032】

本明細書で使用される場合、用語「アルケニル」は、単一の水素原子を除去することにより、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分枝鎖の脂肪族部分から誘導される一価の基を意味する。別段の定めがない限り、アルケニル基は2～12個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、アルケニル基は2～8個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、アルケニル基は2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルケニル基は2～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルケニル基は2～4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルケニル基は2～3個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルケニル基は2個の炭素原子を含有する。アルケニル基は、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、1-メチル-2-ブテン-1-イル等を含む。

【0033】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニル」は、単一の水素原子を除去することにより、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する直鎖または分枝鎖の脂肪族部分から誘導される一価の基を指す。別段の定めがない限り、アルキニル基は2～12個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、アルキニル基は2～8個の炭素原子を含有する。ある実施形態において、アルキニル基は2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキニル基は2～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキニル基は2～4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態においてアルキニル基は2～3個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態においてアルキニル基は2個の炭素原子を含有する。代表的なアルキニル基は、限定されないが、エチニル、2-プロピニル(プロパルギル)、1-プロピニル等を含む。

【0034】

本明細書で使用される場合、用語「アルコキシ」は、以前に定義したように、酸素原子を介して親分子に結合したアルキル基を指す。アルコキシの例として、限定されないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ネオペントキシ、および*n*-ヘキソキシが挙げられる。

【0035】

本明細書で使用される場合、用語「アシル」は、カルボニルを含有する官能基、例えば、 $-C(=O)R'$ (式中、 R' は、水素もしくは任意に置換された脂肪族、ヘテロ脂肪族、複素環、アリール、ヘテロアリール基である)、または(例えば、水素もしくは脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、またはヘテロアリール部分で)置換された酸素または窒素を含有する官能基(例えば、カルボン酸、エステル、またはアミド官能基を形成する)を指す。本明細書で使用される場合、用語「アシルオキシ」は、酸素原子を介して親分子に結合したアシル基を指す。

【0036】

単独で、または「アラルキル」、「アラルコキシ」、もしくは「アリーロキシアルキル」等のより大きい部分の一部として用いられる用語「アリール」は、合計で5～20環員を有する単環式および多環式の環系を指し、該系内の少なくとも1つの環は芳香族であり、該系内の各々の環は3～12環員を含有する。用語「アリール」は、用語「アリール環」と交換可能に用いられ得る。本発明のある実施形態において、「アリール」は、限定

10

20

30

40

50

されないが、1つ以上の置換基を担持し得る、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントラシル等を含む芳香族環系を指す。また、本明細書で使用される場合、芳香族環が1つ以上のさらなる環に縮合された基、例えば、ベンゾフラニル、インダニル、フタルイミジル、ナフチミジル(naphthimidyl)、フェナントリイジニル(phenantridinyl)、またはテトラヒドロナフチル等も、用語「アリール」の範囲内に含まれる。ある実施形態において、用語「6~10員アリール」および「C₆₋₁₀アリール」は、フェニルまたは8~10員の多環式アリール環を指す。

【0037】

単独で、またはより大きい部分、例えば、「ヘテロアラルキル」もしくは「ヘテロアラルコキシ」の一部として用いられる用語「ヘテロアリール」および「ヘテロアル-(heteroar-)」は、5~14個の環原子、好ましくは5個、6個、または9個の環原子を有する基；環状のアレイにおいて共有される6個、10個、または14個の電子を有する基；および、炭素原子に加えて、1~5個のヘテロ原子を有する基を指す。用語「ヘテロ原子」は、窒素、酸素、または硫黄を指し、窒素または硫黄の任意の酸化形態、および塩基性窒素の任意の四級化形態を含む。ヘテロアリール基は、限定されないが、チエニル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、インドリジニル、プリニル、ナフチリジニル、ベンゾフラニル、およびプテリジニルを含む。用語「ヘテロアリール」および「ヘテロアル-(heteroar-)」は、本明細書で使用される場合、ラジカルまたは結合点が芳香族複素環上にある、芳香族複素環が1つ以上のアリール、脂環式、またはヘテロシクリル環に縮合された基も含む。非限定的な例として、インドリル、イソインドリル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フトラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、4H-キノリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、およびピリド[2,3-b]-1,4-オキサジン-3(4H)-オンが挙げられる。ヘテロアリール基は、単環式または二環式であり得る。用語「ヘテロアリール」は、用語「ヘテロアリール環」、「ヘテロアリール基」、または「芳香族複素環」と交換可能に用いられてもよく、これらの用語のいずれも任意に置換される環を含む。用語「ヘテロアラルキル」は、アルキルおよびヘテロアリール部が独立して、任意に置換されるヘテロアリールによって置換されたアルキル基を指す。ある実施形態において、用語「5~10員ヘテロアリール」は独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロアリール環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1~4個のヘテロ原子を有する8~10員の二環式ヘテロアリール環を指す。ある実施形態において、用語「5~12員のヘテロアリール」は独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員のヘテロアリール環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1~4個のヘテロ原子を有する8~12員の二環式ヘテロアリール環を指す。

【0038】

本明細書で使用される場合、用語「ヘテロ環」、「ヘテロシクリル」、「複素環式ラジカル」、および「複素環式環」は交換可能に用いられ、飽和または部分不飽和のいずれかであり、炭素原子に加えて、上に定義されるように1個以上の、好ましくは1~4個のヘテロ原子を有する、安定な5~7員の単環式または7~14員の多環式の複素環式部分を指す。ヘテロ環の環原子に関連して使用される場合、用語「窒素」は、置換された窒素を含む。一例として、酸素、硫黄、または窒素から選択される0~3個のヘテロ原子を有する飽和または部分不飽和の環において、窒素は、N(3,4-ジヒドロ-2H-ピロリルのように)、NH(ピロリジニルのように)、または⁺NR(N置換ピロリジニルのように)であり得る。いくつかの実施形態において、用語「3~7員の複素環」は独立して、窒素、酸素、または硫黄から選択される1~2個のヘテロ原子を有する、3~7員の飽和

10

20

30

40

50

または部分不飽和の単環式複素環式環を指す。いくつかの実施形態において、用語「3～12員の複素環」は独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～2個のヘテロ原子を有する3～8員の飽和または部分不飽和の単環式複素環式環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する、7～12員の飽和または部分不飽和の多環式複素環式環を指す。

【0039】

複素環式環は、安定な構造を生じる任意のヘテロ原子または炭素原子においてそのペンダント基に結合されてもよく、環原子のうちのいずれかが任意に置換されてもよい。そのような飽和または部分不飽和の複素環式ラジカルの例として、限定されないが、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチエニル、ピロリジニル、ピロリドニル、ピペリジニル、ピロリニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、デカヒドロキノリニル、オキサゾリジニル、ピペラジニル、ジオキサニル、ジオキサソラニル、ジアゼピニル、オキサゼピニル、チアゼピニル、モルホリニル、およびキヌクリジニルが挙げられる。用語「ヘテロ環」、「ヘテロシクリル」、「ヘテロシクリル環」、「複素環式基」、「複素環式部分」および「複素環式ラジカル」は、本明細書において交換可能に用いられ、ヘテロシクリル環が1つ以上のアリアル、ヘテロアリアルまたは脂環式環に縮合された基、例えば、インドリニル、3H-インドリル、クロマニル、フェナンスリジニル、またはテトラヒドロキノリニルであって、ラジカルまたは結合点がヘテロシクリル環上にある基も含む。ヘテロシクリル基は単環式または二環式であり得る。用語「ヘテロシクリルアルキル」は独立して、ヘテロシクリルによって置換されたアルキル基であって、アルキルおよびヘテロシクリル部が任意に置換された基を指す。

【0040】

本明細書に使用する場合、用語「部分不飽和」は、少なくとも1つの二重結合または三重結合を含む環部分を指す。用語「部分不飽和」は、複数の不飽和部位を有する環を包含することが意図されるが、本明細書に定義されるように、アリアルまたはヘテロアリアル部分を含むことは意図されない。

【0041】

本明細書に記載される場合、本発明の化合物は、「任意に置換された」部分を含有してもよい。一般に、用語「任意に」が前にあるうとなかろうと、用語「置換された」は、指定された部分の1つ以上の水素が好適な置換基で置き換えられていることを意味する。別段の指定のない限り、「任意に置換された」基は、その基の各置換可能な部分に好適な置換基を有してもよく、任意の所与の構造における1つより多くの位置が、特定された基から選択される1つより多くの置換基で置換され得る場合、置換基はすべての位置で同じかまたは異なるかのいずれかであり得る。本発明によって想定される置換基の組み合わせは、好ましくは、安定なまたは化学的に実現可能な化合物の形成をもたらす組み合わせである。本明細書で使用される場合、用語「安定な」は、化合物の生成、検出、またある実施形態において、それらの回収、精製、および本明細書に開示される目的のうちの1つ以上のための使用を可能にする条件に供された場合に、実質的に変化しない化合物を指す。

【0042】

「任意に置換された」基の置換可能な炭素原子上の好適な一価の置換基は独立して、ハロゲン； $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$ ； $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}Ph(R^\circで置換されてもよい)$ ； $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph(R^\circで置換されてもよい)$ ； $-CH=CHPh(R^\circで置換されてもよい)$ ； $-NO_2$ ； $-CN$ ； $-N_3$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ； $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ； $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ； $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ； $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ； $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$ ； $-C(S)R^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$

; - (CH₂)₀₋₄ C(O)SR°; - (CH₂)₀₋₄ C(O)OSiR°₃; - (CH₂)₀₋₄ OC(O)R°; - OC(O)(CH₂)₀₋₄ SR-, SC(S)SR°; - (CH₂)₀₋₄ SC(O)R°; - (CH₂)₀₋₄ C(O)NR°₂; - C(S)NR°₂; - C(S)SR°; - SC(S)SR°, - (CH₂)₀₋₄ OC(O)NR°₂; - C(O)N(OR°)R°; - C(O)C(O)R°; - C(O)CH₂C(O)R°; - C(NOR°)R°; - (CH₂)₀₋₄ SSR°; - (CH₂)₀₋₄ S(O)₂R°; - (CH₂)₀₋₄ S(O)₂OR°; - (CH₂)₀₋₄ OS(O)₂R°; - S(O)₂NR°₂; - (CH₂)₀₋₄ S(O)R°; - N(R°)S(O)₂NR°₂; - N(R°)S(O)₂R°; - N(OR°)R°; - C(NH)NR°₂; - P(O)₂R°; - P(O)R°₂; - OP(O)R°₂; - OP(O)(OR°)₂; SiR°₃; - (C₁₋₄ 直鎖または分枝鎖のアルキレン)O-N(R°)₂; または - (C₁₋₄ 直鎖または分枝鎖のアルキレン)C(O)O-N(R°)₂ であり、各 R° は、以下に定義されるように置換されてもよく、独立して、水素、C₁₋₈ 脂肪族、-CH₂Ph、-O(CH₂)₀₋₁Ph、または、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0~4 個のヘテロ原子を有する 5~6 員の飽和環、部分不飽和環、またはアリール環であるか、あるいは上記定義にかかわらず、2つの独立した R° の発生が、それらの介在する原子(複数可)と一緒に、以下に定義されるように置換され得る、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0~4 個のヘテロ原子を有する 3~12 員の飽和、部分不飽和、もしくはアリールの単環式または多環式の環を形成する。

10

【0043】

R° (すなわち、2つの独立した R° の発生が、それらの介在する原子と一緒に、以下に定義される環)上の好適な一価の置換基は独立して、ハロゲン、- (CH₂)₀₋₂R、- (ハロR)、- (CH₂)₀₋₂OH、- (CH₂)₀₋₂OR、- (CH₂)₀₋₂CH(OR)₂; - O(ハロR)、- CN、- N₃、- (CH₂)₀₋₂C(O)R、- (CH₂)₀₋₂C(O)OH、- (CH₂)₀₋₂C(O)OR、- (CH₂)₀₋₄C(O)N(R°)₂; - (CH₂)₀₋₂SR、- (CH₂)₀₋₂SH、- (CH₂)₀₋₂NH₂、- (CH₂)₀₋₂NHR、- (CH₂)₀₋₂NR₂、- NO₂、- SiR₃、- OSiR₃、- C(O)SR、- (C₁₋₄ 直鎖または分枝鎖アルキレン)C(O)OR、または - SSR であり、各 R は非置換であるか、あるいは「ハロ」がある場合は 1つ以上のハロゲンでのみ置換され、C₁₋₄ 脂肪族、-CH₂Ph、-O(CH₂)₀₋₁Ph、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0~4 個のヘテロ原子を有する 5~6 員の飽和環、部分不飽和環、またはアリール環から独立して選択される。R° の飽和炭素原子上の好適な二価の置換基は、= O および = S を含む。

20

30

【0044】

「任意に置換された」基の飽和炭素原子上の好適な二価の置換基は、以下の: = O、= S、= NNR*₂、= NNHC(O)R*、= NNHC(O)OR*、= NNHS(O)₂R*、= NR*、= NOR*、- O(C(R*₂))₂₋₃O-、または - S(C(R*₂))₂₋₃S- を含む、各々の独立した R* の発生は、以下に定義されるように置換され得る水素、C₁₋₆ 脂肪族、あるいは窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0~4 個のヘテロ原子を有する非置換の 5~6 員の飽和環、部分不飽和環、またはアリール環から選択される。「任意に置換された」基の近接する置換可能な炭素に結合された好適な二価の置換基は、- O(C(R*₂))₂₋₃O- を含む、各々の独立した R* の発生は、以下に定義されるように置換され得る水素、C₁₋₆ 脂肪族、あるいは窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0~4 個のヘテロ原子を有する非置換の 5~6 員の飽和環、部分不飽和環、またはアリール環から選択される。

40

【0045】

R* の脂肪族基上の好適な置換基は、ハロゲン、- R、- (ハロR)、- OH、- OR、- O(ハロR)、- CN、- C(O)OH、- C(O)OR、- NH₂、- NHR、- NR₂、または - NO₂ を含む、各 R は非置換であるか、あるいは「ハ

50

口」が前にある場合は1つ以上のハロゲンでのみ置換され、独立して、 C_{1-4} 脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する5~6員の飽和環、部分不飽和環、またはアリール環である。

【0046】

「任意に置換された」基の置換可能な窒素上の好適な置換基は、 $-R^+$ 、 $-NR^+_2$ 、 $-C(O)R^+$ 、 $-C(O)OR^+$ 、 $-C(O)C(O)R^+$ 、 $-C(O)CH_2C(O)R^+$ 、 $-S(O)_2R^+$ 、 $-S(O)_2NR^+_2$ 、 $-C(S)NR^+_2$ 、 $-C(NH)NR^+_2$ 、または $-N(R^+)S(O)_2R^+$ を含み、各 R^+ は、独立して、以下に定義されるように置換され得る水素、 C_{1-6} 脂肪族、非置換 $-OPh$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する非置換の5~6員の飽和環、部分不飽和環、またはアリール環であるか、あるいは上記定義にかかわらず、2つの独立した R^+ の発生が、それらの介在原子(複数可)と一緒に、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する非置換の3~12員の飽和、部分不飽和、またはアリールの単環式または二環式の環を形成する。

10

【0047】

R^+ の脂肪族基上の好適な置換基は、独立して、ハロゲン、 $-R$ 、 $-(ハロR)$ 、 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-O(ハロR)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、または $-NO_2$ であり、各 R は、非置換であるか、あるいは「ハロ」が前にある場合は1つ以上のハロゲンでのみ置換され、独立して、 C_{1-4} 脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する5~6員の飽和環、部分不飽和環、またはアリール環である。

20

【0048】

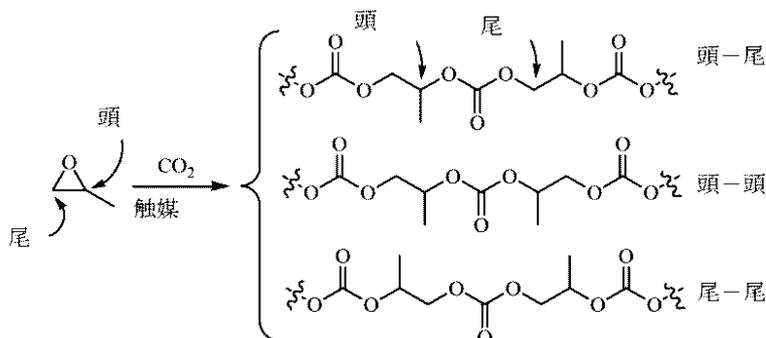
置換基が本明細書に記載される場合、用語「ラジカル」または「任意に置換されたラジカル」がしばしば用いられる。この文脈において、「ラジカル」は、置換基が結合する構造への結合に利用可能な位置を有する部分または官能基を意味する。一般に、置換基が置換基ではなく独立した中性分子である場合、結合点は水素原子を担持する。従って、この文脈における用語「ラジカル」または「任意に置換されたラジカル」は、「基」または「任意に置換された基」と交換可能である。

30

【0049】

本明細書において使用する際、「頭尾」または「HT」という用語は、ポリマー鎖中の隣接する繰り返し単位の位置化学を意味する。例えば、ポリ(プロピレンカーボネート)(PPC)の文脈において、頭尾という用語は、以下に表される3つの位置化学的可能性に基づく。

【化2】



40

【0050】

頭尾比(H:T)という用語は、すべての他の位置化学的可能性の合計に対する頭尾結合の割合を意味する。ポリマー構造の図に関して、モノマー単位の特定の位置化学的配向は、本明細書においてポリマー構造の表現に示され得るが、これは、ポリマー構造を図示

50

される位置化学的配置に限定することを意図せず、別段の定めがない限り、図示されるもの、反対の位置化学、ランダム混合物、イソタクチック材料、シンジオタクチック材料、ラセミ材料、および/または鏡像異性体に富む材料、ならびにこれらのいずれかの組み合わせを含む、すべての位置化学的配置を包含すると解釈される。

【0051】

本明細書で使用される場合、用語「アルコキシル化された」は、分子上の1つ以上の官能基（通常、官能基はアルコール、アミン、またはカルボン酸であるが、これらに厳密に限定されない）にヒドロキシ末端アルキル鎖が付加されたことを意味する。アルコキシル化化合物は、単一のアルキル基を含み得るか、またはそれらはヒドロキシ末端ポリエーテル等のオリゴマー部分であり得る。アルコキシル化された材料は、エポキシドで官能基

10

【0052】

本明細書で使用される場合、用語「イソシアネート指数」は、ポリウレタン組成物中の全ての活性プロトンとの(1:1)反応に対し理論量を超える過剰のイソシアネートを意味し、パーセンテージで表される(すなわち、1:1=100)。そのため、イソシアネート指数 = 100 × (使用されるイソシアネートの実際の量) / (必要とされるイソシアネートの理論量)

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】商用ポリエステルまたはポリカーボネートポリオールに基づく接着剤配合物と比較して、本発明の接着剤組成物の硬度および引張強度を示す。

20

【図2】商用ポリカーボネートポリオールに基づく接着剤配合物と比較して、本発明の接着剤組成物のいくつかの特性を示すスパイダーグラフを示す。

【図3】本発明の接着剤組成物の様々な基材への接着を示す。

【図4】商用ポリエステルまたはポリカーボネートポリオールに基づく接着剤配合物と比較して、本発明の接着剤組成物の上昇温度での強度保持を示す。

【図5】商用ポリエステルまたはポリカーボネートポリオールに基づく接着剤配合物と比較して、本発明の接着剤組成物の耐溶媒性を示す。

【図6】本発明の接着剤組成物の耐薬品性プロファイルを示す。

【図7】商用ポリカーボネートポリオールに基づく配合物と比較して、本発明のポリウレタン組成物の透明性を示す。

30

【図8】本発明のいくつかのブレンドされた接着剤配合物の強度および伸長を示す。

【図9】実施例2の接着剤のASTM D412引張試験を示す。

【図10】実施例5の接着剤のASTM D412引張試験を示す。

【図11】実施例5の接着剤のASTM D624 - Die C引裂試験を示す。

【図12】実施例5の接着剤のASTM D1938引裂試験を示す。

【図13】実施例6のPPC含有接着剤の剥離試験を示す。

【図14】PPCポリオールを含有しない実施例6からの対照接着剤の剥離試験を示す。

【発明を実施するための形態】

【0054】

40

一態様において、本発明は、ウレタン結合を介して架橋または鎖延長した脂肪族ポリカーボネート鎖を含むポリマー組成物を包含する。ある実施形態において、これらのポリマー組成物は、ポリウレタン接着剤を含む。

【0055】

ポリウレタン接着剤製造および配合物の分野は、かなり進歩している。いくつかの実施形態において、本明細書で提示される新たな材料は、当技術分野でよく知られた方法に従って、配合、加工、および/または使用される。当分野の知識と本明細書の開示および教示とを組み合わせることで、当業者は、本発明の組成物および方法の変形、変更、および応用を容易に理解し、そのような変形は、本明細書に具体的に包含される。以下の参考文献は、概してポリウレタン接着剤の配合物、製造、および使用に関する情報を含み、こ

50

これらの参考文献各々のすべての内容が、参照することにより本明細書に組み込まれる。

【0056】

Polyurethanes: Coatings Adhesives and Sealants, Ulrich Maeier-Westhues, 2007 (ISBN 3-87870-334-1)

The Polyurethanes Book, J. Wiley & Sons, 2003 (ISBN 978-0470850411)

Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press LLC, 1999 (ISBN 0-8493-0602-7)

Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects, Springer-Verlag/Weying, 2011 (ISBN 978-3-7091-0513-9)

Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press LLC, 1999 (ISBN 0-8493-0602-7)

Polyurethane Handbook, Hanser, 1994 (ISBN 1569901570)

【0057】

ある実施形態において、本発明のポリウレタン組成物は、2つの組成物を組み合わせることによって誘導される：任意に希釈剤、溶媒、共反応剤等を含有する1つ以上のイソシアネート化合物を含む第1の組成物、および任意にさらなる反応剤、溶媒、触媒、または添加剤を有する1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む第2の組成物。これらの組成物は、別個に配合され、次いで組み合わせられ得るか、または最終ポリウレタン組成物のすべての成分が単一ステップで組み合わせられてもよい。これらの組成物を十分に説明する前に、ポリオールおよびイソシアネートであって、そこからこれらの組成物が配合されるポリオールおよびイソシアネートを、より十分に説明する。

【0058】

I. 脂肪族ポリカーボネートポリオール

この章は、本発明の組成物の生成において有用性をもつ一部の脂肪族ポリカーボネートポリオールを説明する。ある実施形態において、本発明の組成物は、1つ以上のエポキシドと二酸化炭素との共重合から誘導される脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む。好適なポリオールの実施例、ならびにそれらの作製方法は、参照することによりその全体が本明細書に組み込まれるPCT特許出願公開国際公開第2010/028362号で開示される。

【0059】

使用される脂肪族ポリカーボネートポリオールで反応性末端基のパーセンテージが高いのは、本明細書で説明される実施形態の多くに有利である。かかる反応性末端基は、典型的には、ヒドロキシル基であるが、ポリオールが末端基の化学性質を修飾するように処理される場合、他の反応性官能基が存在し得、かかる修飾物質は、アミノ基、チオール基、アルケン基、カルボキシレート基、イソシアネート基、シリル基、エポキシ基等で終了し得る。本発明の目的に対して、用語「脂肪族ポリカーボネートポリオール」は、従来のヒドロキシ末端材料ならびにこれらの末端基修飾組成物の両方を含む。

【0060】

ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオールの末端基のうちの少なくとも90%は、反応性末端基である。ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオールの末端基のうちの少なくとも95%、少なくとも96%、少なくとも97%、または少なくとも98%は、反応性末端基である。ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオールの末端基のうちの99%超、99.5%超、99.7%超、または99.8%超は、反応性末端基である。ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオールの末端基のうちの99.9%超は、反応性末端基である。

【0061】

10

20

30

40

50

ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオール末端基のうち少なくとも90%は、-OH基である。ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオール末端基のうち少なくとも95%、少なくとも96%、少なくとも97%、または少なくとも98%は、-OH基である。ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオール末端基のうち99%超、99.5%超、99.7%超、または99.8%超は、-OH基である。ある実施形態において、使用されるポリカーボネートポリオール末端基のうち99.9%超は、-OH基である。

【0062】

ポリオール組成物の-OH末端基含有量を示す別の方法は、当分野でよく知られた方法を使用して測定されるそのOH番号を報告することによるものである。ある実施形態において、本発明で利用される脂肪族ポリカーボネートポリオールは、約20を上回るOH番号を有する。ある実施形態において、本発明で利用される脂肪族ポリカーボネートポリオールは、約40を上回るOH番号を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、約50を上回るか、約75を上回るか、約100を上回るか、または約120を上回るOH番号を有する。

【0063】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物が、かなりの割合の第1級ヒドロキシル末端基を有する場合、それは有利である。これらは、ポリ(エチレンカーボネート)を含む組成物の標準的な状況であるが、置換されたエポキシドとCO₂との共重合から誘導されるポリオールにおいて、一部のまたはほとんどの鎖末端が第2級ヒドロキシル基から成ることは一般的である。ある実施形態において、そのようなポリオールは、第1級-OH末端基の割合を上昇するように処理される。これは、第2級ヒドロキシル基とエチレンオキシド、反応性ラクトン等といった試薬の反応によって、達成することができる。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、第1級ヒドロキシル末端基を導入するために、ラクトン、カプロラクトン等で処理される。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、第1級ヒドロキシル末端基を導入するために、エチレンオキシドで処理される。

【0064】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素と1つ以上のエポキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素とエチレンオキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素とプロピレンオキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素と1,2-ブテンオキシドおよび/または1,2-ヘキセンオキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素とシクロヘキセンオキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素とシクロペンテンオキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素と3-ビニルシクロヘキセンオキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素と3-エチルシクロヘキセンオキシドとのコポリマーを含む。

【0065】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素とエチレンオキシド、ならびにプロピレンオキシド、1,2-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、3-エチルシクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、スチレンオキシド、および高級オレフィンのエポキシドからなる群から選択される1つ以上のさらなるエポキシドとのターポリマーを含む。ある実施形態において、かかるターポリマーは、エチレンオキシドから誘導された大部分の繰り返し単位と、1つ以上のさらなるエポキシドから誘導されたより少ない量の繰り返し単位とを含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、約50%~約99.5%のエチレンオキシド

10

20

30

40

50

から誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、約60%を上回るエチレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、75%を上回るエチレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、80%を上回るエチレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、85%を上回るエチレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、90%を上回るエチレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、95%を上回るエチレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。

【0066】

実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素とプロピレンオキシド、ならびにエチレンオキシド、1,2-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、スチレンオキシド、高級オレフィンのエポキシドからなる群から選択される1つ以上のさらなるエポキシドとのコポリマーを含む。ある実施形態において、かかるターポリマーは、プロピレンオキシドから誘導された大部分の繰り返し単位と、1つ以上のさらなるエポキシドから誘導されたより少ない量の繰り返し単位とを含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、約50%～約99.5%のプロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、60%を上回るプロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、75%を上回るプロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、80%を上回るプロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、85%を上回るプロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、90%を上回るプロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。ある実施形態において、ターポリマーは、95%を上回るプロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位を含有する。

【0067】

ある実施形態において、上述のポリマー組成物において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、500g/mol～約250,000g/molの範囲の数平均分子量(M_n)を有する。

【0068】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約100,000g/mol未満の M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約70,000g/mol未満の M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約50,000g/mol未満の M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500g/mol～約40,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約25,000g/mol未満の M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500g/mol～約20,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500g/mol～約10,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500g/mol～約5,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約1,000g/mol～約5,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約5,000g/mol～約10,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500g/mol～約1,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約1,000g/mol～約3,000g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約5,000g/molの M_n を有する。ある実施

10

20

30

40

50

形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約4,000 g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約3,000 g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約2,500 g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約2,000 g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約1,500 g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約1,000 g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約750 g/molの M_n を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500 g/molの M_n を有する。

【0069】

ある実施形態において、使用される脂肪族ポリカーボネートポリオールは、狭い分子量分布を有することを特徴とする。これは、脂肪族ポリカーボネートポリマーの多分散指数(PDI)によって示され得る。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、3未満のPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、2未満のPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.8未満のPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.5未満のPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.4未満のPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、約1.0~1.2のPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、約1.0~1.1のPDIを有する。

【0070】

ある実施形態において、使用される脂肪族ポリカーボネートポリオールは、狭いPDIを有しない。これは、例えば、多分散鎖移動剤を使用して、エポキシド CO_2 共重合を開始する場合、または異なる分子量を持つ複数の脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物がブレンドされる場合であり得る。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、3を上回るPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、2を上回るPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.8を上回るPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.5を上回るPDIを有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.4を上回るPDIを有する。

【0071】

ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、高いパーセンテージのカーボネート結合と低い含有量のエーテル結合とを含有する実質的に交互のポリマーを含む。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが85%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが90%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが91%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが92%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが93%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが94%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが95%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが96%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが97%以上であるこ

10

20

30

40

50

とを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが98%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが99%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、組成物中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが99.5%以上であることを特徴とする。ある実施形態において、上記パーセンテージは、重合開始剤または連鎖移動剤中に存在するエーテル結合を除外し、エポキシドCO₂共重合の間に形成される結合のみに言及している。

【0072】

ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、エポキシドCO₂共重合から誘導されるポリマー鎖中、または任意の重合開始剤、連鎖移動剤、もしくはポリマー中に存在し得る末端基中のいずれにも、本質的にエーテル結合を含有しないことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、平均して、組成物中のポリマー鎖当たり1つより少ないエーテル結合を含有することを特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、本質的にエーテル結合を含有しないことを特徴とする。

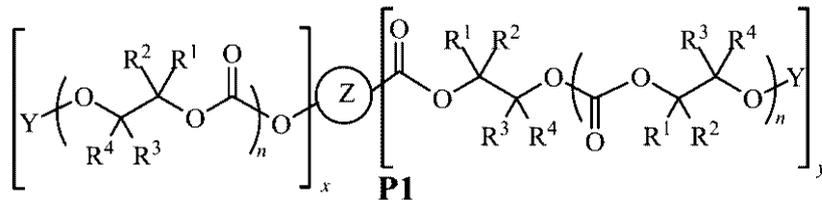
【0073】

脂肪族ポリカーボネートが、一置換エポキシド（例えば、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エポキシ化オレフィン、またはグリシドール誘導体等）から誘導されるある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートは、位置規則性であることを特徴とする。位置規則性は、ポリマー鎖内で頭尾配置に配向された隣接するモノマー単位のパーセンテージとして表すことができる。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、約80%よりも高い頭尾含有率を有する。ある実施形態において、頭尾含有率は約85%よりも高い。ある実施形態において、頭尾含有率は約90%よりも高い。ある実施形態において、頭尾含有率は、約91%を上回るか、約92%を上回るか、約93%を上回るか、約94%を上回るか、または約95%を上回る。ある実施形態において、ポリマーの頭尾含有率は、プロトンまたは炭素13NMRスペクトロスコピーによって判定されるものである。

【0074】

ある実施形態において、本発明の組成物は、構造P1：を有する脂肪族ポリカーボネートポリオールを含み、

【化3-1】



式中、

R¹、R²、R³、およびR⁴は、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、-H、フッ素、任意に置換されたC₁₋₃₀脂肪族基、および任意に置換されたC₁₋₄₀ヘテロ脂肪族基、および任意に置換されたアリール基からなる群から選択され、R¹、R²、R³、およびR⁴のうちのいずれかが2つ以上は、任意に介在する原子と一緒にあって、1つ以上のヘテロ原子を任意に含有する1つ以上の任意に置換された環を形成してもよく、

Yは、各発生時に独立して、-H、反応基（上記で定義される通り）、または本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される鎖延長部分またはイソシアネートのうちのいずれかに結合する部位であり、

nは、各発生時に独立して、約2～約50の整数であり、

10

20

30

40

【化3-2】

(Z)

は、結合または多価部分であり、

x および y は、各々独立して、0 ~ 6 の整数であり、x と y の和は、2 ~ 6 の間である。

【0075】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖内に埋め込まれた多価部分

【化3-3】

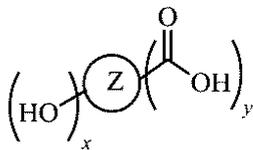
(Z)

は、エポキシド/CO₂共重合が起こり得る2つ以上の部位を有する多官能性連鎖移動剤から誘導される。ある実施形態において、そのような共重合は、公開PCT出願国際公開第/2010/028362号中に例示されるような多官能性連鎖移動剤の存在下で行われる。ある実施形態において、そのような共重合は、米国特許出願公開第2011/0245424号に例示されるように行われる。ある実施形態において、そのような共重合は、Green Chem. 2011, 13, 3469-3475に例示されるように行われる。

【0076】

ある実施形態において、多官能性連鎖移動剤は、式：

【化4-1】



を有し、式中、

【化4-2】

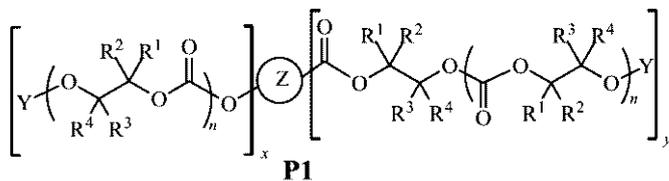
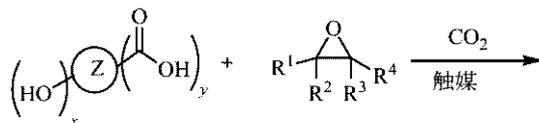
(Z)

x、および y の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0077】

ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、スキーム2に示されるそのような多官能性連鎖移動剤の存在下における1つ以上のエポキシドと二酸化炭素との共重合から誘導される。

【化5】



スキーム2

【0078】

10

20

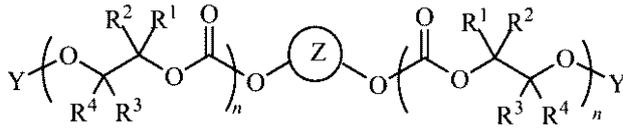
30

40

50

ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 2 :

【化 6 - 1】



P2

を有する鎖を含み、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、

【化 6 - 2】

(Z)

および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0079】

脂肪族ポリカーボネート鎖が構造 P 2 を有するある実施形態において、

【化 6 - 3】

(Z)

は、二価アルコールから誘導される。そのような場合、

【化 6 - 4】

(Z)

は、二価アルコールの炭素含有骨格を表し、

【化 6 - 5】

(Z)

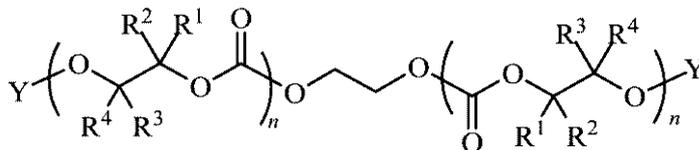
に隣接する 2 つの酸素原子はジオールの -OH 基から誘導される。例えば、多官能性連鎖移動剤がエチレングリコールの場合、

【化 6 - 5】

(Z)

は、 $-CH_2CH_2-$ であり、P 2 は次の構造を有するだろう

【化 7 - 1】



【0080】

ある実施形態において、

【化 7 - 2】

(Z)

が二価アルコールから誘導される場合、二価アルコールは、 C_{2-40} ジオールを含む。ある実施形態において、二価アルコールは、1, 2 - エタンジオール、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, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール、2 - ブチル - 2 - エチルプロパン - 1, 3 - ジオール、2 - メチル -

10

20

30

40

50

2, 4 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、2, 2, 4, 4 - テトラメチルシクロブタン - 1, 3 - ジオール、1, 3 - シクロペンタンジオール、1, 2 - シクロヘキサジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 2 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジエタノール、イソソルビド、グリセロールモノエステル、グリセロールモノエーテル、トリメチロールプロパンモノエステル、トリメチロールプロパンモノエーテル、ペンタエリスリトールジエステル、ペンタエリスリトールジエーテル、およびそれらのうちのいずれかのアルコキシル化誘導体からなる群から選択される。

10

【0081】

【化7-3】

(Z)

が二価アルコールから誘導されるある実施形態において、二価アルコールは、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、220 ~ 約2000 g/molの数平均分子量を有するもの等の、より高次のポリ(エチレングリコール)、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、および234 ~ 約2000 g/molの数平均分子量を有するもの等の、より高次のポリ(プロピレングリコール)からなる群から選択される。

20

【0082】

【化7-4】

(Z)

が二価アルコールから誘導されるある実施形態において、二価アルコールは、二酸、ジオール、またはヒドロキシ酸からなる群から選択される化合物のアルコキシル化誘導体を含む。ある実施形態において、アルコキシル化誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化合物を含む。

30

【0083】

【化7-5】

(Z)

が二価アルコールから誘導されるある実施形態において、二価アルコールは高分子ジオールを含む。ある実施形態において、高分子ジオールは、ポリエーテル、ポリエステル、ヒドロキシ末端ポリオレフィン、ポリエーテル - コポリエステル、ポリエーテルポリカーボネート、ポリカーボネート - コポリエステル、ポリオキシメチレンポリマー、およびこれらのうちのいずれかのアルコキシル化類似体からなる群から選択される。ある実施形態において、高分子ジオールは、約2000 g/mol未満の平均分子量を有する。

40

【0084】

ある実施形態において、

【化7-6】

(Z)

は、2つより多くのヒドロキシ基を有する多価アルコールから誘導される。

【化7-7】

(Z)

が2つより多くのヒドロキシル基を有する多価アルコールから誘導されるある実施形態に

50

において、これらの2つより多くの官能性ポリオールは、2つのヒドロキシ基を持つポリオールを主に含有するポリオール混合物の成分である。ある実施形態において、これらの2つより多くの官能性ポリオールは、総ポリオール混合物の20重量パーセント未満である。ある実施形態において、これらの2つより多くの官能性ポリオールは、総ポリオール混合物の10%未満である。ある実施形態において、これらの2つより多くの官能性ポリオールは、総ポリオール混合物の5%未満である。ある実施形態において、これらの2つより多くの官能性ポリオールは、総ポリオール混合物の2%未満である。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、

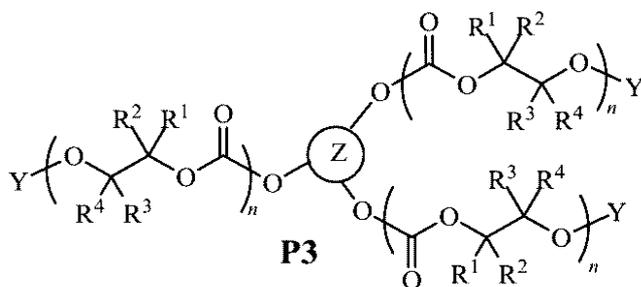
【化7-8】

(Z)

10

部分がトリオールから誘導される脂肪族ポリカーボネート鎖を含む。ある実施形態において、そのような脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造P3:

【化8-1】



20

を有し、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、

【化8-2】

(Z)

および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0085】

30

【化8-3】

(Z)

がトリオールから誘導されるある実施形態において、トリオールは、グリセロール、1,2,4-ブタントリオール、2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールヘキサン、1,2,4-シクロヘキサントリメタノール、ペンタエリスリトールモノエステル、ペンタエリスリトールモノエーテル、およびこれらのうちのいずれかのアルコキシ化類似体からなる群から選択される。ある実施形態において、かかるアルコキシ化誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化化合物を含む。

40

【0086】

ある実施形態において、

【化8-4】

(Z)

は、三官能性カルボン酸または三官能性ヒドロキシ酸のアルコキシ化誘導体から誘導される。ある実施形態において、アルコキシ化誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化化合物を含む。

【0087】

【化 8 - 5】

(Z)

が高分子トリオールから誘導されるある実施形態において、高分子トリオールは、ポリエーテル、ポリエステル、ヒドロキシ末端ポリオレフィン、ポリエーテル - コポリエステル、ポリエーテルポリカーボネート、ポリオキシメチレンポリマー、ポリカーボネート - コポリエステル、およびこれらのうちのいずれかのアルコキシル化類似体からなる群から選択される。ある実施形態において、アルコキシル化高分子トリオールは、エトキシ化またはプロポキシ化合物を含む。

【 0 0 8 8】

ある実施形態において、

【化 8 - 6】

(Z)

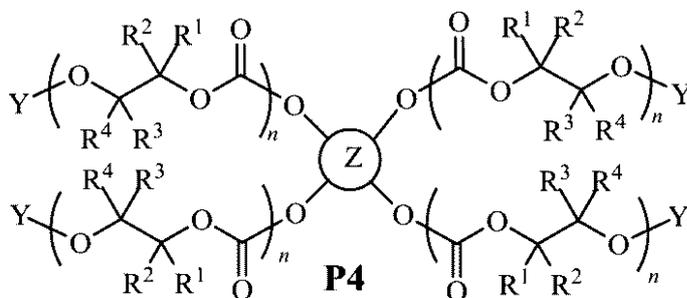
は、4つのヒドロキシ基を有する多価アルコールから誘導される。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化 8 - 7】

(Z)

部分がテトラオールから誘導される脂肪族ポリカーボネート鎖を含む。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 4 :

【化 9 - 1】



を有する鎖を含み、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、

【化 9 - 2】

(Z)

および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【 0 0 8 9】

ある実施形態において、

【化 9 - 3】

(Z)

は、4つより多くのヒドロキシ基を有する多価アルコールから誘導される。ある実施形態において、

【化 9 - 4】

(Z)

は、6つのヒドロキシ基を有する多価アルコールから誘導される。ある実施形態において、多価アルコールは、ジペンタエリスリトールまたはそのアルコキシル化類似体もしくは他の誘導體である。ある実施形態において、多価アルコールは、ソルビトールまたはその

10

20

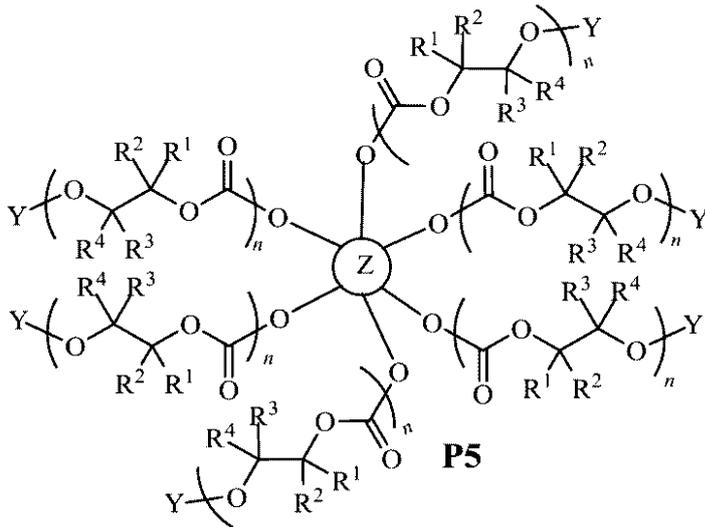
30

40

50

アルコキシル化類似体である。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 5 :

【化 1 0 - 1】



10

を有する鎖を含み、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、

【化 1 0 - 2】

20

(Z)

および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0090】

ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートは、より官能性の高い鎖（例えば、式 P 3 ~ P 5 の 1 つ以上のポリカーボネート）とともに二官能性の鎖（例えば、式 P 2 のポリカーボネート）の組み合わせを含む。

【0091】

ある実施形態において、

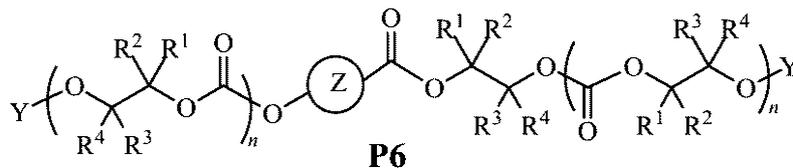
30

【化 1 0 - 3】

(Z)

はヒドロキシ酸から誘導される。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 6 :

【化 1 1 - 1】



40

を有する鎖を含み、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、

【化 1 1 - 2】

(Z)

および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通り

50

である。そのような場合、

【化 1 1 - 3】

(Z)

は、ヒドロキシ酸の炭素含有骨格を表し、

【化 1 1 - 4】

(Z)

に隣接するエステルおよびカーボネート結合は、ヒドロキシ酸の $-CO_2H$ 基およびヒドロキシ基から誘導される。例えば、

【化 1 1 - 5】

(Z)

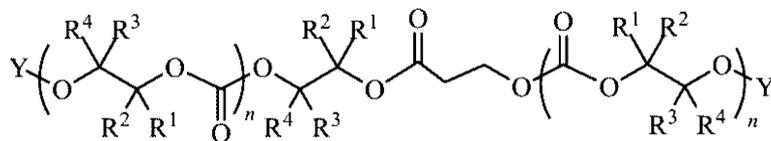
が 3 - ヒドロキシプロパン酸から誘導される場合、

【化 1 1 - 6】

(Z)

は $-CH_2CH_2-$ であり、P 6 は次の構造を有するだろう

【化 1 2 - 1】



【0 0 9 2】

ある実施形態において、

【化 1 2 - 2】

(Z)

は、任意に置換された C_{2-40} ヒドロキシ酸から誘導される。ある実施形態において、

【化 1 2 - 3】

(Z)

は、ポリエステルから誘導される。ある実施形態において、そのようなポリエステルは、約 2000 g/mol 未満の分子量を有する。

【0 0 9 3】

ある実施形態において、ヒドロキシ酸は、 α - ヒドロキシ酸である。ある実施形態において、ヒドロキシ酸は、グリコール酸、DL 乳酸、D 乳酸、L 乳酸、クエン酸、およびマンデル酸からなる群から選択される。

【0 0 9 4】

ある実施形態において、ヒドロキシ酸は、 β - ヒドロキシ酸である。ある実施形態において、ヒドロキシ酸は、3 - ヒドロキシプロピオン酸、DL - 3 - ヒドロキシ酪酸、D - 3 - ヒドロキシ酪酸、L - 3 - ヒドロキシ酪酸、DL - 3 - ヒドロキシ吉草酸、D - 3 - ヒドロキシ吉草酸、L - 3 - ヒドロキシ吉草酸、サリチル酸、およびサリチル酸の誘導體からなる群から選択される。

【0 0 9 5】

10

20

30

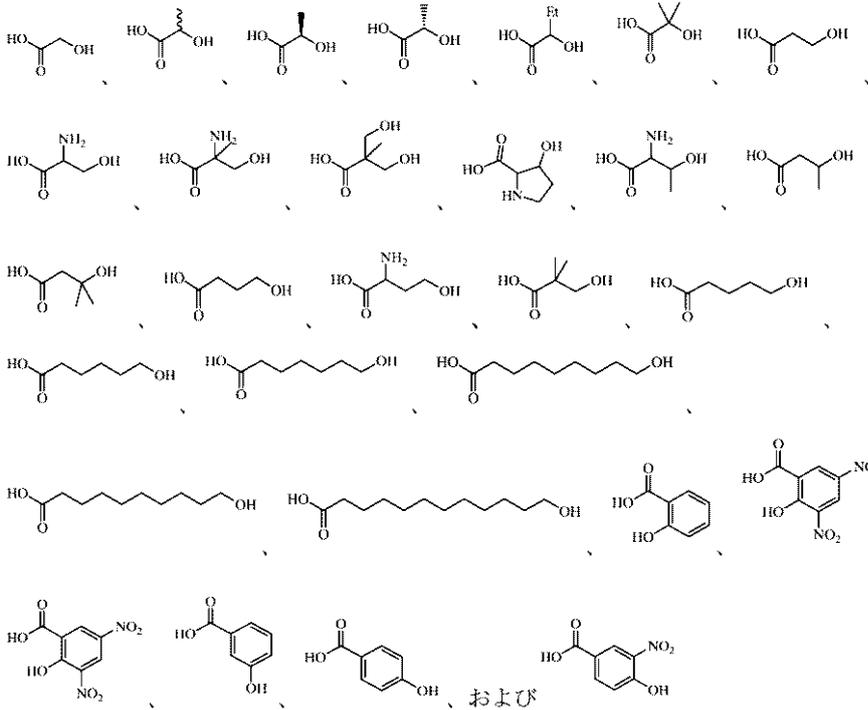
40

50

ある実施形態において、ヒドロキシ酸は、
- ヒドロキシ酸である。ある実施形態において、ヒドロキシ酸は、任意に置換された C₃ - C₂₀ 脂肪族 - ヒドロキシ酸およびオリゴマーエステルからなる群から選択される。

【0096】

ある実施形態において、ヒドロキシ酸は、
【化13-1】



10

20

からなる群から選択される。

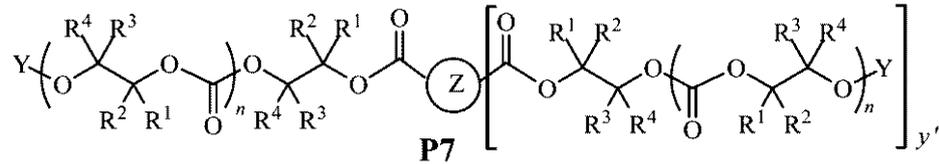
【0097】

ある実施形態において、
【化13-2】



は、ポリカルボン酸から誘導される。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 7 :

【化14-1】



30

を有する鎖を含み、式中、R¹、R²、R³、R⁴、Y、

【化14-2】



および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りであり、y' は、1 ~ 5 の整数である (1 および 5 を含む)。

【0098】

脂肪族ポリカーボネート鎖が構造 P 7 を有する実施形態において、
【化14-3】



40

50

は、ポリカルボン酸の炭素含有骨格（またはシュウ酸の場合には結合）を表し、
【化14-4】

(Z)

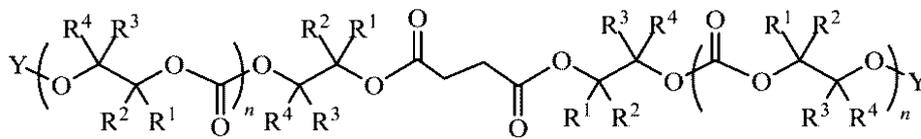
に隣接するエステル基は、ポリカルボン酸の $-CO_2H$ 基から誘導される。例えば、
【化14-5】

(Z)

がコハク酸 ($HO_2CCH_2CH_2CO_2H$) から誘導される場合、
【化14-6】

(Z)

は $-CH_2CH_2-$ であり、P7は次の構造を有するだろう：
【化15-1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである)。
20

【0099】

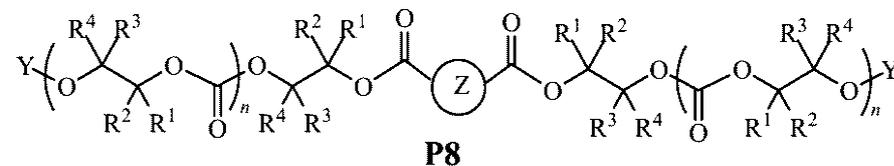
ある実施形態において、

【化15-2】

(Z)

は、ジカルボン酸から誘導される。ある実施形態において、本発明のポリマー組成物中の脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造P8：

【化16-1】



を有する鎖を含む。

【0100】

ある実施形態において、

【化16-2】

(Z)

は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、および、アゼライン酸からなる群から選択される。
40

【0101】

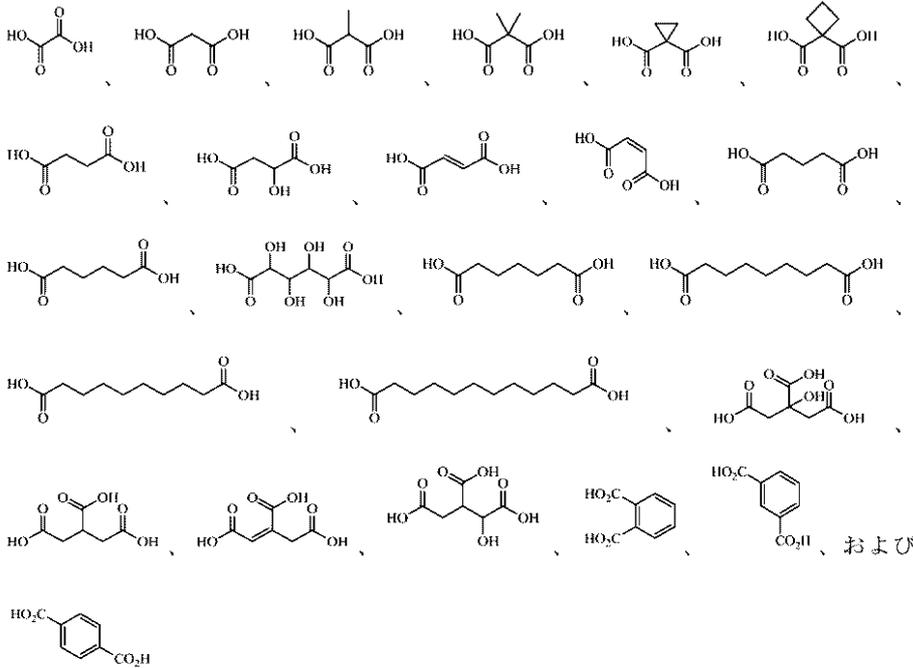
ある実施形態において、

【化16-3】

(Z)

は、

【化 17 - 1】



10

からなる群から選択される二酸から誘導される。

20

【 0 1 0 2】

ある実施形態において、

【化 17 - 2】

(Z)

は、リン含有分子から誘導される。ある実施形態において、

【化 17 - 3】

(Z)

は、式 - P (O) (O R) _k - を有し、式中、各 R は独立して、任意に置換された C 1 - 2 0 脂肪族基または任意に置換されたアリール基であり、 k は、 0、 1、 または 2 である。

30

【 0 1 0 3】

例えば、

【化 17 - 4】

(Z)

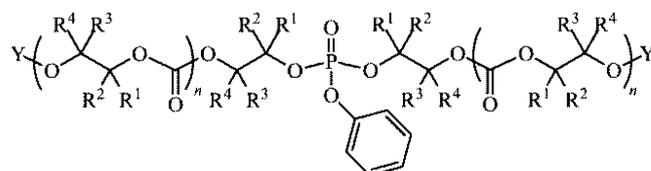
が Ph O - P (O) (O H) ₂ から誘導される場合、

【化 17 - 5】

(Z)

は - P (O) (O P h) - であり、 P 7 は次の構造：

【化 18 - 1】



を有するだろう (式中、 R ¹、 R ²、 R ³、 R ⁴、 Y、 および n の各々は、 上に定義され

50

、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである)。

【0104】

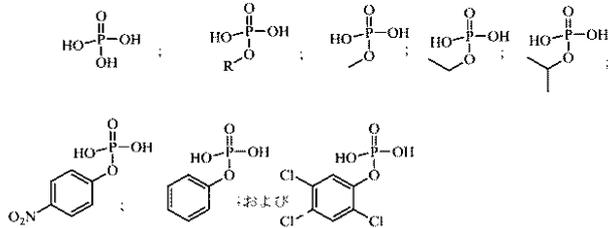
ある実施形態において、

【化18-2】

(Z)

は、

【化19-1】



10

からなる群から選択されるリン含有分子から誘導される。

【0105】

ある実施形態において、

【化19-2】

(Z)

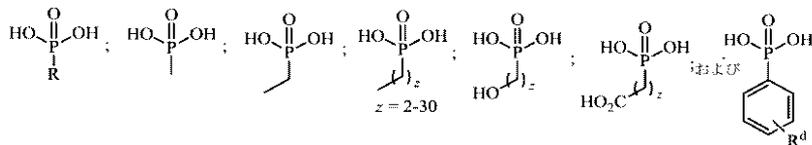
は、式 - P(O)(R) - を有し、式中、Rは、任意に置換された C₁ - 20 脂肪族基または任意に置換されたアリール基であり、kは、0、1、または2である。ある実施形態において、

【化19-3】

(Z)

は、

【化20-1】



30

からなる群から選択されるリン含有分子から誘導され、式中、RおよびR^dの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0106】

ある実施形態において、

【化20-2】

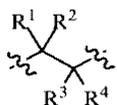
(Z)

は、式 - PR - を有し、式中、Rは、任意に置換された C₁ - 20 脂肪族基または任意に置換されたアリール基である。

【0107】

ある実施形態において、本明細書における構造の各

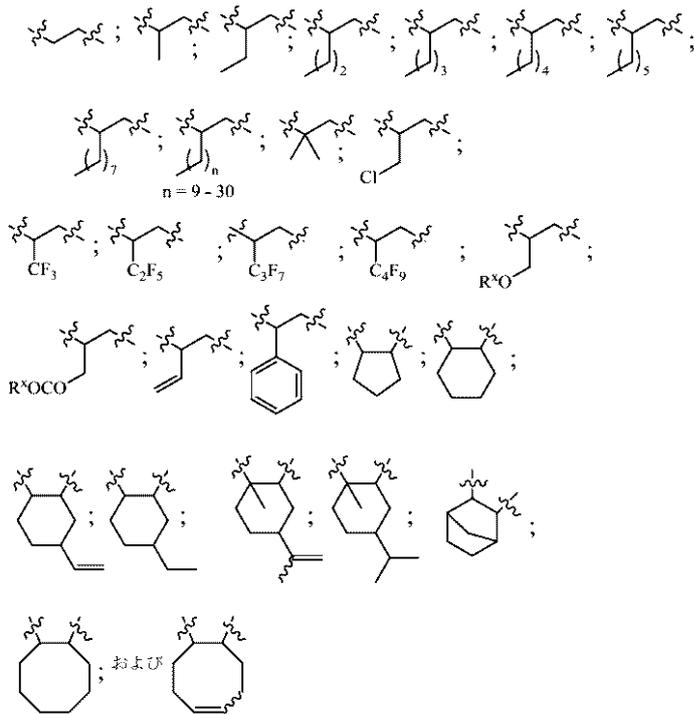
【化21】



50

は、独立して、

【化22】



10

20

からなる群から選択され、式中、各 R^x は独立して、C₂ - 20 脂肪族、C₂ - 20 ヘテロ脂肪族、3 ~ 14 員の炭素環式、6 ~ 10 員のアリール、5 ~ 10 員のヘテロアリール、および 3 ~ 12 員の複素環からなる群から選択される任意に置換された部分である。

【0108】

ある実施形態において、本明細書における構造の各

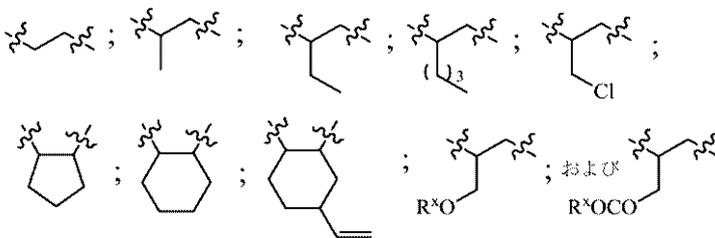
【化23】



30

は、独立して、

【化24】



40

からなる群から選択され、式中、R^x は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

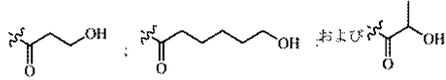
【0109】

ある実施形態において、本明細書における構造の - Y 部分は、- H である。

【0110】

ある実施形態において、- Y は、- OH 基で末端処理された任意に置換された C₂ - 4 0. リンカーへのエステル結合を含む。ある実施形態において、- Y は、

【化25】

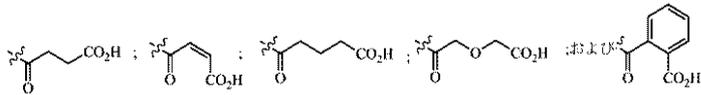


からなる群から選択される。

【0111】

ある実施形態において、-Yは、-CO₂H基で末端処理された任意に置換されたC₂-₄リンカーへのエステル結合を含む。ある実施形態において、-Yは、

【化26】

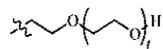


からなる群から選択される。

【0112】

ある実施形態において、本明細書における構造の-Y部分は、ヒドロキシ末端ポリマーを含む。ある実施形態において、-Yは、ヒドロキシ末端ポリエーテルを含む。ある実施形態において、-Yは、

【化27】

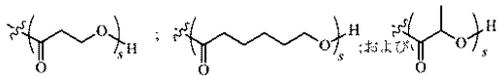


を含み、式中、tは、1~20の整数である。

【0113】

ある実施形態において、-Yは、ヒドロキシ末端ポリエステルを含む。ある実施形態において、-Yは、

【化28】

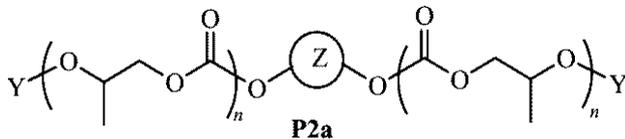


からなる群から選択され、sは、2~20の整数である。

【0114】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化29-1】



【化29-2】

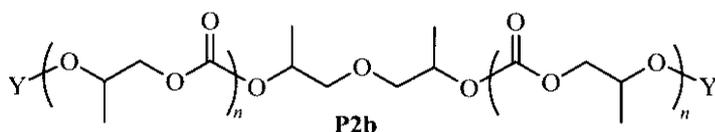


を含み、式中、-Y、およびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0115】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化30】



10

20

30

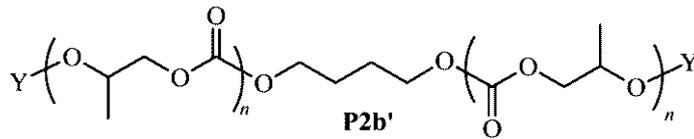
40

50

を含み、式中、- Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0116】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、
【化31】

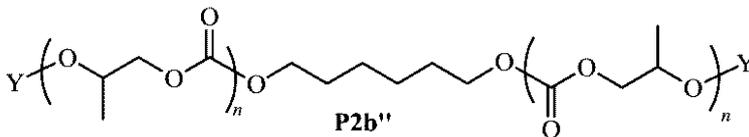


10

を含み、式中、- Y および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0117】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、
【化32】

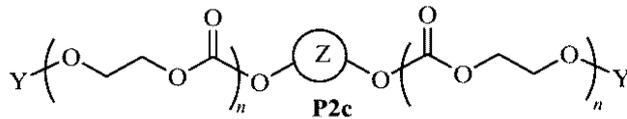


20

を含み、式中、- Y および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0118】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、
【化33-1】



【化33-2】

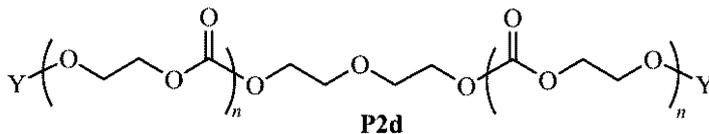
30

(Z)

を含み、式中、- Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0119】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、
【化34】



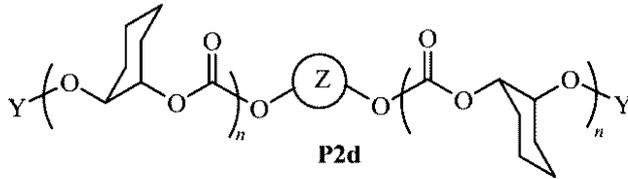
40

を含み、式中、- Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0120】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化35-1】



【化35-2】

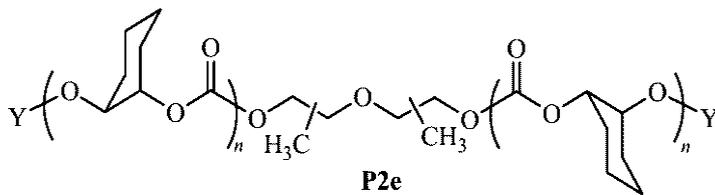
(Z)

を含み、式中、- Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0121】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化36】

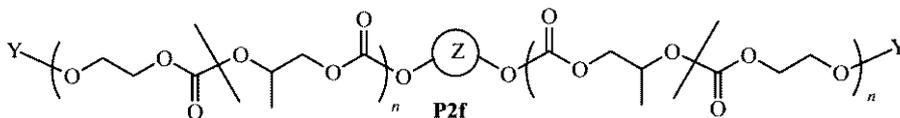


を含み、式中、- Y および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0122】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化37-1】



を含み、式中、

【化37-2】

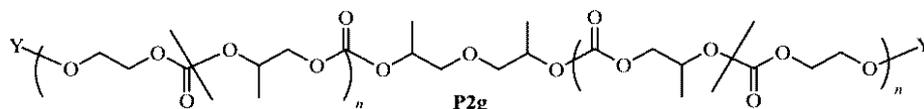
(Z)

- Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0123】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化38】



を含み、式中、- Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0124】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

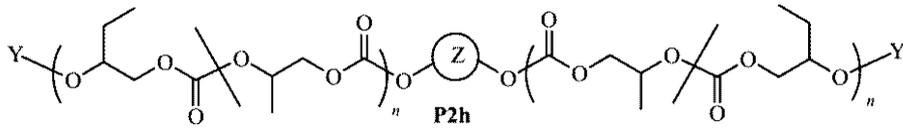
10

20

30

40

【化39-1】



を含み、式中、

【化39-2】



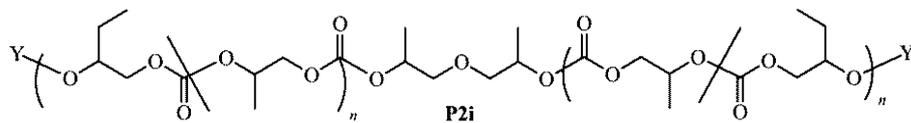
、 - Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

10

【0125】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化40】



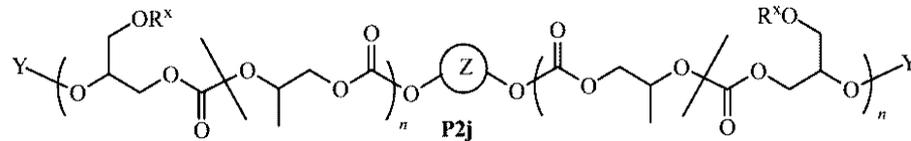
を含み、式中、 - Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

20

【0126】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化41-1】



を含み、式中、

【化41-2】



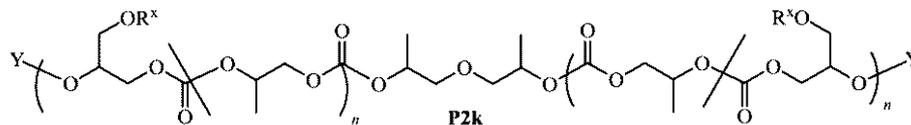
、 - Y、R^x、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

30

【0127】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化42】



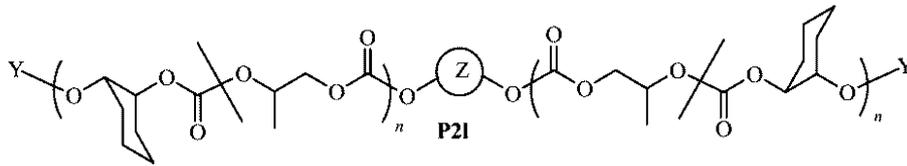
を含み、式中、 - Y、R^x、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

40

【0128】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化43-1】



を含み、式中、

【化43-2】

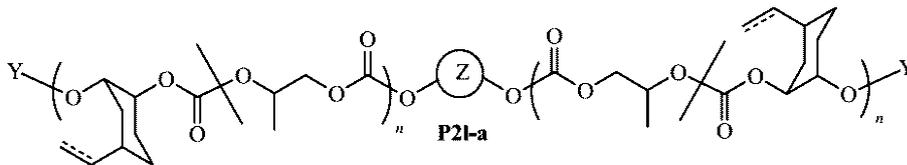


、 - Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0129】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化44-1】



を含み、式中、

【化44-2】



、 - Y、および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りであり、各

【化44-3】

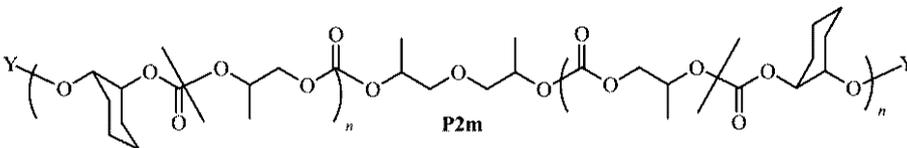
====

は、独立して、単結合または二重結合を表す。

【0130】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化45】

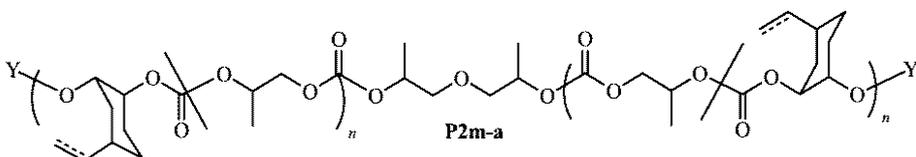


を含み、式中、 - Y および n の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0131】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化46-1】



を含み、式中、 - Y、

10

20

30

40

50

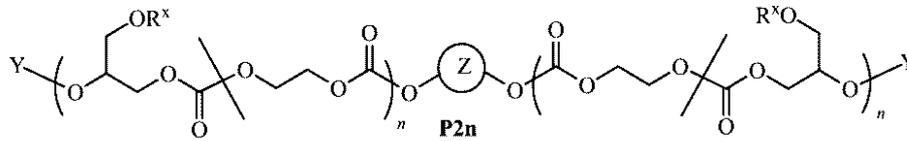
【化46-2】

、およびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0132】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化47-1】



10

を含み、式中、

【化47-2】

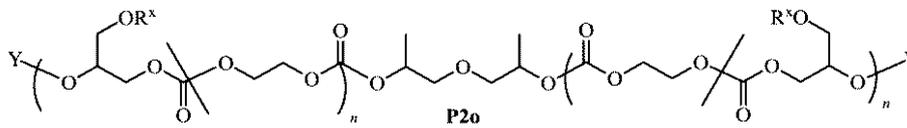
(Z)

、R^x、-Y、およびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0133】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化48】



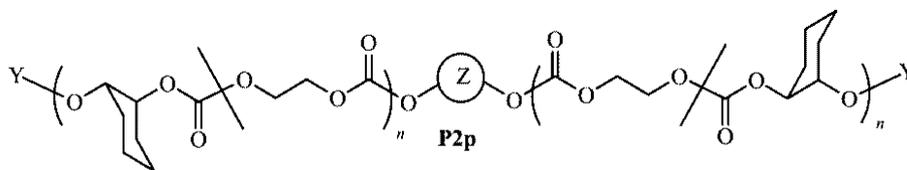
20

を含み、式中、-Y、R^x、およびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0134】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化49-1】



30

を含み、式中、

【化49-2】

(Z)

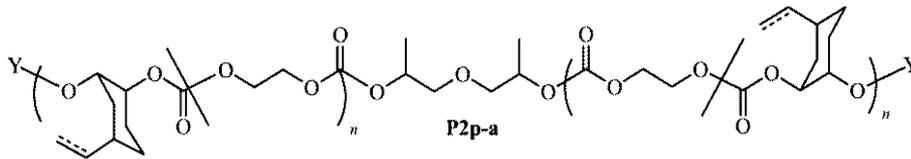
、-Yおよびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0135】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

40

【化50-1】



を含み、式中、- Y、

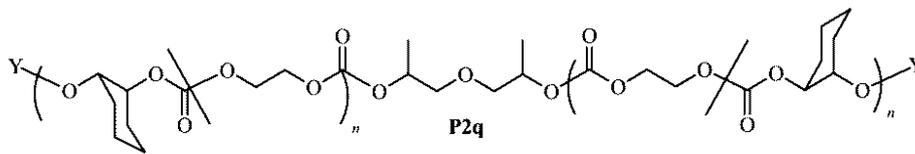
【化50-2】

、およびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。 10

【0136】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化51】

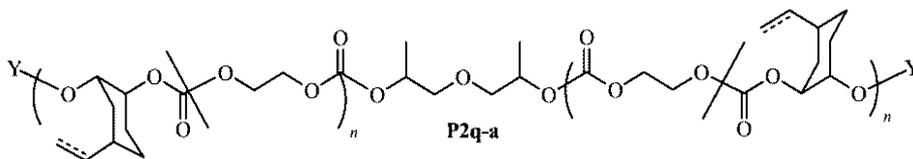


を含み、式中、- Yおよびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。 20

【0137】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化52-1】



を含み、式中、- Y、 30

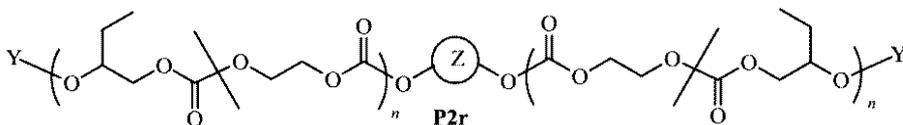
【化52-2】

、およびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0138】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化53-1】



を含み、式中、

【化53-2】

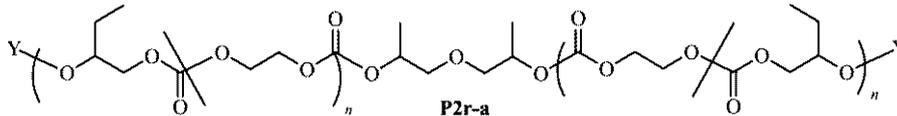
Ⓩ

、- Y、およびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0139】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化54-1】



を含み、式中、- Yおよびnの各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0140】

ある実施形態において、構造P2a、P2c、P2d、P2f、P2h、P2j、P2l、P2l-a、P2n、P2p、およびP2rのポリカーボネートにおいて、

10

【化54-2】

②
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、1,3プロパンジオール；1,4ブタンジオール、ヘキシレングリコール、1,6ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、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、およびこれらのうちのいずれかのアルコキシル化誘導体からなる群から選択される。

【0141】

ある実施形態において、構造P2a、P2c、P2d、P2f、P2h、P2j、P2l、P2l-a、P2n、P2p、およびP2rのポリカーボネートにおいて、- Yは-

20

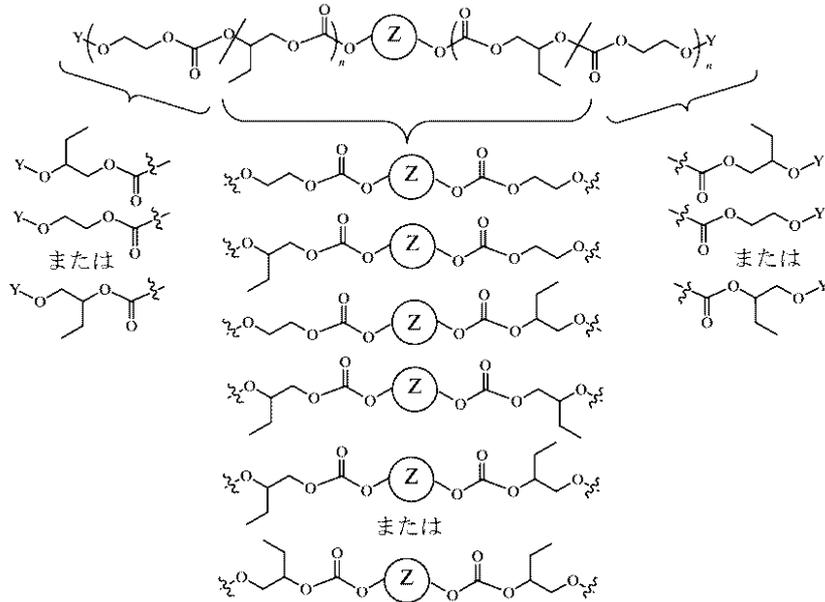
【0142】

上に示した構造P2f~P2r-aによって表されるもの等の、2つ以上のエポキシドから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートの場合、描かれた構造は、明示的に示されていない位置異性体 (positional isomer または regio isomer) の混合物を表し得ることを理解されたい。例えば、ポリカーボネート鎖のいずれかの末端基に隣接するポリマー繰り返し単位は、コポリマーを含む2つのエポキシドのうちのいずれか一方から誘導することができる。よって、ポリマーは、末端基に結合した特定の繰り返し単位とともに描かれ得るが、末端の繰り返し単位は、2つのエポキシドのうちのいずれか一方から誘導される場合があり、所与のポリマー組成物は、あらゆる可能性の混合物を様々な比率で含む場合がある。これらの末端基の比率は、重合に使用される異なるエポキシドの比率、使用される触媒の構造、使用される反応条件 (すなわち、温度、圧力等) を含むいくつかの要因によって、ならびに反応成分を添加するタイミングによって影響を受け得る。同様に、上の図は、置換されたエポキシドから誘導される繰り返し単位について定義された位置化学を示し得るが、ポリマー組成物は、場合によっては、位置異性体の混合物を含有する。所与の重合の位置選択性は、使用される触媒の構造、および用いられる反応条件を含む多くの要因による影響を受け得る。分かり易く言えば、このことは、上述の構造P2rによって表される組成物が、下の図に示すようないくつかの化合物の混合物を含有し得ることを意味する。この図は、ポリマーP2rの異性体を図で示したものであり、鎖の図の下構造は、連鎖移動剤および主なポリマー鎖の各側の末端基に隣接するモノマー単位について考えられる各位置異性体 (regio isomer および positional isomer) を示す。ポリマーの各末端基は独立して、左側または右側に示される基から選択され得、一方、連鎖移動剤およびその2つの隣接するモノマー単位を含むポリマーの中心部は独立して、示される基から選択され得る。ある実施形態において、ポリマー組成物は、これらのあらゆる可能な組み合わせの混合物を含む。他の実施形態において、ポリマー組成物は、これらのうちの1つ以上に富んでいる。

30

40

【化55】



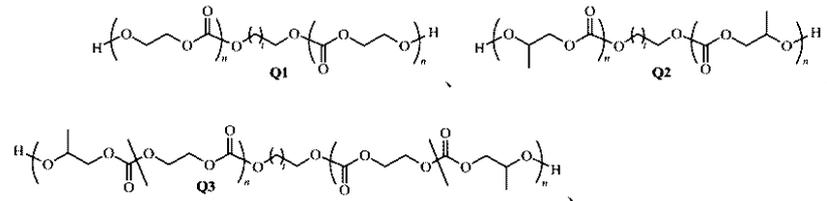
10

【0143】

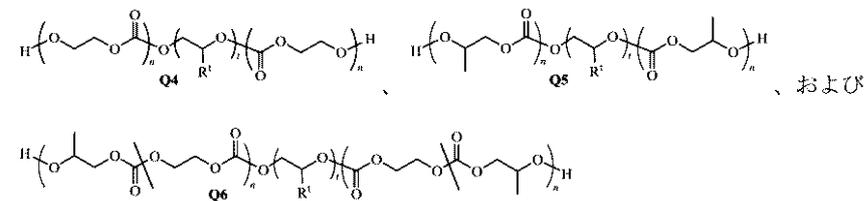
ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6、およびこれらのうちのいずれか2つ以上の混合物からなる群から選択される。

20

【化56-1】



【化56-2】



30

式中、 t は、1 ~ 12 の整数であり (1 および 12 を含む)、ならびに R^t は独立して、各発生時に -H、または -CH₃ である。

【0144】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、

約 500 g/mol ~ 約 3,000 g/mol の平均分子量 (average molecular weight number)、約 1.25 未満の多分散指数、少なくとも 85% のカーボネート結合、および少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q1 のポリ (エチレンカーボネート)、

40

約 500 g/mol の平均分子量数、約 1.25 未満の多分散指数、少なくとも 85% のカーボネート結合、および少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q1 のポリ (エチレンカーボネート)、

約 1,000 g/mol の平均分子量数、約 1.25 未満の多分散指数、少なくとも 85% のカーボネート結合、および少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q1 のポリ (エチレンカーボネート)、

約 2,000 g/mol の平均分子量数、約 1.25 未満の多分散指数、少なくとも 8

50

5%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q1のポリ(エチレンカーボネート)、

約3,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q1のポリ(エチレンカーボネート)、

約500 g/mol~約3,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q2のポリ(プロピレンカーボネート)、

約500 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q2のポリ(プロピレンカーボネート)、

10

約1,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q2のポリ(プロピレンカーボネート)、

約2,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q2のポリ(プロピレンカーボネート)、

約3,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q2のポリ(プロピレンカーボネート)、

20

約500 g/mol~約3,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q3のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約500 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q3のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約1,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q3のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約2,000 g/mol(例えば、nが平均で約10~約11である)の平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q3のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

30

約3,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q3のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約500 g/mol~約3,000 g/mol(例えば、各nが約4~約16である)の平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q4のポリ(エチレンカーボネート)

40

約500 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q4のポリ(エチレンカーボネート)、

約1,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q4のポリ(エチレンカーボネート)、

約2,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q4のポリ(エチレンカーボネート)、

約3,000 g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも8

50

5%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q4のポリ(エチレンカーボネート)、

約500g/mol~約3,000g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q5のポリ(プロピレンカーボネート)、

約500g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q5のポリ(プロピレンカーボネート)、

約1,000g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q5のポリ(プロピレンカーボネート)、

約2,000g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q5のポリ(プロピレンカーボネート)、

約3,000g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q5のポリ(プロピレンカーボネート)、

約500g/mol~約3,000g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q6のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約500g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q6のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約1,000g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q6のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約2,000g/mol(例えば、nが平均で約10~約11である)の平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも90%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q6のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、

約3,000g/molの平均分子量数、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート結合、および少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q6のポリ(エチレン-コ-プロピレンカーボネート)、および

これらのうちのいずれか2つ以上の混合物からなる群から選択される。

【0145】

ある実施形態において、埋め込まれた連鎖移動剤

【化56-3】

①
は、高分子ジオールまたは高級多価アルコールから誘導される部分である。ある実施形態において、かかる重合アルコールは、ポリエーテルまたはポリエステルポリオールである。ある実施形態において、

【化56-4】

②
は、エチレングリコールもしくはプロピレングリコール繰り返し単位(-OCH₂CH₂O-、もしくは-OCH₂CH(CH₃)O-)またはこれらの組み合わせを含むポリエーテルポリオールである。ある実施形態において、

【化56-5】

③
は、ジオールおよび二酸の反応生成物、または1つ以上のラク톤の開環重合から誘導される物質を含むポリエステルポリオールである。

10

20

30

40

50

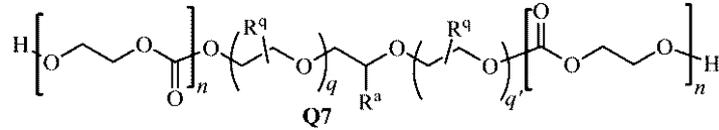
【 0 1 4 6 】

【 化 5 6 - 6 】

②

が、ポリエーテルジオールを含むある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、構造 Q 7 :

【 化 5 7 】



10

を有し、式中、

R^q は、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、- H、または - C H₃ であり、

R^a は、- H、または - C H₃ であり、

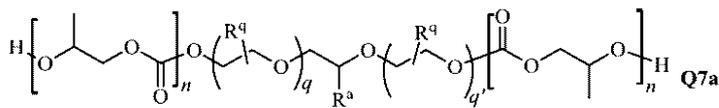
q および q' は独立して、約 0 ~ 約 4 0 の整数であり、

ならびに n は、上に、ならびに本明細書の実施例および実施形態において定義される通りである。

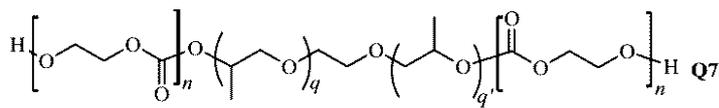
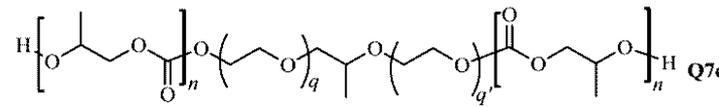
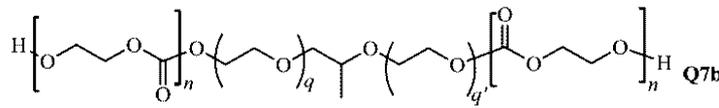
【 0 1 4 7 】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、

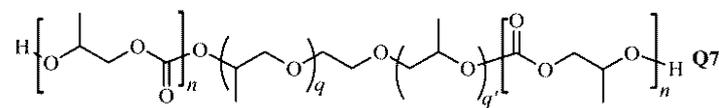
【 化 5 8 - 1 】



20



30



脂肪族ポリカーボネートポリオールが、構造 Q 7 に一致する化合物を含む、ある実施形態において、部分

【 化 5 8 - 2 】

②

は、典型的にポリウレタン組成物の配合物に使用されるもの等の市販のポリエーテルポリオールから誘導される。

40

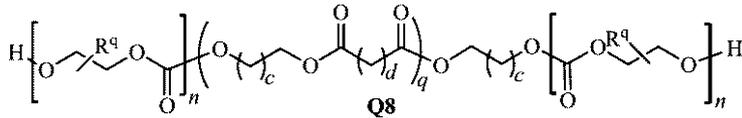
【 0 1 4 8 】

【 化 5 8 - 3 】

②

が、ポリエステルジオールを含むある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、構造 Q 8 :

【化59】



を有し、式中、

cは、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、0～6の整数であり、

dは、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、1～11の整数であり、

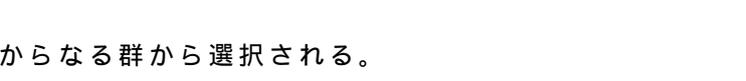
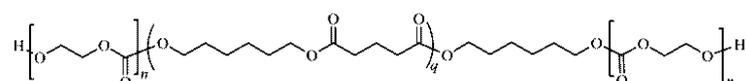
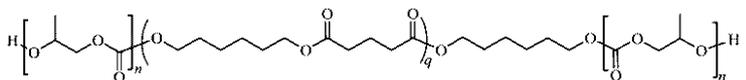
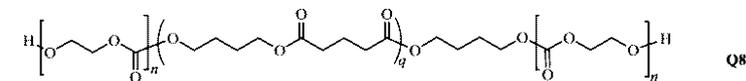
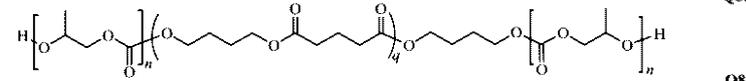
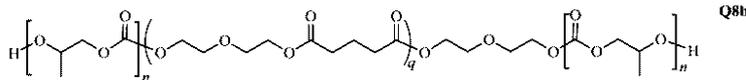
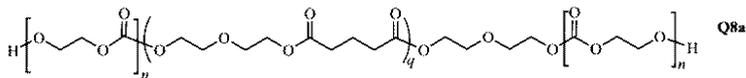
R^q、n、およびqの各々は、上に定義され、本明細書の実施例および実施形態に記載される通りである。

10

【0149】

ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、

【化60-1】



20

からなる群から選択される。

30

【0150】

脂肪族ポリカーボネートポリオールが、構造Q8に一致する化合物を含む、ある実施形態において、部分

【化60-2】

(Z)

は、典型的にポリウレタン組成物の配合物に使用されるもの等の市販のポリエステルポリオールから誘導される。

【0151】

II. イソシアネート試薬

40

上述のように、本発明の組成物は、イソシアネート試薬との反応から誘導された高次のポリマーを含む。これらのイソシアネート試薬の目的は、鎖延長および/または架橋を介して、より高い分子量の構造を形成するように、脂肪族ポリカーボネートポリオール上で反応性末端基と反応することである。

【0152】

ポリウレタン合成の分野は、かなり進歩していて、非常に多くのイソシアネートおよび関連するポリウレタン前駆体が、当分野で知られている。本明細書のこの章では、本発明のある実施形態における使用に好適なイソシアネートを説明するが、ポリウレタン配合物の当業者は、本発明の範囲内のさらなる組成物を配合するために、本開示の教示を伴って代替のイソシアネートを使用できることが、ポリウレタン配合物の当業者の能力の範囲内

50

であることが、理解されるべきである。好適なイソシアネート化合物および関連する方法の説明は、参照することにより、その各々のすべてが本明細書に組み込まれる、Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes Ionescu, Mihail 2005 (ISBN 978-1-84735-035-0)、および H. Ulrich, "Urethane Polymers," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1997 を参照されたい。

【0153】

ある実施形態において、イソシアネート試薬は、1分子当たり2つ以上のイソシアネート基を含む。ある実施形態において、イソシアネート試薬は、ジイソシアネートである。他の実施形態において、イソシアネート試薬は、典型的に主にジイソシアネートの混合の少数成分である、トリイソシアネート、テトライソシアネート、イソシアネートポリマー、またはオリゴマー等の高次のポリイソシアネートである。ある実施形態において、イソシアネート試薬は、脂肪族ポリイソシアネートまたは脂肪族ポリイソシアネートの誘導体もしくはオリゴマーである。他の実施形態において、イソシアネートは、芳香族ポリイソシアネートまたは芳香族ポリイソシアネートの誘導体もしくはオリゴマーである。ある実施形態において、組成物は、上記のタイプのイソシアネートのうちのいずれか2つ以上の混合物を含み得る。

10

【0154】

ある実施形態において、ポリウレタン接着剤の生成に使用可能なイソシアネート試薬は、脂肪族、脂環式、および芳香族ジイソシアネート化合物である。

20

【0155】

好適な脂肪族および脂環式イソシアネート化合物としては、例えば、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,9-ノナメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、水素化キシレンジイソシアネート、およびヘキサメチレンジイソシアネートピウレットが挙げられる。

30

【0156】

芳香族イソシアネート化合物としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,3'-メチレンジトリレン-4,4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート-トリメチロールプロパン付加物、トリフェニルメタントリイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、およびトリイソシアネートフェニルチオフォスフェートが挙げられる。

40

【0157】

ある実施形態において、用いられるイソシアネート化合物は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチルヘキサメチレンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートのうちの1つ以上を含む。ある実施形態において、用いられるイソシアネート化合物は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。上述のジイソシアネート化合物は、単独で、またはそれらの2つ以上の混合物で用いられてもよい。

【0158】

ある実施形態において、イソシアネート試薬は、1,6-ヘキサメチルアミンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-メチレン-ピ

50

ス(シクロヘキシルイソシアネート)($H_{1,2}$ MDI)、2,4-トルエンジイソシアネート(TDI)、2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H6-XDI)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、イソシアナトメチル-1,8-イクタン(ictane)ジイソシアネート(TIN)、トリフェニルメタン-4,4',4''トリイソシアネート、トリス(p-イソシアナトメチル)チオ硫酸塩、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、リジンジイソシアネート、HDIアロファネート(allophonate)三量体、HDIウレトジオン、およびHDI三量体これらのうちのいずれか2つ以上の混合物からなる群から選択される。

10

【0159】

ある実施形態において、イソシアネート試薬は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートからなる群から選択される。ある実施形態において、イソシアネート試薬は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。ある実施形態において、イソシアネート試薬は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートである。ある実施形態において、イソシアネート試薬は、イソホロンジイソシアネートである。

20

【0160】

本発明のある実施形態に好適なイソシアネートは、さまざまな商品名で市販されている。好適な市販のイソシアネートの例は、Desmodur(登録商標)(Bayer Material Science)、Tolonate(登録商標)(Perstorp)、Takenate(登録商標)(Takeda)、Vestanat(登録商標)(Evonik)、Desmotherm(登録商標)(Bayer Material Science)、Bayhydur(登録商標)(Bayer Material Science)、Mondur(Bayer Material Science)、Suprasec(Huntsman Inc.)、Lupranate(登録商標)(BASF)、Trixene(Baxenden)、Hartben(登録商標)(Benasedo)、Ucopol(登録商標)(Sapici)、およびBasonat(登録商標)(BASF)の商品名で販売されている材料が挙げられる。これらの商品名の各々は、種々のグレードおよび配合物で入手可能な種々のイソシアネート材料を包含する。特定の用途のためのポリウレタン組成物を生成するための試薬として好適な市販のイソシアネート材料の選択は、上述の供給業者から供給される製品データシートで提供される情報とともに本特許出願の教示および開示を使用して、ポリウレタンコーティング技術の当業者が行うことができる。

30

【0161】

本発明のある実施形態に好適なさらなるイソシアネートは、Lupranate(登録商標)(BASF)という商品名で販売されている。ある実施形態において、イソシアネートは、表1に示される材料からなる群から、および典型的に、1.95~2.1官能性イソシアネートであるこの一覧のサブセットから選択される。

40

【0162】

【表 1】

生成物	説明	% NCO	名目官能価
ルゾラネート M	4,4' MDI	33.5	2
ルゾラネート VS	4,4' MDI	33.5	2
ルゾラネート MI	2,4' および 4,4' MDI ブレンド	33.5	2
ルゾラネート LP30	液体ビュア 4,4' MDI	33.1	2
ルゾラネート 227	モノメリック/変性 MDI ブレンド	32.1	2
カルボジイミド変性 MDI			
ルゾラネート 5143	カルボジイミド変性 4,4' MDI	29.2	2.2
ルゾラネート MM103	カルボジイミド変性 4,4' MDI	29.5	2.2
ルゾラネート 219	カルボジイミド変性 4,4' MDI	29.2	2.2
ルゾラネート 81	カルボジイミド変性 MDI	29.5	2.2
ルゾラネート 218	カルボジイミド変性 MDI	29.5	2.2
ポリメリック MDI (PMDD)			
ルゾラネート M10	低官能価ポリメリック	31.7	2.2
ルゾラネート R2500U	ポリメリック MDI 変型	31.5	2.7
ルゾラネート M20S	中間官能価ポリメリック	31.5	2.7
ルゾラネート M20FB	中間官能価ポリメリック	31.5	2.7
ルゾラネート M70L	高官能価ポリメリック	31	3
ルゾラネート M200	高官能価ポリメリック	30	3.1
ポリメリック MDI ブレンドおよび誘導体			
ルゾラネート 241	低官能価ポリメリック	32.6	2.3
ルゾラネート 230	低粘度ポリメリック	32.5	2.3
ルゾラネート 245	低粘度ポリメリック	32.3	2.3
ルゾラネート TF2115	中間官能価ポリメリック	32.3	2.4
ルゾラネート 78	中間官能価ポリメリック	32	2.3
ルゾラネート 234	低官能価ポリメリック	32	2.4
ルゾラネート 273	低粘度ポリメリック	32	2.5
ルゾラネート 266	低粘度ポリメリック	32	2.5
ルゾラネート 261	低粘度ポリメリック	32	2.5
ルゾラネート 255	低粘度ポリメリック	31.9	2.5
ルゾラネート 268	低粘度ポリメリック	30.6	2.4
選択 MDI プレポリマー			
ルゾラネート 5010	より高い官能価のプレポリマー	28.6	2.3
ルゾラネート 223	ビュア MDI の低粘度誘導体	27.5	2.2
ルゾラネート 5040	中間官能価、低粘度	26.3	2.1
ルゾラネート 5110	ポリメリック MDI プレポリマー	25.4	2.3
ルゾラネート MP102	4,4' MDI プレポリマー	23	2
ルゾラネート 5090	特別な 4,4' MDI プレポリマー	23	2.1
ルゾラネート 5050	中間官能価、中間 NCO プレポリマー	21.5	2.1
ルゾラネート 5030	特別な MDI プレポリマー	18.9	NA
ルゾラネート 5080	2,4'-MDI 強化プレポリマー	15.9	2
ルゾラネート 5060	低官能価、より高い MW プレポリマー	15.5	2
ルゾラネート 279	低官能価、特別なプレポリマー	14	2
ルゾラネート 5070	特別な MDI プレポリマー	13	2
ルゾラネート 5020	低官能価、低 NCO	9.5	2
トルエンジイソシアネート (TDI)			
ルゾラネート T80-	80/20 :2,4/2,6 TDI	48.3	2
ルゾラネート T80	高酸性 TDI	48.3	2
ルゾラネート 8020	80/20:TDI/ポリメリック MDI	44.6	2.1

10

20

30

【 0 1 6 3 】

本発明のある実施形態に好適な他のイソシアネートは、Desmodur（登録商標）という商品名で販売されており、Bayer Material Science から入手可能である。ある実施形態において、イソシアネートは、表 2 に示される材料からなる群から、および典型的に、1.95 ~ 2.1 官能性イソシアネートであるこの一覧のサブセットから選択される。

【 0 1 6 4 】

40

【表 2 - 1】

商品名	説明
Desmodur (登録商標) 2460 M	高い 2,4'-異性体含有量のモノメリックジフェニルメタンジイソシアネート
Desmodur (登録商標) 44 M	モノメリックジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI)
Desmodur (登録商標) 44 MC	Desmodur44 MC Flakes は、モノメリックジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)である。
Desmodur (登録商標) BL 1100/1	TDI に基づくブロック化芳香族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) BL 1265 MPA/X	TDI に基づくブロック化芳香族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) BL 3175 SN	HDI に基づくブロック化、脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) BL 3272 MPA	HDI に基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) BL 3370 MPA	HDI に基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) BL 3475 BA/SN	HDI/IPDI に基づく脂肪族架橋焼付けウレタン樹脂
Desmodur (登録商標) BL 3575/1 MPA/SN	HDI に基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) BL 4265 SN	IPDI に基づくブロック化、脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) BL 5375	H 12 MDI に基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) CD-L	Desmodur CD-L は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートに基づいて変性されたイソシアネートである。
Desmodur (登録商標) CD-S	Desmodur CD-S は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートに基づいて変性されたイソシアネートである。
Desmodur (登録商標) D XP 2725	親水性を変性されたポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) DA-L	ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく親水性の脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) DN	低揮発性の脂肪族ポリイソシアネート

10

20

30

【表 2 - 2】

Desmodur (登録商標) E 1160	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 1361 BA	トルイレンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 1361 MPA/X	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 14	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 15	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	10
Desmodur (登録商標) E 1660	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E 1750 PR	トルエンジイソシアネートに基づくポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 20100	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づく変性ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E 21	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)に基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E 2190 X	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)に基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	20
Desmodur (登録商標) E 22	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E 2200/76	Desmodur E 2200/76 は、異性体を持つ(MDI)に基づくプレポリマーである。	
Desmodur (登録商標) E 23	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)に基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E 29	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づくポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E 305	Desmodur E 305 は、主として、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく鎖状脂肪族 NCO プレポリマーである。	30
Desmodur (登録商標) E 3265 MPA/SN	ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)に基づく脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 3370	ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー	

【表 2 - 3】

Desmodur (登録商標) E XP 2605	トルエンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートに基づくポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E XP 2605	トルエンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートに基づくポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E XP 2715	2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)およびヘキサンジオールに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	10
Desmodur (登録商標) E XP 2723	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)に基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E XP 2726	2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)に基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E XP 2727	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) E XP 2762	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)に基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。	20
Desmodur (登録商標) H	モノメリック脂肪族ジイソシアネート	
Desmodur (登録商標) HL	トルイレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく芳香族脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) I	モノメリック脂環式ジイソシアネート。	
Desmodur (登録商標) IL 1351	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) IL 1451	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) IL BA	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	30
Desmodur (登録商標) IL EA	トルイレンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート樹脂	
Desmodur (登録商標) L 1470	トルエンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) L 67 BA	トルレンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur(登録商標)L 67 MPA/X	トルレンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	

【表 2 - 4】

Desmodur (登録商標) L 75	トルレンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) LD	ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)に基づく低官能価イソシアネート	
Desmodur (登録商標) LS 2424	高い 2,4'-異性体含有量のモノメリックジフェニルメタンジイソシアネート	
Desmodur (登録商標) MT	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づくポリイソシアネートプレポリマー	10
Desmodur (登録商標) N 100	脂肪族ポリイソシアネート(HDI ビウレット)	
Desmodur (登録商標) N 3200	脂肪族ポリイソシアネート(低粘度 HDI ビウレット)	
Desmodur (登録商標) N 3300	脂肪族ポリイソシアネート(HDI 三量体)	
Desmodur (登録商標) N 3368 BA/SN	脂肪族ポリイソシアネート(HDI 三量体)	
Desmodur (登録商標) N 3368 SN	脂肪族ポリイソシアネート(HDI 三量体)	
Desmodur (登録商標) N 3386 BA/SN	脂肪族ポリイソシアネート(HDI 三量体)	20
Desmodur (登録商標) N 3390 BA	脂肪族ポリイソシアネート(HDI 三量体)	
Desmodur (登録商標) N 3390 BA/SN	脂肪族ポリイソシアネート(HDI 三量体)	
Desmodur (登録商標) N 3400	脂肪族ポリイソシアネート(HDI ウレトジオン)	
Desmodur (登録商標) N 3600	脂肪族ポリイソシアネート(低粘度 HDI 三量体)	
Desmodur (登録商標) N 3790 BA	脂肪族ポリイソシアネート(高官能性 HDI 三量体)	
Desmodur (登録商標) N 3800	脂肪族ポリイソシアネート(軟化 HDI 三量体)	30
Desmodur (登録商標) N 3900	ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく低粘度、脂肪族ポリイソシアネート樹脂	
Desmodur (登録商標) N 50 BA/MPA	脂肪族ポリイソシアネート(HDI ビウレット)	
Desmodur (登録商標) N 75 BA	脂肪族ポリイソシアネート(HDI ビウレット)	
Desmodur (登録商標) N 75 MPA	脂肪族ポリイソシアネート(HDI ビウレット)	

【表 2 - 5】

Desmodur (登録商標) N 75 MPA/X	脂肪族ポリイソシアネート(HDI ビウレット)	
Desmodur (登録商標) NZ 1	脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) PC-N	Desmodur PC-N は、変性ジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)である。	
Desmodur (登録商標) PF	Desmodur PF は、変性ジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)である。	
Desmodur (登録商標) PL 340, 60% BA/SN	IPDI に基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート	10
Desmodur (登録商標) PL 350	HDI に基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) RC	酢酸エチル中のトルエンジイソシアネート(TDI)のポリイソシアヌレート溶液。	
Desmodur (登録商標) RE	酢酸エチル中のトリフェニルメタン-4,4,4'-トリエイソシアネートの溶液	
Desmodur (登録商標) RFE	酢酸エチル中のトリス(p-イソシアナートフェニル)チオフォスフェートの溶液	
Desmodur (登録商標) RN	酢酸エチル中の脂肪族および芳香族 NCO 基をもつポリイソシアヌレート溶液。	20
Desmodur (登録商標) T 100	純正 2,4'-トルエンジイソシアネート(TDI)	
Desmodur (登録商標) T 65 N	比率 67:33 の 2,4-および 2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)	
Desmodur (登録商標) T 80	比率 80:20 の 2,4-および 2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)	
Desmodur (登録商標) T 80 P	加水分解性塩素の上昇する含有量を伴う比率 80:20 の 2,4-および 2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)	
Desmodur (登録商標) VH 20 N	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づくポリイソシアネート	30
Desmodur (登録商標) VK	Desmodur VK 製品は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)と異性体およびより高い官能性との混合物である。	
Desmodur (登録商標) VKP 79	Desmodur VKP 79 は、異性体および同族体で変性されたジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)である。	

【表 2 - 6】

Desmodur (登録商標) VKS 10	Desmodur VKS 10 は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)と異性体およびより高い官能性との混合物である。	
Desmodur (登録商標) VKS 20	Desmodur VKS 20 は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)と異性体およびより高い官能性との混合物である。	
Desmodur (登録商標) VKS 20 F	Desmodur VKS 20 F は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)と異性体およびより高い官能性との混合物である。	10
Desmodur (登録商標) VKS 70	Desmodur VKS 70 は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)と異性体および同族体との混合物である。	
Desmodur (登録商標) VL	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) VP LS 2078/2	IPDIに基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) VP LS 2086	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) VP LS 2257	HDIに基づくブロック化脂肪族ポリイソシアネート	20
Desmodur (登録商標) VP LS 2371	イソホロンジイソシアネートに基づく脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー。	
Desmodur (登録商標) VP LS 2397	Desmodur VP LS 2397 は、ポリプロピレンエーテルグリコールおよびジフェニルメタンジイソシアネートに基づく線状プレポリマーである。	
Desmodur (登録商標) W	モノメリック脂環式ジイソシアネート	
Desmodur (登録商標) W/1	モノメリック脂環式ジイソシアネート	
Desmodur (登録商標) XP 2404	Desmodur XP 2404 は、モノメリックポリイソシアネートの混合物である	30
Desmodur (登録商標) XP 2406	イソホロンジイソシアネートに基づく脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) XP 2489	脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur (登録商標) XP 2505	Desmodur XP 2505 は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)に基づくエーテル基を含有するプレポリマーである	

【表 2 - 7】

Desmodur (登録商標) XP 2551	ジフェニルメタンジイソシアネートに基づく芳香族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) XP 2565	イソホロンジイソシアネートに基づく低粘度、脂肪族ポリイソシアネート樹脂。
Desmodur (登録商標) XP 2580	ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) XP 2599	エーテル基を含有し、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート(HDI)に基づく脂肪族プレポリマー
Desmodur (登録商標) XP 2617	Desmodur XP 2617は、主として、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく線状NCOプレポリマーである。
Desmodur (登録商標) XP 2665	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)に基づく芳香族ポリイソシアネートプレポリマー。
Desmodur (登録商標) XP 2675	脂肪族ポリイソシアネート(より高い官能性の HDI 三量体)
Desmodur (登録商標) XP 2679	脂肪族ポリイソシアネート(HDI アロファネート三量体)
Desmodur (登録商標) XP 2714	ヘキサメチレンジイソシアネートに基づくシラン官能性脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur (登録商標) XP 2730	低粘度、脂肪族ポリイソシアネート(HDI ウレトジオン)
Desmodur (登録商標) XP 2731	脂肪族ポリイソシアネート(HDI アロファネート三量体)
Desmodur (登録商標) XP 2742	SiO ₂ -ナノ粒子を含有する変性脂肪族ポリイソシアネート(HDI-三量体)

10

20

【 0 1 6 5 】

本発明のある実施形態に好適なさらなるイソシアネートは、Tolonate (登録商標) (Perstorp) という商品名で販売されている。ある実施形態において、イソシアネートは、表 3 に示される材料からなる群から、および典型的に、1.95 ~ 2.1 官能性イソシアネートであるこの一覧のサブセットから選択される。

30

【 0 1 6 6 】

【表 3 - 1】

Tolonate (商標) D2	芳香族溶媒中 75%固体で供給されるブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) HDB	粘性溶媒を含まない脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) HDB-LV	溶媒を含まない低粘度脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) HDB	メトキシ酢酸プロピル中 75%固体で供給される脂肪族ポリイソシアネート

40

【表 3 - 2】

75 B	ト
Tolonate (商標) HDB 75 BX	75%固体で供給される脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) HDT	中粘度、溶媒を含まない脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) HDI-LV	は、溶媒を含まない低粘度脂肪族ポリイソシアネートである
Tolonate (商標) HDI-LV2	溶媒を含まない、非常に低粘度の脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) HDT 90	90%固体で供給される、HDI-三量体(イソシアヌレート)に基づく脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) HDT 90 B	90%固体で供給される、HDI-三量体(イソシアヌレート)に基づく脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) IDT 70 B	70%固体で供給される、HDI-三量体(イソシアヌレート)に基づく脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) IDT 70 S	70%固体で供給される、HDI-三量体(イソシアヌレート)に基づく脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate (商標) X FD 90 B	90%固体で供給される、HDI-三量体に基づく、高官能性、速乾脂肪族ポリイソシアネート

10

20

【 0 1 6 7 】

本発明のある実施形態に好適な他のイソシアネートは、Mondur (登録商標) という商品名で販売されており、Bayer Material Science から入手可能である。ある実施形態において、イソシアネートは、表 4 に示される材料からなる群から、および典型的に、1.95 ~ 2.1 官能性イソシアネートであるこの一覧のサブセットから選択される。

【 0 1 6 8 】

【表 4 - 1】

商品名	説明
MONDUR 445	TDI/MDI ブレンドポリイソシアネート、トルエンジイソシアネートとポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートとのブレンド、NCO 重量 44.5 ~ 45.2%
MONDUR 448	変性ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)プレポリマー、NCO 重量 27.7%、25°C で粘度 140 mPa·s、152 当量、官能価 2.2
MONDUR 489	変性ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO 重量 31.5%、25°C で粘度 700 mPa·s、133 当量、官能価 3.0

30

【表 4 - 2】

MONDUR 501	変性モノメリックジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、イソシアネート末端ポリエステルプレポリマー、NCO 重量 19.0%、25°C で粘度 1.100 mPa・s、221 当量、官能価 2	
MONDUR 541	ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、複合木材製品のためのバインダーおよび接着剤配合における原材料としてのもの、NCO 重量 31.5%、25°C で粘度 200 mPa・s	
MONDUR 582	ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、複合木材製品のためのバインダーおよび接着剤配合における原材料としてのもの、NCO 重量 31.0%、25°C で粘度 200 mPa・s	10
MONDUR 541-Light	ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO 重量 32.0%、25°C で粘度 70 mPa・s、131 当量、官能価 2.5	
MONDUR 841	変性ポリメリック MDI プレポリマー、NCO 重量 30.5%、酸性重量 0.02%、アミン当量 132、25°C で粘度 mPa・s350、25°C で比重 1.24、引火点(PMCC) 華氏 200 度超	
MONDUR 1437	変性ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、イソシアネート末端ポリエーテルプレポリマー、NCO 重量 10.0%、25°C で粘度 2.500 mPa・s、420 当量、官能価 2	
MONDUR 1453	変性ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、ポリプロピレンエーテルグリコール(PPG)に基づくイソシアネート末端ポリエーテルプレポリマー、NCO 重量 16.5%、25°C で粘度 600 mPa・s、254 当量、官能価 2	20
MONDUR 1515	変性ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)プレポリマー、特に家電産業において、硬質ポリウレタンフォームの生成で使用される、NCO 重量 30.5%、25°C で粘度 350 mPa・s	
MONDUR 1522	変性モノメリック 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、NCO 重量 29.5%、25°C で粘度 50 mPa・s、143 当量、官能価 2.2	
MONDUR MA-2300	変性モノメリック MDI、アロファネート変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、NCO 重量 23.0%、25°C で粘度 450 mPa・s、183 当量、官能価 2.0	30
MONDUR MA 2600	変性モノメリック MDI、アロファネート変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、NCO 重量 26.0%、25°C で粘度 100 mPa・s、162 当量、官能価 2.0	
MONDUR MA 2601	芳香族ジイソシアネートブレンド、2,4'-異性体を含むポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)とブレンドされたアロファネート変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、NCO 重量 29.0%、25°C で粘度 60 mPa・s、145 当量、官能価 2.2	

【表 4 - 3】

MONDUR MA 2603	MDI プレポリマー、アロファネート変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)とブレンドされたイソシアネート末端(MDI)プレポリマー、NCO 重量 16.0%、25°C で粘度 1.050 mPa・s、263 当量、官能性 2.0	
MONDUR MA-2902	変性モノメリック MDI、アロファネート-変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、NCO 重量 29.0%、25°C で粘度 40 mPa・s、145 当量、官能価 2.0	
MONDUR MA-2903	変性モノメリック MDI、イソシアネート末端(MDI)プレポリマー、NCO 重量 19.0%、25°C で粘度 400 mPa・s、221 当量、官能価 2.0	10
MONDUR MA-2904	アロファネート変性 MDI ポリエーテルプレポリマー、NCO 重量 12.0%、25°C で粘度 1.800 mPa・s、350 当量、2.0 の官能価	
MONDUR MB	高純度二官能性イソシアネート、ジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート、ポリウレタンエラストマー、接着剤、コーティング、および中間ポリウレタン生成物の生成において使用される、外見は無色固体または液体、50°C±15.5 で比重 1.19、引火点(PMCC)202°C、粘度(溶融形態で)4.1 mPa・S、バルク密度 10 lb/gal(縮合される)または 9.93 lb/gal(溶解される)、凝固温度 39°C	
MONDUR MLQ	モノメリックジフェニルメタンジイソシアネート、フォーム、注型エラストマー、コーティング、および接着剤において使用される、外見は淡黄色の透明な液体、NCO33.4%重量、25°C で比重 1.19、引火点 196°C、DIN51758、凝固温度 11~15°C	20
MONDUR MQ	高純度二官能性イソシアネート、ジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート(MDI)、固体ポリウレタンエラストマー、接着剤、コーティングの生成において、および中間ポリウレタン生成物において使用される、外見は無色固体または液体、50°C で比重 1.19、引火点(PMCC)202°C、粘度 4.1 mPa・S、バルク密度 10 lb/gal(縮合される)または 9.93 lb/gal(溶解)、凝固温度 39°C	
MONDUR MR	ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO 重量 31.5%、25°C で粘度 200 mPa・s、133 当量、官能価 2.8	
MONDUR MR LIGHT	ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO 重量 31.5%、25°C で粘度 200 mPa・s、133 当量、官能価 2.8	30
MONDUR MR-5	ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO 重量 32.5%、25°C で粘度 50 mPa・s、129 当量、官能価 2.4	
MONDUR MRS	2,4リッチポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO 重量 31.5%、25°C で粘度 200 mPa・s、133 当量、官能価 2.6	
MONDUR MRS 2	2,4リッチポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO 重量 33.0%、25°C で粘度 25 mPa・s、127 当量、官能価 2.2	

【表 4 - 4】

MONDUR MRS-4	2,4リッチポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO重量 32.5%、25°C で粘度 40 mPa·s、129 当量、官能価 2.4
MONDUR MRS-5	2,4リッチポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)、NCO重量 32.3%、25°C で粘度 55 mPa·s、130 当量、官能価 2.4
MONDUR PC	変性 4,4'ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)、NCO重量 25.8%、25°C で粘度 145 mPa·s、163 当量、官能価 2.1
MONDUR PF	変性 4,4'ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI)プレポリマー、NCO重量 22.9%、25°C で粘度 650 mPa·s、183 当量、官能価 2
MONDUR TD-65	モノメリックトルエンジイソシアネート(TDI)、2,4 および 2,6TDI の 65/35 混合物、NCO重量 48%、25°C で粘度 3 mPa·s、87.5 当量、官能価 2
MONDUR TD-80 GRADE A	モノメリックトルエンジイソシアネート(TDI)、2,4 および 2,6 異性体の 80/20 混合物、NCO重量 48%、25°C で粘度 5 mPa·s、87.5 当量、官能価 2
MONDUR TD-80 GRADE A/GRADE B	モノメリックトルエンジイソシアネート(TDI)、2,4 および 2,6 異性体の 80/20 混合物、NCO重量 48%、25°C で粘度 5 mPa·s、87.5 当量、官能価 2

10

【 0 1 6 9 】

ある実施形態において、上述のイソシアネート組成物のうちの 1 つ以上が、ポリウレタン接着剤製造の分野で既知である混合物に典型的な配合物で提供される。かかる混合物は、モル過剰の 1 つ以上のイソシアネートと、アルコール、アミン、チオール、カルボキシレート等といった反応性官能基を含む反応分子との反応によって形成されるプレポリマーを含み得る。これらの混合物は、溶媒、界面活性剤、安定剤、および当該技術分野で既知の他の添加剤を含んでもよい。

20

【 0 1 7 0 】

ある実施形態において、接着剤の組成物は、ブロック化イソシアネートを含んでよい。かかる混合物は、水の存在下であっても通常の条件下で反応しない。代わりに、加熱によって硬化が誘起される。

【 0 1 7 1 】

I I I . プレポリマー

別の態様において、本発明は、イソシアネート末端エポキシド C O₂ 誘導型ポリオールを含むプレポリマーを包含する。ある実施形態において、そのようなイソシアネート末端プレポリマーは、ポリイソシアネート化合物との反応によって形成されたウレタン結合を介して結合された複数のエポキシド - C O₂ 誘導型ポリオールセグメントを含む。

30

【 0 1 7 2 】

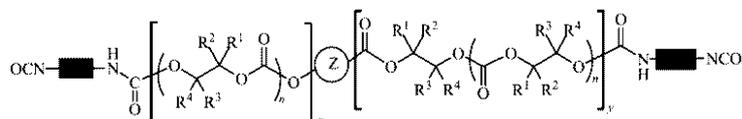
ある実施形態において、本発明のプレポリマーは、上記の脂肪族ポリカーボネートポリオールのうちの 1 つ以上と、化学量論的過剰の本明細書に記載されるジイソシアネートのうちのいずれか 1 つ以上との反応の結果である。これらのプレポリマーの重合程度（すなわち、プレポリマー鎖中に含有されるポリオールセグメントの平均数）は、相対量のイソシアネート、ならびに試薬添加の順序および反応条件を制御することによって操作することができる。

40

【 0 1 7 3 】

ある実施形態において、プレポリマーは、式：

【化 6 1 - 1】



に一致する化合物を含み、式中、黒色の長方形

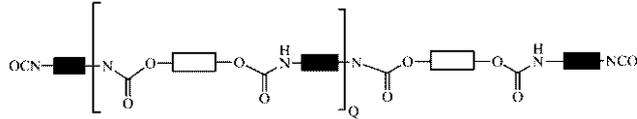
【化 6 1 - 2】

は、ジイソシアネートの炭素骨格を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n 、 x 、および y は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0174】

ある実施形態において、プレポリマーは、式：

【化 6 2 - 1】



10

に一致する化合物を含み、式中、 Q は、0 または 1 ~ 約 50 の整数であり、各白抜き長の長方形

【化 6 2 - 2】



は、各々が同じであっても異なってもよいポリオール部分を表し、

【化 6 2 - 3】

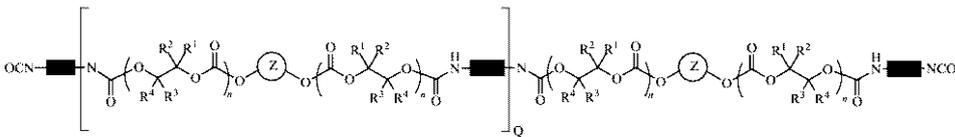
は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。これらの実施形態の一部において、ポリオール部分のうちいくつかは、本明細書に定義される脂肪族ポリカーボネートポリオールのうちの 1 つ以上から誘導されるが、他のポリオール部分は、本明細書に記載されるポリエーテルまたはポリエステルポリオール等の他のポリオールから誘導されてもよい。

20

【0175】

ある実施形態において、プレポリマーは、式：

【化 6 3 - 1】



30

に一致する鎖を含み、式中、

【化 6 3 - 2】



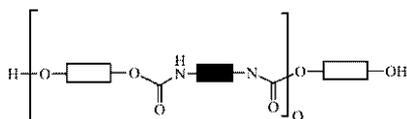
Q 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および n は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0176】

他の実施形態において、プレポリマーは、化学量論的過剰のポリオールを限られた量のイソシアネートと反応させることによって形成されてよい。そのような実施形態において、本発明のプレポリマーは、-OH 末端基を有し、ウレタン結合によって接続された 2 つ以上のポリオール単位を含有する。ある実施形態において、かかるプレポリマーは、構造：

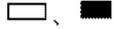
40

【化 6 4 - 1】



に一致し、式中、

【化 6 4 - 2】

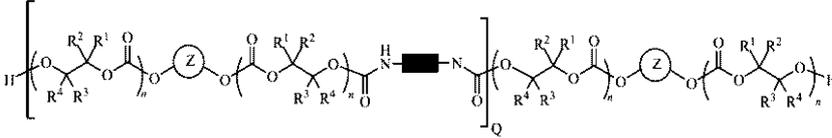


、および Q は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【 0 1 7 7】

ある実施形態において、かかるプレポリマーは、

【化 6 5 - 1】



10

に一致する構造を有し、式中、

【化 6 5 - 2】



、Q、R¹、R²、R³、R⁴、および n は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【 0 1 7 8】

20

IV. 他の共反応剤および添加剤

上述のように、一部の実施形態において、本発明の組成物は、上の章 I で説明される脂肪族ポリカーボネートポリオールのうちの一つ以上を含むことができる。本発明のかかる混合物の配合物に好適なさらなる脂肪族ポリカーボネートポリオールは、国際公開第 / 2 0 1 0 / 0 2 8 3 6 2 号で開示される。

【 0 1 7 9】

ある実施形態において、これらの混合物は、一つ以上のさらなるポリオールおよび / または一つ以上の添加剤と組み合わせて脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む。ある実施形態において、さらなるポリオールは、ポリエステルポリオール（アジピン酸および種々のジオールに基づく場合）、ポリエーテルポリオール、および / またはポリカプロラクトンポリオールからなる群から選択される。ある実施形態において、これらの混合物は、イソシアネートとの結合形成反応に参与するアミン、アルコール、チオール、またはカルボン酸といったさらなる反応性小分子を含む。ある実施形態において、添加剤は、溶媒、充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV 安定剤、または難燃剤からなる群から選択される。

30

【 0 1 8 0】

A. さらなるポリオール

ある実施形態において、本発明の混合物は、上述のように、ポリウレタン接着剤組成物に従来使用されているものといった一つ以上のさらなるポリオールと組み合わせて脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む。さらなるポリオールが存在する実施形態において、それらは、上の章 I において、ならびに本明細書の実施例および特定の実施形態で説明される一つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールで構成されているポリオール混合物の均衡を保ちながら、すべてのポリオール含有量の最大約 9 5 重量パーセントを成し得る。

40

【 0 1 8 1】

本発明の混合物が、一つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールと一つ以上のさらなるポリオールの混合物を含むか、あるいはそれから誘導される実施形態において、さらなるポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリスチレンポリオール、ポリエーテル - カーボネートポリオール、ポリエーテル - エステルカーボネート、ブタンジオールアジピン酸ポリオール、エチレングリコールアジピン酸ポリオール、ヘキサジオールアジピン酸ポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネー

50

トポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) ポリオール、EO / PO ポリエーテルポリオール、およびそれらのうちのいずれか2つ以上の混合物からなる群から選択される。ある実施形態において、本発明の混合物は、本明細書で説明される1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールと、Voranol (登録商標) (Dow)、SpecFlex (登録商標) (Dow)、Tercarol (登録商標) (Dow)、Caradol (登録商標) (Shell)、Hyperliter (登録商標)、Acclaim (登録商標) (Bayer Material Science)、Ultracele (登録商標) (Bayer Material Science)、Desmophen (登録商標) (Bayer Material Science)、Arcol (登録商標) (Bayer Material Science)、Stepanpol (登録商標) (Stepan)、Terate (登録商標) (Invista)、Terol (登録商標) (oxid)、Agrorol (登録商標) (BioBased Technologies)、BiOH (登録商標) (Cargil)、HB (登録商標) (Honey Bee)、Polycin (登録商標) (Vertellus)、Poly-BD (登録商標) (Cray Valley)、およびKrasol (登録商標) (Cray Valley) の商品名で市販されている材料からなる群から選択される1つ以上の他のポリオールとの混合物を含むか、あるいはそれから誘導される。

10

【0182】

ある実施形態において、本発明の混合物は、本明細書で説明されるように、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールと組み合わせてポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、および/またはポリカプロラクトンポリオールを含有する。ある実施形態において、かかるポリオールは、約500~約10,000 g/molのMnを有することを特徴とする。ある実施形態において、かかるポリオールは、約500~約5,000 g/molのMnを有する。ある実施形態において、かかるポリオールは、約1,500~約25,000 g/molのMnを有する。

20

【0183】

ある実施形態において、本発明の混合物は、本明細書で説明されるように、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールと組み合わせてポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、および/またはポリカプロラクトンポリオールを含有する。ある実施形態において、かかるポリオールは、それらが1.9~2.5の官能価を有することを特徴とする。ある実施形態において、かかるポリオールは、それらが1.95~2.2の官能価を有することを特徴とする。ある実施形態において、かかるポリオールは、2.5よりも大きい官能価を有し、そのような高い官能価のポリオールは、典型的に少数の全体ポリオール配合物を含む。存在し得るポリエステルポリオールは、既知の方法によって得ることができるものを含み、例えば、ポリエステルポリオールは、アジピン酸またはコハク酸 (またはそれらの対応する反応性誘導体もしくは無水物) と、ブタンジオール (BDO)、ヘキサジオール (HDO)、およびエチレングリコール (EG)、プロパンジオール (PDO) を含む様々なジオールとの反応に基づき得る。

30

【0184】

存在し得るポリエーテルポリオールには、例えば、ポリエーテルポリオールを、2~8個、好ましくは2個の反応性水素を含有する少なくとも1つの開始剤分子を伴う、触媒として水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム、またはナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、もしくはカリウムエチラート、もしくはカリウムイソプロピラート等のアルカリアルコラートといったアルカリ性水酸化物とのアニオン重合によって、あるいはアルキレンラジカル中に2~4個の炭素をもつ1つ以上のアルキレンオキシドから、触媒として五塩化アンチモン、三弗化ホウ素エーテラート等、または漂白土といったルイス酸とのカチオン重合によって生成することができる、既知の方法で得ることができるものらが挙げられる。1,3-プロピレンオキシド、1,2-および2,3-ブチレンオキシド、アミレンオキシド、スチレンオキシド、ならびに好ましくはエチレンオキシド、および1,2-プロピレンオキシド、およびこれらのオキシドの混合物等の、任意の好適なアルキレ

40

50

ンオキシドが使用され得る。ポリアルキレンポリエーテルポリオールは、テトラヒドロフランおよびアルキレンオキシド-テトラヒドロフラン混合物、エピクロロヒドリン等のエピハロヒドリン、ならびにスチレンオキシド等のアルキレンオキシドといった他の出発材料から調製され得る。ポリアルキレンポリエーテルポリオールは、それらの基は反応が緩慢なため、開始剤上へのプロピレンオキシドの添加から、第1級もしくは第2級いずれかのヒドロキシル基、好ましくは第2級ヒドロキシル基を有する。ポリエーテルポリオールに含まれるものは、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ブロックコポリマー、例えば、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレングリコール、ポリ-1,2-オキシブチレンとポリオキシエチレングリコール、ポリ-1,4-テトラメチレンとポリオキシエチレングリコールの組み合わせ、ならびに2つ以上のアルキレンオキシドのブレンドまたは逐次付加から調製されるコポリマーグリコールである。ポリアルキレンポリエーテルポリオールは、例えば、Interscience Publishers, Inc. (1951)によって発行されたWurtzによるEncyclopedia of Chemical Technology、7巻、257~262頁において、または米国特許第1,922,459号において開示されるプロセスといった任意の既知のプロセスによって調製され得る。好ましいポリエーテルは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-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、1,7-ヘプタンジオール、ヒドロキノ、レソルシノールグリセロール、グリセリン、1,1,1-トリメチロール-プロパン、1,1,1-トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、1,2,6-ヘキサントリオール、 α -メチルグルコシド、スクロース、およびソルビトール等の多価アルコールのアルキレンオキシド付加生成物を含む。用語「多価アルコール」の中に含まれるものはまた、一般にビスフェノールAとして知られている2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンといったフェノールから誘導される化合物である。アルキレンオキシドで縮合され得る好適な有機アミン開始剤には、アニリン、N-アルキルフェニレンジアミン、2,4'-、2,2'-、および4,4'-メチレンジアニン、2,6-または2,4-トルエンジアミン、隣接トルエンジアミン、*o*-クロロアニリン、*p*-アミノアニリン、1,5-ジアミノナフタレン、メチレンジアニン、アニリンおよびホルムアルデヒドの種々の縮合生成物、および異性体ジアミノトルエン等の芳香族アミン、ならびにモノ-、ジ-、およびトリアルカノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、メチルアミン、トリイソプロパノールアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノブタン、および1,4-ジアミノブタン等の脂肪族アミンが挙げられる。望ましいアミンには、モノエタノールアミン、隣接トルエンジアミン、エチレンジアミン、およびプロピレンジアミンが挙げられる。本発明での使用に対して意図される芳香族ポリエーテルポリオールのなお別のクラスは、米国特許第4,883,826号、同第4,939,182号、および同第5,120,815号で開示されるように、しばしば「マンニヒ」ポリオールと称されるフェノール/ホルムアルデヒド/アルカノールアミン樹脂のマンニヒ系ポリオール、アルキレンオキシド付加物である。さらなるポリオールが存在するある実施形態において、それらは、上の章Iにおいて、ならびに本明細書の実施例および特定の実施形態で説明される1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールで構成されているポリオール混合物の均衡を保ちながら、すべてのポリオール含有量の約5重量パーセント~約95重量パーセントを構成する。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の最大約75重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の最大約50重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の最大約40重量パーセント、最大約30重量パーセント、最大約25重量パーセント、最大約20重量パーセント、最大約15重量パーセント、または最大約10重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の少なくとも約5重量パーセントが、脂肪

10

20

30

40

50

族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の少なくとも約 10 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の少なくとも約 15 重量パーセント、少なくとも約 20 重量パーセント、少なくとも約 25 重量パーセント、少なくとも約 40 重量パーセント、または少なくとも約 50 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。

【0185】

ある実施形態において、存在する少数のポリオールは、脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 10 重量パーセント～約 50 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 10 重量パーセント～約 40 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 10 重量パーセント～約 30 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 5 重量パーセント～約 20 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 5 重量パーセント～約 15 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 5 重量パーセント～約 10 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。

【0186】

ある実施形態において、存在する多数のポリオールは、脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 50 重量パーセント～約 90 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 50 重量パーセント～約 70 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 80 重量パーセント～約 90 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。ある実施形態において、混合物の総ポリオール含有量の約 90 重量パーセント～約 95 重量パーセントが、脂肪族ポリカーボネートポリオールである。

【0187】

B. 鎖延長剤

ある実施形態において、本発明の混合物は、イソシアネートに反応する 1 つ以上の小分子を含む。ある実施形態において、本発明の混合物に含まれる反応性小分子は、アルコール、アミン、カルボン酸、チオール、およびそれらのうちのいずれか 2 つ以上の組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上の官能基を有する低分子有機分子を含む。

【0188】

ある実施形態において、本発明の混合物は、1 つ以上のアルコールを含む。ある実施形態において、混合物は、多価アルコールを含む。

【0189】

ある実施形態において、本発明の混合物に含まれる反応性小分子は、二価アルコールを含む。ある実施形態において、二価アルコールは、 C_{2-40} ジオールを含む。ポリオール化合物は、脂肪族および脂環式ポリオール化合物、例えば、エチレングリコール、1, 2 - エタンジオール、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, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3, 3 - ジメチロールヘプタン、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、および 1, 4 - ジヒドロキシエチルシクロヘキサン；ならびに脂肪族および芳香族ポリアミン化合物、例えば、エチレンジアミン、1, 2 - プロピレンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミンビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、ピペラジン、およびメタ

10

20

30

40

50

- またはパラ - キシレンジアミン ; 脂肪族、脂環式、および芳香族アミノアルコール化合物、例えば、2 - エタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - フェニルジプロパノールアミン ; ヒドロキシアルキルスルファミド、例えば、ヒドロキシエチルスルファミド、およびヒドロキシエチルアミノエチルスルファミド ; 尿素および水から選択される。上述の鎖延長化合物の中で、好ましくは、1, 4 - ブタンジオール、2 - エタノールアミン、および1, 2 - プロピレンジアミンが用いられる。ある実施形態において、鎖延長剤は、1, 4 - シクロヘキサンジエタノール、イソソルビド、グリセロールモノエステル、グリセロールモノエーテル、トリメチロールプロパンモノエステル、トリメチロールプロパンモノエーテル、ペンタエリスリトールジエステル、ペンタエリスリトールジエーテル、およびこれらのうちのいずれかのアルコキシル化誘導体からなる群から選択される。上述の鎖延長化合物は、単独で、またはそれらの2つ以上の混合物で使用されてもよい。

10

【0190】

ある実施形態において、本発明の混合物に含まれる反応性小分子は、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、220 ~ 約2000 g/molの数平均分子量を有するものらといった高次のポリ(エチレングリコール)、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ならびに、234 ~ 約2000 g/molの数平均分子量を有するものらといった高次のポリ(プロピレングリコール)からなる群から選択される二価アルコールを含む。

【0191】

ある実施形態において、本発明の混合物に含まれる反応性小分子は、二酸、ジオール、またはヒドロキシ酸からなる群から選択される化合物のアルコキシル化誘導体を含む。ある実施形態において、アルコキシル化誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化化合物を含む。

20

【0192】

ある実施形態において、本発明の混合物に含まれる反応性小分子は、ポリメリックジオールを含む。ある実施形態において、高分子ジオールは、ポリエーテル、ポリエステル、ヒドロキシ末端ポリオレフィン、ポリエーテル - コポリエステル、ポリエーテルポリカーボネート、ポリカーボネート - コポリエステル、およびこれらのうちのいずれかのアルコキシル化類似体からなる群から選択される。ある実施形態において、高分子ジオールは、約2000 g/mol未満の平均分子量を有する。

30

【0193】

ある実施形態において、反応性小分子は、一般式 $(HO)_x Q (COOH)_y$ (式中、Qは、1 ~ 12個の炭素原子を含有する直鎖または分岐鎖炭化水素ラジカルであり、ならびに、xおよびyはそれぞれ1 ~ 3の整数である) を有するヒドロキシ - カルボン酸を含む。ある実施形態において、共反応剤は、ジオールカルボン酸を含む。ある実施形態において、共反応剤は、ビス(ヒドロキシアルキル)アルカン酸を含む。ある実施形態において、共反応剤は、ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸を含む。ある実施形態において、ジオールカルボン酸は、2, 2 - ビス - (ヒドロキシメチル) - プロパン酸(ジメチロールプロピオン酸、DMPA)、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸(ジメチロールブタン酸、DMBA)、ジヒドロキシコハク酸(酒石酸)、および4, 4' - ビス(ヒドロキシフェニル)吉草酸からなる群から選択される。ある実施形態において、共反応剤は、N, N - ビス(2 - ヒドロキシアルキル)カルボン酸を含む。

40

【0194】

ある実施形態において、反応性小分子は、1つ以上のアミノ基を含む多価アルコールを含む。ある実施形態において、反応性小分子は、アミノジオールを含む。ある実施形態において、反応性小分子は、第3級アミノ基を含有するジオールを含む。ある実施形態において、アミノジオールは、ジエタノールアミン(DEA)、N - メチルジエタノールアミン(MDEA)、N - エチルジエタノールアミン(EEA)、N - ブチルジエタノールアミン(BDEA)、N, N - ビス(ヒドロキシエチル) - - アミノピリジン、ジプロ

50

パノールアミン、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、N-メチルジイソプロパノールアミン、ジイソプロパノール-p-トルイジン、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-3-クロロアニリン、3-ジエチルアミノプロパン-1,2-ジオール、3-ジメチルアミノプロパン-1,2-ジオール、およびN-ヒドロキシエチルピペリジンからなる群から選択される。ある実施形態において、共反応剤は、第4級アミノ基を含有するジオールを含む。ある実施形態において、第4級アミノ基を含む共反応剤は、上述のアミノアルコールのうちのいずれかの酸性塩または四級化誘導体である。

【0195】

ある実施形態において、反応性小分子は、平均で約2個以上の第1級および/または第2級アミノ基を有する無機または有機ポリアミン、ポリアルコール、尿素、ならびにそれらのうちのいずれか2つ以上の組み合わせからなる群から選択される。ある実施形態において、反応性小分子は、ジエチレントリアミン(DETA)、エチレンジアミン(EDA)、メタ-キシリレンジアミン(MXDA)、アミノエチルエタノールアミン(AEEA)、2-メチルペンタンジアミン等、およびそれらの混合物からなる群から選択される。本発明の実施に好適なものはまた、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、3,3-ジクロロベンジデン(dichlorobenzidine)、4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ならびにスルホン化第1級および/または第2級アミンである。ある実施形態において、反応性小分子は、ヒドラジン、置換されたヒドラジン、ヒドラジン反応生成物等、およびそれらの混合物からなる群から選択される。ある実施形態において、反応性小分子は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等、およびそれらの混合物といった2~12個の炭素原子、好ましくは2~8個の炭素原子を有するそれらを含むポリアルコールである。好適な尿素は、尿素およびその誘導体等、およびそれらの混合物を含む。

【0196】

ある実施形態において、少なくとも1つの塩基窒素原子を含有する反応性小分子は、モノ-、ビス-、もしくはポリアルコキシル化された脂肪族、脂環式、芳香族、または複素環第1級アミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-イソプロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-イソブチルジエタノールアミン、N-オレイルジエタノールアミン、N-ステアリルジエタノールアミン、エトキシ化ヤシ油脂肪族アミン、N-アリルジエタノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン、N-エチルジイソプロパノールアミン、N-プロピルジイソプロパノールアミン、N-ブチルジイソプロパノールアミン、シクロヘキシルジイソプロパノールアミン、N,N-ジエトオキシルアニリン、N,N-ジエトオキシルトルイジン、N,N-ジエトオキシル-1-アミノピリジン、N,N'-ジエトオキシルピペラジン、ジメチル-ビス-エトオキシルヒドラジン、N,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-N,N'-ジエチルヘキサヒド(diethylhexahydr)op-フェニレンジアミン、N-12-ヒドロキシエチルピペラジン、ポリアルコキシル化されたアミン、プロポキシ化メチルジエタノールアミン、N-メチル-N,N-ビス-3-アミノプロピルアミン、N-(3-アミノプロピル)-N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N-(3-アミノプロピル)-N-メチルエタノールアミン、N,N'-ビス-(3-アミノプロピル)-N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ビス-(3-アミノプロピル)-ピペラジン、N-(2-アミノエチル)-ピペラジン、N,N'-ビス-オキシエチルプロピレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、ジエタノールアミノアセトアミド、ジエタノールアミドプロピオンアミド、N,N-ビスオキシエチルフェニルチオセミカルバジド、N,N-ビス-オキシエチルメチルセミカルバジド、p,p'-ビス-アミノメチルジベンジルメチルアミン、2,6-ジアミノピリジン、2-ジメチルアミノメチル-2-メチルプロパノール(methylpropanol)、3-ジオールからなる群から選択される。ある実施形態において、鎖延長剤は、2つ

10

20

30

40

50

のアミノ基を含有する化合物である。ある実施形態において、鎖延長剤は、エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、および1,5-ジアミノ-1-メチル-ペンタンからなる群から選択される。

【0197】

C. 触媒

ある実施形態において、触媒は混合物中で使用されない。ある実施形態において、ポリウレタンの重合反応において、アミン化合物またはスズ化合物を含む従来の触媒は、反応を促進するために用いられ得る。これらの実施形態は、ポリウレタン接着剤生成の反応押出法において最も一般的に見出される。第3級アミン化合物および有機金属化合物を含む、任意の好適なウレタン触媒が使用され得る。例示的な第3級アミン化合物には、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルエチレンジアミン、1-メチル-4-ジメチルアミノエチルピペラジン、3-メトキシ-N-ジメチルプロピルアミン、N-エチルモルホリン、ジエチルエタノールアミン、N-ココモルホリン、N,N-ジメチル-N',N'-ジメチルイソプロピルプロピレンジアミン、N,N-ジエチル-3-ジエチルアミノプロピルアミン、およびジメチルベンジルアミンが挙げられる。例示的な有機金属触媒には、有機水銀、有機鉛、有機性鉄、および有機スズ触媒が挙げられ、それらの中でも有機スズ触媒が好ましい。好適なスズ触媒には、塩化第一スズ、ジブチルスズジラウレート等のカルボン酸のスズ塩、ならびに米国特許第2,846,408号で開示されるものといった他の有機金属化合物が挙げられる。アルカリ金属アルコキシドといった、ポリイソシアヌレートをもたらずポリイソシアネートの三量化のための触媒はまた、任意に本明細書に用いられる。そのような触媒は、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレート形成の速度をある程度まで上昇する量で使用される。

【0198】

本発明の混合物が触媒を含むある実施形態において、触媒は、スズ系材料を含む。ある実施形態において、スズ触媒は、ジ-ブチルスズジラウレート、ジブチルスズビス(ラウリルチオ)スズ酸塩、ジブチルスズビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、およびジブチルスズビス(イソオクチルマレイン酸塩)、スズオクタン酸塩、ならびにこれらのうちのいずれか2つ以上の混合物からなる群から選択される。

【0199】

ある実施形態において、混合物に含まれる触媒は、第3級アミンを含む。ある実施形態において、混合物に含まれる触媒は、DABCO、ペンタメチルジプロピレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチルエーテル)、ペンタメチルジエチレントリアミン、DBUフェノール塩、ジメチルシクロヘキシルアミン、2,4,6-トリス(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール(DMT-30)、トリアザピシクロデセン(TBD)、N-メチルTBD、1,3,5-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジン、アンモニウム塩、およびこれらのうちのいずれかの組み合わせまたは配合物からなる群から選択される。

【0200】

触媒の典型的な量は、混合物中にすべてのポリオール100重量部当たり0.001~10重量部の触媒である。ある実施形態において、使用されるとき、配合物中の触媒レベルは、混合物中に存在するポリオールの量に基づいて約0.001pph(重量パーセント)~約3pphの間で変動する。ある実施形態において、触媒レベルは、約0.05pph~約1pphの間、または約0.1pph~約0.5pphの間で変動する。

【0201】

D. 単官能性材料

ある実施形態において、単官能性成分が添加される。好適な単官能性成分は、アルコール、アミン、カルボン酸、またはチオール等の単一イソシアネート反応性官能基を有する分子を含むことができる。単官能性成分は、より高い官能性種が使用される場合、分子量または架橋を制限するために使用することができる鎖末端として機能する。米国特許第5

10

20

30

40

50

、545、706号は、実質的に線状のポリウレタン配合物中の単官能性アルコールの使用を示す。単官能性アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ドデカノール、フェノール等のイソシアネートとの反応に使用可能な1つのアルコールを持つ任意の化合物であり得る。さらに、単官能性成分は、単官能性アルコールによって開始された、またはそれと反応した低分子量ポリマーとして添加され得る。単官能性アルコールは、列挙される単官能性アルコールのうちのいずれかで開始されたポリプロピレンオキシドまたはポリエチレンオキシド等のポリエーテルであり得る。単官能性アルコールは、その単官能性アルコールがレシピに添加されるポリエステルポリマーであり得る。単官能性アルコールは、ハロゲン化物、窒化物、アジド、カルボン酸塩、または一水和アルコール等の単官能性アニオンで開始されたポリエチレンカーボネートまたはポリプロピレンカーボネート等のポリカーボネートポリマーであり得る。

10

【0202】

同様に、単官能性成分は、イソシアネートであり得る。任意の単官能性イソシアネートは、これと同じ機能のために添加され得る。可能な材料としては、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート等が挙げられる。

20

【0203】

E. 添加剤

上記成分に加えて、本発明の混合物は、ポリウレタン接着剤技術の分野で既知である種々の添加剤を任意に含有してもよい。かかる添加剤としては、限定されないが、溶媒、充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤等が挙げられる。

【0204】

1. 溶媒

必要に応じて、ポリウレタン接着剤またはプレポリマーは、当業者に既知の水または有機溶媒を含み得る、溶媒中に分散され得る。好適な溶媒としては、脂肪族、芳香族、またはハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、ラクトン、スルホン、ニトリル、アミド、ニトロメタン、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート等が挙げられ得る。代表的な例としては、限定されないが、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、ブタノール、酢酸ブチル、6-ブチロールアクトン、ブチル酢酸カルビトール、酢酸カルビトール、クロロホルム、シクロヘキサン、1,2-ジクロロメタン、二塩基エステル、ジグリム、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメトホルムアミド、1,4-ジオキサン、エタノール、酢酸エチル、エチルエーテル、エチレングリコール、ヘキサン、ヒドロキシルメチルメタクリレート、酢酸イソプロピル、メタノール、酢酸メチル、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、塩化メチレン、メチルエチルケトン、モノグリム、メチルメタクリレート、プロピレンカーボネート、プロピレンオキシド、スチレン、 α -テルピネオール、テトラヒドロフラン、テキサノール、トルエン、コハク酸ジエチル、ジエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコール二酢酸塩、リン酸トリエチル等が挙げられる。

30

40

【0205】

2. 充填剤

本発明の接着剤の任意の成分は、充填剤を含む。かかる充填剤は、当業者に周知であり、カーボンブラック、二酸化チタン、炭酸カルシウム、表面処理されたシリカ、酸化チタン、フェームシリカ、タルク、三水和アルミナ等が挙げられる。ある実施形態において、充填剤は、カーボンブラックを含む。ある実施形態において、複数の補強充填剤が使用されてよく、それらのうちの1つはカーボンブラックであり、十分な量のカーボンブラックを使用して、所望の黒色を接着剤に提供する。ある実施形態において、補強充填剤は、接

50

着剤の強度を増加するため、および/または接着剤に揺変性特性を提供するために十分な量で使用される。充填剤または他の添加剤の量は、所望の適用に応じて異なる。

【0206】

3. 粘土

接着剤組成物中の任意の材料の1つは粘土である。本発明で有用な好ましい粘土としては、カオリン、表面処理されたカオリン、カルチン化カオリン、ケイ酸アルミニウム、および表面処理された無水ケイ酸アルミニウムが挙げられる。粘土は、圧出可能な接着剤の配合物を促進する任意の形態で使用され得る。好ましくは、粘土は、微粉末、噴霧乾燥ビーズ、または粉末状粒子の形態である。

【0207】

4. 遮断剤

1つ以上の遮断剤を使用して、2部の接着剤組成物の混合と硬化の開始との間の誘導期間を提供する。遮断剤の添加は、接着剤の成分の混合直後に、硬化速度の低減を引き起こす誘導期間を提供する。硬化速度の低減は、混合直後に、遮断剤を含有しない組成物中で見出されるものよりも低い初期引張せん断強度、および貯蔵弾性率をもたらす。誘導期間に続いて、接着剤は、引張せん断強度および貯蔵弾性率が、遮断剤を含有しない接着剤によって生成されるものに類似するように、迅速に硬化する。かかる揺変性は、当業者に周知であり、ジエチレングリコール、モノアルキルエーテル、ブタノンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、ノニルフェノール、フェノールおよびクレゾール等のヒドロキシル含有化合物；カプロラクタム、ジイソプロピルアミン、1,2,4-トリアゾールおよび3,5-ジメチルピラゾール等のアミン含有化合物；ならびにマロン酸ジアルキル等の脂肪族含有化合物が挙げられる。

【0208】

5. 安定剤

本発明の接着剤は、接着剤組成物を水分から保護し、それによって進行を阻害し、接着剤配合物中のイソシアネートの早期架橋を予防するように機能する安定剤をさらに含む。かかる安定剤には、マロン酸ジエチルおよびアルキルフェノールアルキレートが含まれる。

【0209】

6. チキソトロープ

任意に、接着剤組成物は、チキソトロープをさらに含む。かかるチキソトロープは、当業者に周知であり、アルミナ、ライムストーン、タルク、酸化亜鉛、酸化硫黄、炭酸カルシウム、パーライト、スレートフラワー、塩(NaCl)、シクロデキストリン等が挙げられる。チキソトロープは、所望のレオロジー特性を付与するために十分な量で接着剤組成物に添加されてよい。

【0210】

7. 可塑剤

本発明の接着剤組成物は、レオロジー特性を所望の濃度に修正するように、可塑剤をさらに含む。かかる材料は、水を含まず、イソシアネート基に対し不活性であり、ポリマーと適合性である必要がある。好適な可塑剤は、当該技術分野において周知であり、好ましい可塑剤としては、フタル酸ジオクチルまたはフタル酸ジブチル、「HB-40」として市販されている部分的に水素化されたテルペン、リン酸トリオクチル、エポキシ可塑剤、トルエンスルファミド、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、キャスターオイル、トルエン、およびアルキルナフタレン等のフタル酸アルキルが挙げられる。接着剤組成物中の可塑剤の量は、所望のレオロジー特性を付与する量、および/またはこの系に存在し得る任意の触媒を分散させるために十分な量である。

【0211】

8. 相溶化剤

ある実施形態において、本発明の混合物は、1つ以上の好適な相溶化剤を含む。相溶化剤は、2つ以上の混和できない成分が、ともにまとまり均一の液相を生み出すことを可能

10

20

30

40

50

にする分子である。多くのそのような分子が、ポリウレタン産業で知られており、これらには、アミド、アミン、炭化水素油、フタル酸塩、ポリブチレングリコール、および尿素が挙げられる。

【0212】

9. 着色剤

ある実施形態において、本発明の混合物は、1つ以上の好適な着色剤を含む。典型的な無機着色剤は、二酸化チタン、酸化鉄、および酸化クロムを含んだ。有機顔料は、アゾ/ジアゾ染料、フタロシアニン、およびジオキサジン、ならびにカーボンブラック由来であった。ポリオール結合着色剤の開発における近年の進歩は、

Miley, J. W.; Moore, P. D. "Reactive Polymeric Colorants For Polyurethane", Proceedings Of The SPI-26th Annual Technical Conference; Technomic: Lancaster, Pa., 1981; 83-86. Moore, P. D.; Miley, J. W.; Bates, S. H.; "New Uses For Highly Miscible Liquid Polymeric Colorants In The Manufacture of Colored Urethane Systems"; Proceedings of the SPI-27th Annual Technical/Marketing Conference; Technomic: Lancaster, Pa., 1982; 255-261. Bates, S. H.; Miley, J. W. "Polyol-Bound Colorants Solve Polyurethane Color Problems"; Proceedings Of The SPI-30th Annual Technical/Marketing Conference; Technomic: Lancaster, Pa., 1986; 160-165. Vielee, R. C.; Haney, T. V. "Polyurethanes"; In Coloring of Plastics; Webber, T. G., Ed., Wiley-Interscience: New York, 1979, 191-204. において、説明される。

【0213】

10. UV安定剤

ある実施形態において、本発明の混合物は、1つ以上の好適なUV安定剤を含む。芳香族イソシアネートベースのポリウレタンは、典型的には、露光に伴う劣化に応じて、黄色の濃い色に変化する。ポリウレタン風化現象の報告は、Davis, A.; Sims, D. Weathering Of Polymers; Applied Science: London, 1983, 222-237で提示される。ヒドロキシベンゾトリアゾール、亜鉛ジブチルチオカルバメート、2,6-ジ第3級ブチルカテコール、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒンダードアミン、および亜リン酸塩等の光保護剤は、ポリウレタンの光安定性を向上するために使用されている。着色顔料の使用もまた、成功している。

【0214】

11. 難燃剤

ある実施形態において、本発明の混合物は、1つ以上の好適な難燃剤を含む。難燃剤が、この可燃性を減少するために、しばしば添加される。任意の特定のポリウレタン接着剤への難燃剤の選択は、しばしば、その接着剤の意図されるサービス用途、およびその用途を管理する付随の可燃性試験シナリオ次第である。添加剤に影響され得る可燃性の特徴は、初期発火性、燃焼速度、および発煙性を含む。

【0215】

最も広く使用される難燃剤は、塩素系リン酸エステル、塩素系パラフィン、およびメラミン粉末である。これら、および多くの他の組成物は、特殊化学製品供給業者から利用可能である。この主題の報告は、Kuryla, W. C.; Papa, A. J. Flame Retardancy of Polymeric Materials, Vol. 3

; Marcel Dekker : New York , 1975 , 1 - 133 で与えられている。

【0216】

V . ポリウレタン接着剤組成物

別の態様において、本発明は、上記ならびに本明細書で開示される特定の実施形態および実施例において説明される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上から誘導されるポリウレタン接着剤を包含する。ある実施形態において、ポリウレタン接着剤組成物は、1つ以上のイソシアネートと、上に定義される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上を含有する混合物との反応生成物を含む。

【0217】

A . 反応性一成分ポリウレタン接着剤

一態様において、本発明は、反応性一成分接着剤を包含する。ある実施形態において、かかる一成分接着剤組成物は、上に、ならびに本明細書の実施形態および実施例において定義される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上を含有する混合物から誘導される。

【0218】

ある実施形態において、一成分接着剤は、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールで作製されたプレポリマーであり、これらのプレポリマーは、典型的に、低いイソシアネート価を有し、過剰のイソシアネートを比較的高分子量のポリオールと反応させることによって生成される。これらの接着剤は、典型的に、添加され得るか、または雰囲気下もしくは結合される材料中に存在する水で硬化される。

【0219】

ある実施形態において、MDIは、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオール、および任意に上記のような1つ以上の他のポリオールと反応させるために好ましいイソシアネートである。固有の接着剤性能特性を必要とするある実施形態において、TDIおよび/または脂肪族イソシアネートは、MDIの代わりに、またはそれに加えて使用される。

【0220】

ある実施形態において、一成分接着剤は、100%固体を含む(例えば、適用時に溶媒は存在しない)。ある実施形態において、一成分接着剤配合物は、粘度を低減するか、またはそうでなければこれらの適用における一成分接着剤の適用性を改善するために、溶媒または水中に溶解、分散、および/または乳化されてよい。

【0221】

ある実施形態において、触媒は使用されない。ある実施形態において、触媒は、遊離イソシアネートおよび水の反応速度を高めるために、配合物中に含まれてもよい。

【0222】

ある実施形態において、ヒドロキシエチルアクリレート基は、紫外線硬化特性を導入するために、脂肪族ポリカーボネートポリオール、他のポリオール、および/または誘導体プレポリマー中に含まれてもよい。

【0223】

ある実施形態において、脂肪酸基および/または不飽和官能性を持つ他の分子は、酸化を介した架橋を可能にするために、脂肪族ポリカーボネートポリオール、他のポリオール、および/または誘導体プレポリマー中に含まれてもよい。

【0224】

ある実施形態において、一成分接着剤混合物は、次の組成物：

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、イソシアネート成分に基づく1~80重量部の1つ以上のイソシアネート成分またはプレポリマーと、

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、5重量パーセント~100重量パーセントの脂肪族ポリカーボネートポリオールのうちの1つ以上を含む、20~99重量部のポリオール成分またはポリオール系プレポリマー成分と、

10

20

30

40

50

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、0～1重量部の1つ以上の触媒と、

鎖延長剤分子が、実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明される通りである、0～20重量部の1つ以上の鎖延長剤と、

充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤からなる群から選択される、0～10重量部の1つ以上の添加剤と、を持つ最終の硬化ポリウレタン接着剤を形成する。

【0225】

B. 反応性二成分ポリウレタン接着剤

別の態様において、本発明は、反応性二成分接着剤を包含する。ある実施形態において、かかる二成分接着剤組成物は、上に、ならびに本明細書の実施形態および実施例において定義される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上を含有する混合物から誘導される。

10

【0226】

ある実施形態において、二成分接着剤は、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールから誘導されるプレポリマーを含む。これらのプレポリマーは、過剰のイソシアネートおよび/または過剰のヒドロキシル含有物を用いて生成することができ、次いで、イソシアネート、脂肪族ポリカーボネートポリオール、他のポリオール、および上記の他の成分のうちの1つ以上と混合される。

【0227】

ある実施形態において、二成分接着剤は、90～150のイソシアネート指数範囲に配合される。ある実施形態において、100を上回るイソシアネート指数を使用し、接着剤の硬度を増加させ、基材、特に、表面上にヒドロキシル基を持つ基材への結合を改善することができる。ある実施形態において、100以下のイソシアネート指数を使用し、より軟性および可撓性の接着剤を生成する。

20

【0228】

ある実施形態において、MDIは、二成分接着剤の配合物中に使用される好適なイソシアネートである。ある実施形態において、TDIは、二成分接着剤の配合物中に使用される好適なイソシアネートである。ある実施形態において、これらのイソシアネートは、2を上回る官能価を有し、ポリマーであってよい。ある実施形態において、紫外線に対する抵抗性が要件である場合、脂肪族イソシアネートを含む他のイソシアネートが使用される。

30

【0229】

ある実施形態において、二成分接着剤の配合物中に単一の脂肪族ポリカーボネートポリオールのみが使用される。ある実施形態において、1つ以上のポリカーボネートポリオールは、上記の1つ以上のさらなるポリオールと混合される。ある実施形態において、これらのポリオールは、200～10,000 g/mol、好ましくは300～5,000 g/molの分子量を有する。

【0230】

ある実施形態において、二成分接着剤は、官能価2.0以下のイソシアネートおよび/またはポリオールと配合される。ある実施形態において、接着剤は、2.0を上回る官能価（つまり、ある程度の分岐）を持つイソシアネートおよび/またはポリオールと配合され、硬化された二成分接着剤中に架橋を導入する。ある実施形態において、総架橋レベルは、高い弾性率、高い硬度、および良好な引張、せん断応力、および剥離強度特性を持つ接着剤を生成するために比較的高い。ある実施形態において、総架橋レベルは、より大きな弾性を持つ接着剤を生成するために比較的低い。

40

【0231】

ある実施形態において、二成分接着剤は、100%固体として適用される。ある実施形態において、二成分接着剤は、粘度を低減するか、またはそうでなければそれらの適用性を改善するために、溶媒または水中に溶解、分散、および/または乳化されてよい。ある

50

実施形態において、アセトン、メチルエチルケトン、エチルアセテート、トルエン、またはキシレン等の溶媒は好適である。

【0232】

ある実施形態において、二成分接着剤中に充填剤は存在しない。他の実施形態において、レオロジーを制御し、収縮を低減し、コストを低減するために、および/または他の理由で炭酸カルシウム、タルク、粘土等が充填剤として添加される。ある実施形態において、二成分接着剤は、必要とされる加工中および完成した接着剤特性を達成するために、揺変性剤、流動剤、膜形成添加剤、および/または触媒を含む。

【0233】

ある実施形態において、二成分接着剤混合物は、次の組成物：
上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、イソシアネート成分に基づく1~40重量部の1つ以上のイソシアネート成分またはプレポリマーと、

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、5重量パーセント~100重量パーセントの脂肪族ポリカーボネートポリオールの中の1つ以上を含む、60~90重量部のポリオール成分またはポリオール系プレポリマー成分と、
上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、0~1重量部の1つ以上の触媒と、

鎖延長剤分子が、実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明される通りである、0~20重量部の1つ以上の鎖延長剤と、

実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性剤、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤からなる群から選択される0~10重量部の1つ以上の添加剤と、を持つ最終の硬化ポリウレタン接着剤を形成する。

【0234】

ある実施形態において、本発明は、本明細書において上述される脂肪族ポリカーボネートポリオールの中の1つ以上、および1つ以上の市販のポリエステルまたはポリエーテルポリオールを含むポリオールブレンドから配合された接着剤を包含する。ある実施形態において、かかるブレンドの脂肪族ポリカーボネート含有量は、約10~約90%の範囲である。かかるブレンドは、図8に示される硬度または弾性の範囲を提供するように配合され得る。ある実施形態において、本発明は、ポリエステルポリオールを含む均衡で、約10%、約20%、約30%、約40%、約50%、約60%、約70%、または約80%の脂肪族ポリカーボネートポリオールを含むポリオールブレンドから誘導される接着剤組成物を包含する。ある実施形態において、かかるブレンドは、ポリ(アジピン酸ブチラン)グリコールをポリエステルポリオールとして含む。ある実施形態において、本発明は、ポリエーテルポリオールを含む均衡を保ちながら、約10%、約20%、約30%、約40%、約50%、約60%、約70%、または約80%の脂肪族ポリカーボネートポリオールを含むポリオールブレンドから誘導される接着剤組成物を包含する。ある実施形態において、かかるブレンドは、ポリエチレングリコール、またはポリプロピレングリコールをポリエーテルポリオール成分として含む。

【0235】

C. ホットメルトポリウレタン接着剤

一態様において、本発明は、反応性ホットメルト接着剤を包含する。ある実施形態において、かかる反応性ホットメルト接着剤組成物は、上に、ならびに本明細書の実施形態および実施例において定義される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上を含有する混合物から誘導される。

【0236】

ある実施形態において、ホットメルト接着剤は、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールから誘導されるプレポリマーを含む。これらのプレポリマーは、過剰のイソシアネートおよび/または過剰のヒドロキシル含有量を伴って生成され得、次いで、イソシア

10

20

30

40

50

ネート、脂肪族ポリカーボネートポリマー、他のポリオール、および上記の他の成分のうちの1つ以上と混合される。ある実施形態において、イソシアネート対ポリオールのモル比は、1.5 : 1 ~ 4 : 1、好ましくは1.9 : 1 ~ 3 : 1であり、多くの場合、2 : 1に非常に近い。

【0237】

ある実施形態において、MDIは、1つ以上の脂肪族ポリオール、および場合によっては上記の1つ以上の他のポリオールと反応させるために好ましいイソシアネートである。固有のホットメルト接着剤性能特性を必要とするある実施形態において、TDIおよび/または脂肪族イソシアネートは、MDIの代わりに、またはそれに加えて使用される。

【0238】

ある実施形態において、反応性ホットメルト接着剤は、過剰のイソシアネートを比較的高分子量のポリオールと反応させることによって生成される。したがって、これらのプレポリマーは、過剰のイソシアネート、または「遊離」イソシアネート基を有し、反応性ホットメルト接着剤の完成時特性を改善するために、大気水分と反応する。ある実施形態において、遊離イソシアネートの量は、約1 ~ 5重量パーセントである。

【0239】

ある実施形態において、反応性ホットメルト接着剤の主要成分を含むポリオール、イソシアネート、および/またはプレポリマーは、接着剤配合物の粘度が、基材への効率的な適用を可能にするために、適用温度で十分に低くなるように配合される。反応性ホットメルト粘度は、冷却するにつれて増加し、良好な接着剤特性を速やかに提供する。

【0240】

ある実施形態において、反応性ホットメルトポリウレタン接着剤混合物は、次の組成物：

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、イソシアネート成分に基づく5 ~ 40重量部の1つ以上のイソシアネート成分またはプレポリマーと、

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、5重量パーセント ~ 100重量パーセントの脂肪族ポリカーボネートポリオールのうちの1つ以上を含む、60 ~ 95重量部のポリオール成分またはポリオール系プレポリマー成分と、
上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、0 ~ 1

重量部の1つ以上の触媒と、
鎖延長剤分子が、実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明される通りである、0 ~ 20重量部の1つ以上の鎖延長剤と、

実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤からなる群から選択される0 ~ 10重量部の1つ以上の添加剤と、を持つ最終の硬化ポリウレタン接着剤を形成する。

【0241】

D. 非反応性溶媒媒介性ポリウレタン接着剤

別の態様において、本発明は、非反応性溶媒媒介性接着剤を包含する。ある実施形態において、かかる溶媒媒介性接着剤組成物は、上に、ならびに本明細書の実施形態および実施例において定義される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上から誘導される。

【0242】

ある実施形態において、溶媒媒介性接着剤は、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールを、1つ以上のイソシアネート、場合によっては1つ以上のさらなるポリオール、および/または上記の全ての他の添加剤と反応させることによって生成され、より高い分子量のプレポリマーおよび/またはポリウレタン接着剤を作製する。次いで、これらの高分子量ポリウレタンは、様々な基剤の上に適用するために、1つ以上の溶媒中に溶解される。これらの実施形態において、溶媒媒介性接着剤は、一成分系として説明される。さら

10

20

30

40

50

なる充填剤および性能強化添加剤は、配合物に含まれてもよい。

【0243】

ある実施形態において、溶媒媒介性架橋剤は、上記の通り溶媒媒介性ポリウレタン接着剤に添加され、完成した接着剤の強度および抵抗性を改善する。架橋剤は、上記の脂肪族ポリカーボネートポリオール、さらなるポリオール、およびイソシアネートの任意の組合せであってよく、他の種類の熱硬化性成分であってよい。これらの実施形態において、溶媒媒介性接着剤は、二成分反応系として説明され、したがって、これらの系が1つ以上の溶媒に溶解される実施形態において、上記の二成分反応性接着剤に類似する、および/または同等である。

【0244】

ある実施形態において、非反応性溶媒媒介性接着剤混合物は、次の組成物：
上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、イソシアネート成分に基づく5～30重量部の1つ以上のイソシアネート成分またはプレポリマーと、

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、5重量パーセント～100重量パーセントの脂肪族ポリカーボネートポリオールのうちの1つ以上を含む、70～95重量部のポリオール成分またはポリオール系プレポリマー成分と、
上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、0～1重量部の1つ以上の触媒と、

鎖延長剤分子が、実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明される通りである、0～20重量部の1つ以上の鎖延長剤と、
添加剤が、充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤からなる群から選択される0～10重量部の1つ以上の添加剤を含む、最終の硬化ポリウレタン接着剤を形成する。

【0245】

E. 非反応性水媒介性接着剤

一態様において、本発明は、非反応性水媒介性接着剤を包含する。ある実施形態において、かかる水媒介性接着剤組成物は、上に、ならびに本明細書の実施形態および実施例において定義される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上を含有する混合物から誘導される。

【0246】

ある実施形態において、水媒介性接着剤は、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールを、1つ以上のイソシアネート、場合によっては1つ以上のさらなるポリオール、および/または上記の全ての他の添加剤と反応させることによって生成され、より高い分子量のプレポリマーおよび/またはポリウレタン接着剤を作製し、これが、次いで水中に分散され、ポリウレタン分散剤(PUD)として知られている。ある実施形態において、それらは、水中のポリマーの安定化を助けるために、低レベルの溶媒を含入してよい。

【0247】

ある実施形態において、最終PUD接着剤の固体含油量は、25～75%の範囲内、好ましくは、35～50%の範囲内である。ある実施形態において、水媒介性接着剤は、粘度要件、他の加工時考慮事項、および必要とされる完成時接着剤特性に応じて、これらの範囲の最上限または最低限上にあるように配合される。

【0248】

ある実施形態において、水媒介性接着剤は、上記の水媒介性PUDに添加され、完成した接着剤の性能を改善する。架橋剤は、上記の脂肪族ポリカーボネートポリオール、さらなるポリオール、およびイソシアネートの任意の組合せであってよく、他の種類の熱硬化性成分であってよい。これらの実施形態において、水媒介性接着剤は、これらの系が水中に分散または乳化される実施形態において、上記の二成分反応系に類似する(水系中に分散することを除く)。

【0249】

ある実施形態において、非反応性水媒介性接着剤混合物は、次の組成物：

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、イソシアネート成分に基づく20～50重量部の1つ以上のイソシアネート成分またはプレポリマーと、

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、5重量パーセント～100重量パーセントの脂肪族ポリカーボネートポリオールの中の1つ以上を含む、50～80重量部のポリオール成分またはポリオール系プレポリマー成分と、上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、0～1重量部の1つ以上の触媒と、

鎖延長剤分子が、実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明される通りである、0～20重量部の1つ以上の鎖延長剤と、

充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤からなる群から選択される0～10重量部の1つ以上の添加剤と、を含む、最終の硬化ポリウレタン接着剤を形成する。

【0250】

F. 非反応性ホットメルト接着剤

一態様において、本発明は、非反応性ホットメルト接着剤を包含する。ある実施形態において、かかる非反応性ホットメルト接着剤組成物は、上に、ならびに本明細書の実施形態および実施例において定義される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物のうちの1つ以上を含有する混合物から誘導される。

【0251】

ある実施形態において、非反応性ホットメルト接着剤は、1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールを、1つ以上のイソシアネート、場合によっては1つ以上のさらなるポリオール、および/または上記の全ての他の添加剤と反応させることによって生成され、より高い分子量のプレポリマーおよび/またはポリウレタン接着剤を作製する。さらなる充填剤および性能強化添加剤が配合物に含まれてもよい。

【0252】

ある実施形態において、非反応性ホットメルト接着剤の主要成分を含むポリオール、イソシアネート、および/またはプレポリマーは、接着剤配合物の粘度が、基材への効率的な適用を可能にするために、適用温度で十分に低くなるように配合される。非反応性ホットメルト粘度は、冷却するにつれて増加し、良好な接着剤特性を速やかに提供する。ある適用において、それらは、25,000～500,000 mPa·s、より好ましくは50,000～250,000 mPa·sの溶解粘度を有するように配合される。

【0253】

ある実施形態において、非反応性ホットメルト接着剤混合物は、次の組成物：

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、イソシアネート成分に基づく1～80重量部の1つ以上のイソシアネート成分またはプレポリマーと、

上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、5重量パーセント～100重量パーセントの脂肪族ポリカーボネートポリオールの中の1つ以上を含む、20～99重量部のポリオール成分またはポリオール系プレポリマー成分と、上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明されるような、0～1重量部の1つ以上の触媒と、

鎖延長剤分子が、実質的に上記ならびに本明細書の特定の実施形態および実施例において説明される通りである、0～20重量部の1つ以上の鎖延長剤と、

充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤からなる群から選択される0～10重量部の1つ以上の添加剤と、を含む、最終の硬化ポリウレタン接着剤を形成する。

【0254】

G. ハイブリッド系

ある実施形態において、上記の反応性および非反応性接着剤配合物のいずれかは、ハイブリッド系の他の接着剤化学と合わされる。ある実施形態において、完成した接着剤は、ウレタンアクリル系であり、PUDを持つ水分散性イソシアネートを使用する、アクリルおよびヒドロキシルポリオールを混合して共重合樹脂を作製する等の水系およびアクリル乳化ポリマーを含む多数の形態を取り得る。ある実施形態において、衝撃抵抗を改善するために、ビニル末端アクリルポリマーが使用される。ある実施形態において、韌性を高めるために、アクリル官能性を持つポリウレタンは、嫌気性または放射線硬化接着剤にも使用される。ある実施形態において、構造的および酷使適用のための高速硬化接着剤を作製するために、アミン硬化系を使用して、ウレタンをエポキシ化学と合わせる。

【0255】

10

VI. 改善された特性を持つ接着剤

本発明によって提供される接着剤は、固有の予想外の特性を有する。上記のように、本発明の接着剤に組み込まれるエポキシド-CO₂系ポリオールは、隣接したカーボネート結合間で鎖でつながれた2個より多くの炭素原子を有する、既存の商用ポリカーボネートポリオールとは異なる。理論に拘束されるか、またはそれによって本発明の範囲を制限するものではないが、1つの可能性は、既存のポリカーボネートポリオールと比較して、CO₂系ポリオールの単位鎖長当たりのより高密度のカーボネート官能基は、接着、高温強度、および耐溶媒等の所望の特性の予想外の増加をもたらすことである。

【0256】

20

A. 改善された高温強度

ある実施形態において、本発明は、CO₂および1つ以上のエポキシドの共重合から誘導されるポリオールを含む接着剤を包含し、硬化接着剤が、上昇温度で予想外に高い強度を有することを特徴とする。上昇温度での高い強度は、周囲温度でASTM D1002ラップせん断試験を使用して金属基材上の硬化接着剤の強度を測定すること、次いで、1つ以上の上昇温度で同じ測定を行うことによって実証され得る。

【0257】

ある実施形態において、本発明の接着剤(すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか)は、ASTM D1002を使用して50で測定された硬化接着剤の強度が、25で同じ手順を使用して測定された強度の少なくとも60%を保持することを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50で測定された硬化接着剤の強度が、25で同じ手順を使用して測定された強度の少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも95%、または少なくとも98%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50で測定された硬化接着剤の強度が、25で同じ手順を使用して測定された強度の50~100%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50で測定された硬化接着剤の強度が、25で同じ手順を使用して測定された強度の50%~80%、70%~80%、60%~80%、70%~100%、または80%~100%であることを特徴とする。ある実施形態において、上で比較される強度は、破壊荷重(Load at Failure)、破断する引張エネルギー(Tensile Energy to Break)、降伏応力(Stress at Yield)、および降伏歪み(Strain at Yield)からなる群から選択される測定値によって示される。

30

40

【0258】

ある実施形態において、本発明の接着剤(すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか)は、ASTM D1002を使用して50で測定された破壊荷重で示される硬化接着剤の強度が、25で同じ手順を使用して測定された破壊荷重の少なくとも60%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50で測定された硬化接着剤の破壊荷重が、25で同じ手順を使用して測定された破壊荷重の少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも95%、または少なくとも

50

98%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破壊荷重が、25 で同じ手順を使用して測定された破壊荷重の50~100%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破壊荷重が、25 で同じ手順を使用して測定された破壊荷重の50%~80%、70%~80%、60%~80%、70%~100%、または80%~100%であることを特徴とする。

【0259】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して50 で測定された破断する引張エネルギーによって示される硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された破断する引張エネルギーの少なくとも60%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破断する引張エネルギーが、25 で同じ手順を使用して測定された破断する引張エネルギーの少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも95%、または少なくとも98%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破断する引張エネルギーが、25 で同じ手順を使用して測定された破断する引張エネルギーの50~100%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破断する引張エネルギーが、25 で同じ手順を使用して測定された破断する引張エネルギーの50%~80%、70%~80%、60%~80%、70%~100%、または80%~100%であることを特徴とする。

【0260】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して50 で測定された降伏応力または降伏歪みによって示される硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された対応するパラメータの少なくとも60%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の降伏応力または降伏歪みが、25 で同じ手順を使用して測定された対応するパラメータの少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも95%、または少なくとも98%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の降伏応力または降伏歪みが、25 で同じ手順を使用して測定された対応するパラメータの50~100%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の降伏応力または降伏歪みが、25 で同じ手順を使用して測定された対応するパラメータの50%~80%、70%~80%、60%~80%、70%~100%、または80%~100%であることを特徴とする。

【0261】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して50 で測定された硬化接着剤の強度が、25 での強度よりも大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、ASTM D1002を使用して50 で測定された硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された強度よりも少なくとも10%高いことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 での硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された強度よりも少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも100%、または少なくとも150%大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された強度の100%~200%、100%~150%、120%~180%、120%~150%、または100%~120%であることを特徴とする。ある実施形態において、上で比較される強度は、破壊荷重、破断する引張エネルギー、降伏応力、および降

伏歪みからなる群から選択される測定値によって示される。ある実施形態において、上で比較される強度は、破壊荷重、破断する引張エネルギー、および降伏歪みからなる群から選択される測定値によって示される。

【0262】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して50 で測定された破壊荷重によって示される硬化接着剤の強度が、25 での破壊荷重よりも大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、ASTM D1002を使用して50 で測定された硬化接着剤の破壊荷重が、25 で同じ手順を使用して測定された破壊荷重よりも少なくとも10%高いことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破壊荷重が、25 で同じ手順を使用して測定された破壊荷重よりも少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも100%、または少なくとも150%大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破壊荷重が、25 で同じ手順を使用して測定された破壊荷重の100%~200%、100%~150%、120%~180%、120%~150%、または100%~120%であることを特徴とする。

10

【0263】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して50 で測定された破断する引張エネルギーによって示される硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された破断する引張エネルギーよりも大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、ASTM D1002を使用して50 で測定された硬化接着剤の破断する引張エネルギーが、25 で同じ手順を使用して測定された破断する引張エネルギーよりも少なくとも10%高いことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破断する引張エネルギーが、25 で同じ手順を使用して測定された破断する引張エネルギーよりも少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも100%、または少なくとも150%大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の破断する引張エネルギーが、25 での接着剤の破断する引張エネルギーの100%~200%、100%~150%、120%~180%、120%~150%、または100%~120%であることを特徴とする。

20

30

【0264】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して50 で測定された降伏歪みによって示される硬化接着剤の強度が、25 での降伏歪みよりも大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、ASTM D1002を使用して50 で測定された硬化接着剤の降伏歪みが、25 で同じ手順を使用して測定された降伏歪みよりも少なくとも10%高いことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 での硬化接着剤の降伏歪みが、25 での接着剤の降伏歪みよりも少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも100%、または少なくとも150%大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の降伏歪みが、25 での接着剤の降伏歪みの100%~200%、100%~150%、120%~180%、120%~150%、または100%~120%であることを特徴とする。

40

【0265】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して70 で測定された硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された強度の少なくとも40%を保持すること

50

を特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、50 で測定された硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された強度の少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、または少なくとも80%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、70 で測定された硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された強度の40~100%であることを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、70 で測定された硬化接着剤の強度が、25 で同じ手順を使用して測定された強度の40%~80%、40%~60%、50%~80%、50%~70%、または70%~90%であることを特徴とする。ある実施形態において、上で比較される強度は、破壊荷重、破断する引張エネルギー、降伏応力、および降伏歪みからなる群から選択される測定値によって示される。

10

【0266】

ある実施形態において、本発明の接着剤（すなわち、本明細書で上記の接着剤組成物のうちのいずれか）は、ASTM D1002を使用して70 で測定された降伏歪みによって示される硬化接着剤の強度が、25 での降伏歪みよりも大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、ASTM D1002を使用して70 で測定された硬化接着剤の降伏歪みが、25 で同じ手順を使用して測定された降伏歪みよりも少なくとも10%高いことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、70 での硬化接着剤の降伏歪みが、25 での接着剤の降伏歪みよりも少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも100%、または少なくとも150%大きいことを特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤は、70 で測定された硬化接着剤の降伏歪みが、25 での接着剤の降伏歪みの100%~200%、100%~150%、120%~180%、120%~150%、または100%~120%であることを特徴とする。

20

【0267】

ある実施形態において、本発明は、硬化接着剤が、ASTM D1002を用いて測定された次の特性を有することを特徴とする、エポキシド-CO₂系ポリオールを含む接着剤組成物を包含する：25 での破壊荷重の75%~200%である、50 での破壊荷重、および

25 での破断する引張エネルギーを超える、50 での破断する引張エネルギー。

30

【0268】

ある実施形態において、本発明は、硬化接着剤が、ASTM D1002を用いて測定された次の特性を有することを特徴とする、エポキシド-CO₂系ポリオールを含む接着剤組成物を包含する：

25 での降伏応力の少なくとも60%である、50 での降伏応力、および

25 での降伏歪みを超える、50 での降伏歪み。

【0269】

ある実施形態において、本発明は、硬化接着剤が、ASTM D1002を用いて測定された次の特性を有することを特徴とする、エポキシド-CO₂系ポリオールを含む接着剤組成物を包含する：

40

25 での破壊荷重の75%~200%の50 での破壊荷重、

25 での破断する引張エネルギーを超える、50 での破断する引張エネルギー、

25 での降伏応力の少なくとも60%である、50 での降伏歪み、および

25 での降伏歪みを超える、50 での降伏歪み。

【0270】

ある実施形態において、本発明は、硬化接着剤が、ASTM D1002を用いて測定された次の特性を有することを特徴とする、エポキシド-CO₂系ポリオールを含む接着剤組成物を包含する：

25 での破壊荷重を超える、50 での破壊荷重、

25 での破断する引張エネルギーを超える、50 での破断する引張エネルギー、およ

50

び

25 での降伏歪みに等しいか、またはそれ以上である、70 での降伏歪み。

【0271】

B. 改善された透明性

別の態様において、本発明は、硬化接着剤が高度に透明であることを特徴とする、エポキシド - CO₂系ポリオールを含む、接着剤組成物を包含する。市販のポリカーボネートポリオール（例えば、隣接したカーボネート結合間で鎖でつながれた2個より多くの炭素原子を有するもの）と配合された類似の接着剤は、硬化したときに混濁しているため、そのような透明特性は、予想外である（例えば、図7参照）。

【0272】

ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、エポキシド - CO₂系ポリオールを含み、ASTM D1003 - 00を使用して測定される総光透過率の85%超を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、それらがASTM D1003を使用して測定された光透過率の90%超、95%超、96%超、97%超、98%超、または99%超を有することをさらに特徴とする。

【0273】

ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、エポキシド - CO₂系ポリオールを含み、ASTM D1003（反射に対して補正される）を使用して測定される総光透過率の85%超を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、それらがASTM D1003を使用して測定された光透過率の90%超、95%超、96%超、97%超、98%超、または99%超を有することをさらに特徴とする。

【0274】

ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、エポキシド - CO₂系ポリオールを含み、ASTM D1003 - 92を使用して測定される20%未満の混濁値を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、ASTM D1003 - 92を使用して測定される15%未満、10%未満、7%未満、6%未満、5%未満、または3%未満の混濁値を有することをさらに特徴とする。

【0275】

C. 溶媒に対する改善された抵抗性

別の態様において、本発明は、硬化接着剤が溶媒に対して高度に抵抗性であることを特徴とする、エポキシド - CO₂系ポリオールを含む、接着剤組成物を包含する。市販のポリカーボネートポリオール（例えば、隣接したカーボネート結合間で鎖でつながれた2個より多くの炭素原子を有するもの）と配合された類似の接着剤は、本発明の接着剤よりも高い程度で溶媒により分解されるため、そのような耐溶媒特性は予想外である（例えば、図5参照）。

【0276】

ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、エポキシド - CO₂系ポリオールを含み、炭化水素溶媒に対して優れた抵抗性を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネート組成物は、芳香族炭化水素に対して最高度の抵抗性を有することを特徴とする。ある実施形態において、本発明は、エポキシド - CO₂系ポリオールを含み、芳香族炭化水素液に1週間浸漬されたとき、5%未満増量することを特徴とする。ある実施形態において、それらは、トルエン中に1週間浸漬されたとき、5%未満増量する。ある実施形態において、それらは、キシレン中に1週間浸漬されたとき、1%未満増量する。

【0277】

D. 低引張設定の可撓性接着剤

別の態様において、本発明は、硬化接着剤が伸長後に極めて低い引張設定を有することを特徴とする、エポキシド - CO₂系ポリオールを含む、接着剤組成物を包含する。市販のポリカーボネートポリオール（例えば、隣接したカーボネート結合間で鎖でつながれた

10

20

30

40

50

2個より多くの炭素原子を有するもの)と配合された類似の接着剤は、そのような低い引張設定を示さないため、そのような低い引張設定は、予想外である。

【0278】

ある実施形態において、本発明の接着剤組成物は、エポキシド - CO₂系ポリオールを含み、少なくとも500%に伸長された後、2%未満の引張設定を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、引張設定は、500%に伸長された後、1%未満または0.5%未満である。ある実施形態において、引張設定は、1000%に伸長された後、2%未満、1%未満、または0.5%未満である。

【0279】

VII. ポリオールのブレンドに基づく接着剤

接着剤の特性における上記の改善は、ある適用において非常に望ましい。それにもかかわらず、エポキシド - CO₂誘導性ポリオールのみに基づく接着剤の特性は、あらゆる適用に適しているわけではない。例えば、PPC系接着剤の強度は極めて高いが、これらの接着剤は、特に可撓性ではない。結合された部分が互いに対して曲がるか、または移動しなければならない場合等のある接着剤適用において、これは望ましくない可能性がある。幸いにも本発明者らは、エポキシド - CO₂ポリオールと、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオール等の従来のポリウレタンポリオールとの混合物に基づいて配合され得ることも見出した。ブレンドを使用し、非常に高い引張強度であるが、可撓性でない接着剤から非常に軟性および可撓性の接着剤までの連続体に及ぶ接着剤を配合することが可能である。予想外に、硬度に可撓性の接着剤に配合されたときでさえ、エポキシドCO₂ポリオールの組込みは、顕著な靱性を付与する。

【0280】

ある実施形態において、本発明は、上記のCO₂-エポキシド誘導性ポリカーボネートポリオールから配合された接着剤を、ポリエーテルまたはポリエステルポリオールと併せて包含する。ある実施形態において、ポリエーテルまたはポリエステルポリオールは、接着剤配合物中に存在するポリオールの約5%~約50%を含む。この範囲のポリエーテルまたはポリエステルの組込みは、エポキシドCO₂ポリオール単独に基づくものよりも可撓性が高い接着剤を提供する。

【0281】

ある実施形態において、本発明は、上に、ならびに本明細書の実施形態および実施例において説明される1つ以上のポリエステルポリオールおよび1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールの混合物を含む接着剤を包含する。ある実施形態において、かかる接着剤のポリオール成分は、均衡を保ちながら5%~約10%、10%~約25%、または20%~約50%のポリエステルポリオールを含み、式P2a~P2r-aのうちのいずれかの脂肪族ポリカーボネートポリオール(またはこれらのうちの2つ以上の混合)を含む。ある実施形態において、存在するポリエステルポリオールは、ジオールおよび二酸に基づく材料を含む(例えば、アジピン酸(AA)、セバシン酸(SBA)、コハク酸(SA)、ドデカン二酸(DDA)、イソフタル酸(iPA)、アゼライン酸(Az)、エチレングリコール(EG)、プロピレングリコール(PG)、1,3プロパンジオール、1,4-ブタンジオール(BDO)、1,6-ヘキサジオール(HID)、ジエチレングリコール(DEG)、ネオペンチルグリコール(NPG)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(MPD)に基づくポリマー)。これらの例としては、限定されないが、分子量500、1,000、2,000、または3,000g/molを持つAA-EGポリエステル
分子量500、1,000、2,000、または3,000g/molを持つAA-EG/BDOポリエステル
分子量500、1,000、2,000、または3,000g/molを持つAA-PGポリエステル
分子量500、1,000、2,000、または3,000g/molを持つAA-BDOポリエステル

10

20

30

40

50

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ AA - BD
O / HID ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ AA - DE
G ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ AA - NP
G ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ AA - NP
G / HID ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ AA - HI
D ポリエステル

10

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ AA - MP
D ポリエステル

分子量 2,000、3,000、4,000、または 5,000 g/mol を持つ SEA
- HID ポリエステル

分子量 2,000、3,000、4,000、または 5,000 g/mol を持つ DDA
- HID ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ Az - EG
ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ Az / i P
A - EG / NPG ポリエステル

20

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ SA - EG
ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ SA - DE
G ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ SA - NP
G ポリエステル

分子量 500、1,000、2,000、または 3,000 g/mol を持つ SA - PG
ポリエステルが挙げられる。

【0282】

ある実施形態において、ポリエステルポリオールは、カプロラクトンまたはプロピオラ
クトンの開環重合によって形成される。例えば、分子量 500、1,000、2,000
、または 3,000 g/mol を持つポリカプロラクトン、または分子量 500、1,0
00、2,000、または 3,000 g/mol を持つポリプロピオラクトンである。

30

【0283】

ある実施形態において、本発明は、ポリイソシアネートとポリオール組成物との反応か
ら誘導されるポリウレタン接着剤を包含し、ポリオール組成物は、ポリ(プロピレンカー
ボネート)、ポリ(エチレンカーボネート)、およびポリ(エチレン-コ-プロピレンカー
ボネート)からなる群から選択される 50 ~ 95 重量パーセントの脂肪族ポリカーボネ
ートポリオールと、5 ~ 50 重量パーセントのポリエステルポリオールと、を含有すること
を特徴とする。ある実施形態において、ポリウレタン接着剤は、脂肪族ポリカーボネ
ートポリオールが、約 500 g/mol ~ 約 10,000 g/mol、または約 500 g/mol
~ 約 5,000 g/mol、または約 500 g/mol ~ 約 3,000 g/mol、
または約 500 g/mol ~ 約 1,500 g/mol、または約 1,000 g/mol ~
約 2,500 g/mol、または約 3,000 g/mol ~ 約 7,000 g/mol の M
n を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、ポリウレタン接着剤は、脂
肪族ポリカーボネートポリオールが官能数 2 を有すること、または脂肪族ポリカーボネ
ートポリオールが、2 を上回る官能数を有することをさらに特徴とする。ある実施形態にお
いて、ポリウレタン接着剤は、ポリエステルが、アジピン酸(AA)、セバシン酸(SB
A)、コハク酸(SA)、ドデカン二酸(DDA)、イソフタル酸(iPA)、アゼライ
ン酸(Az)、エチレングリコール(EG)、プロピレングリコール(PG)、1,3ブ

40

50

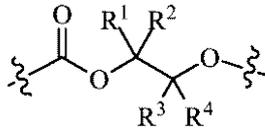
ロパンジオール、1,4-ブタンジオール(BDO)、1,6-ヘキサジオール(HID)、ジエチレングリコール(DEG)、ネオペンチルグリコール(NPG)、および3-メチル-1,5-ペンタンジオール(MPD)のうち1つ以上から誘導される含有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、そのような接着剤配合物は、それらが5%を上回る降伏歪み(すなわち、ASTM D1002を使用して測定される)を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、接着剤配合物は、それらが10%を上回る降伏歪みを有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、そのような接着剤配合物は、それらが100%を上回る破断伸び(すなわち、ASTM D412を使用して測定される)を有することをさらに特徴とする。ある実施形態において、そのような接着剤配合物は、それらが200%超、300%超、または500%超の破断伸び(すなわち、ASTM D412を使用して測定される)を有することをさらに特徴とする。

10

【0284】

別の態様において、本発明は、本明細書において上述される脂肪族ポリカーボネートポリオールと、他の一般に使用されるポリオールとの混合物を含む、接着剤組成物および配合物を提供する。ある態様において、本発明は、ポリウレタン接着剤のための強度強化添加剤を含み、添加剤は、CO₂と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導されるポリカーボネートポリオールを含む。ある実施形態において、添加剤は、構造：

【化66】



20

【0285】

を持つ主要繰り返し単位を有し、式中、R¹、R²、R³、およびR⁴の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0286】

ある実施形態において、添加剤は、接着剤配合物中に存在するポリオールの約1%~約40%を含む。ある実施形態において、二酸化炭素と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導される脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む接着剤配合物中に存在するポリオールの2%~5%を含む。ある実施形態において、添加剤は、存在するポリオールの1%~5%、5%~10%、10%~20%、20%~30%、または30%~40%で使用される。

30

【0287】

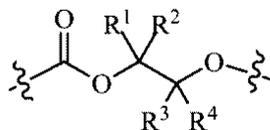
これに関連して、本発明は、基本配合物中のポリオールの一部分をエポキシド-CO₂誘導性ポリオールと置換することによって、ポリウレタン接着剤の強度を改善するための方法も提供する。

【0288】

ある実施形態において、これらの方法は、基本ポリウレタン接着剤配合物を修飾することを含み、基本配合物はポリエステルポリオールを含む。修飾は、ポリエステルポリオールのいくつかの分画を、二酸化炭素と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導され、構造：

40

【化67】



を持つ主要繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネートポリオールと置換することによって行われ、式中、R¹、R²、R³、およびR⁴の各々は、上に定義され、本明細書

50

でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

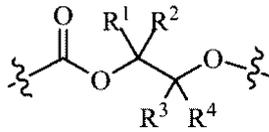
【0289】

ある実施形態において、置換されたポリエステルポリオールに分画は、約2%～約50%である。ある実施形態において、この方法は、接着剤配合物中のポリエステルポリオールの2%～5%を二酸化炭素と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導される脂肪族ポリカーボネートポリオールと置換することを含む。ある実施形態において、配合物中のポリエステルポリオールの5%～10%、10%～20%、20%～30%、または30%～50%が置換される。

【0290】

ある実施形態において、これらの方法は、基本ポリウレタン接着剤配合物を修飾することを含み、基本配合物はポリエーテルポリオールを含む。修飾は、ポリエーテルポリオールのいくらかの分画を、二酸化炭素と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導され、構造：

【化68】



を持つ主要繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネートポリオールと置換することによって行われ、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 の各々は、上に定義され、本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される通りである。

【0291】

ある実施形態において、置換されたポリエーテルポリオールの分画は、約2%～約50%である。ある実施形態において、この方法は、接着剤配合物中のポリエーテルポリオールの2%～5%を二酸化炭素と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導される脂肪族ポリカーボネートポリオールと置換することを含む。ある実施形態において、配合物中のポリエーテルポリオールの5%～10%、10%～20%、20%～30%、または30%～50%が置換される。

【0292】

上記方法のある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、それが置換されるポリエステルまたはポリエーテルと実質的に同じOH番号を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、それが置換されるポリエステルまたはポリエーテルと実質的に同じ官能数を有する。ある実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、それが置換されるポリエステルまたはポリエーテルポリオールとは実質的に異なるOH番号を有し（例えば、5%よりも多く異なる、10%よりも多く異なる、または25%よりも多く異なる）、この方法は、基本配合物に対してブレンドされたポリオールのOH番号の結果として生じる差異に対応するように、接着剤配合物中に含まれるイソシアネートの量を調節するさらなるステップを含む。

【実施例】

【0293】

実施例

実施例X～Yの一般配合物および試験手順：

原材料

実施例1～5に記載される配合物は、次の原材料を使用する。

約800～約3000 g/molの範囲の分子量を持つポリプロピレンカーボネート（PPC）ジオール

すべてのポリオールの多分散性指数は1.2未満であった

すべてのポリオールは、ジオール鎖移動剤で開始した（すなわち、それらは式P2である）

すべてのジオールは、官能価2.0であり、不飽和または他の官能性を持た

10

20

30

40

50

ない

ヒドロキシルは、約 85% の第 2 級と 15% の第 1 級との混合物である

2000 g/mol の分子量を持つ線状脂肪族エチレン/ブチレンポリエステルジオール (EBD)

官能価 2.2 を持つ変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) (MM103)

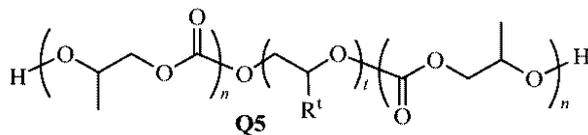
エステル系イソシアネート末端 2 官能価プレポリマー

従来のスズ型ポリウレタン触媒

接着促進剤および他の添加剤

78-083 は、ジプロピレングリコールで開始され、 $M_n = 1,940 \text{ g/mol}$ 、 $PDI = 1.06$ を有し、99% を上回る -OH 末端基および 99% を上回る炭酸結合を含有する (開始剤を除く) ポリ (プロピレンカーボネート) ポリオール。この材料は、式 Q5 に従い、

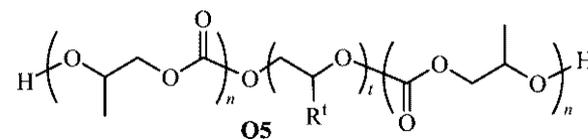
【化 69】



式中、 R^t はメチルであり、 t は 2 であり、 n は、組成物中の平均で、約 8.8 である。

58-064 は、ジプロピレングリコールで開始され、 $M_n = 3,180 \text{ g/mol}$ 、 $PDI = 1.04$ を有し、99% を上回る -OH 末端基および 99% を上回る カーボネート結合 を含有する (開始剤を除く) ポリ (プロピレンカーボネート) ポリオール。この材料は、式 Q5 に従い、

【化 70】



式中、 R^t はメチルであり、 t は 2 であり、 n は、組成物中の平均で、約 1.5 である。

【0294】

手順

実施例 1 ~ 5 において、以下の一般手順を使用した。

ポリオールを加熱し、2 mm 真空下で脱気して残留揮発性成分を除去した。

場合によっては、プレポリマーを作製した。実験にプレポリマーが必要なときは、特定のポリオールを MM103 と反応させることによって作製した。これらのプレポリマー材料を完全に混合し、次いで、発泡が最小化するまで 2 mm の真空下で再度脱気した後、特定の温度および時間で乾燥窒素で被覆して反応を完了させた。

プレポリマーの場合、標準ジブチルアミン滴定法を使用して残りの未反応イソシアネート基を測定した。

必要に応じて、次いで、ポリオール有効ヒドロキシル価を、最終 NCO 測定から逆算し、さらなる実験のための実用基準を得た。

いくつかの配合物の場合、プレポリマーステップを省略する「ワンショット」アプローチによって、最終ポリマーを作製した。

未反応のイソシアネートに対し一旦特徴付けられると、次いで、種々の化学量論比で多様な共反応剤を使用し、プレポリマーを所与の実験配合物中に反応させた

典型的に、最終脱気も、全ての材料がラボ混合器中で完全に混合された後に発生した。次いで、硬化後のいくつかの例において、指定されるように、混合物を結合基材に適用するか、またはしたがって、実質的な硬化が発生する前のいくつかの例において、ホットメルト系もしくは2K反応系を作製した。

また、ホットメルトまたは反応系としての見込みを示す配合物の場合、極限引張強度、局限伸長性、および100%、300%、および500%伸長での応力測定値を含む、ASTM D412特性を試験するために、シートサンプルを作製した。

引張強度の測定は、ASTM D624 Die CおよびASTM D1938に従って行った。

10

(実施例1)

【0295】

MM103を含むプレポリマーは、PPC 74-083から作製し、測定NCO含有量7.79%にした。ブロック化ジアミン(ChemturaからのDuracast 3C-LF)およびMDIから最終系を作製した。この系を300Fに30分間加熱し、次いで、温度を275Fに16時間低減した。

【0296】

結果：275°Fでの硬度は、75Aであり、PPCジオールが唯一の大分子材料である任意の他の系よりも、この温度ではるかに硬性であった。室温で、標本は76Dに硬化し、脆性であった。しかしながら、この技法を使用する1K系は、高速硬化の見込みがあり、反応性ホットメルト接着剤であり、湿度に依存せず、ポリウレタン材料に対して異常に高い温度で作用することができる。

20

(実施例2)

【0297】

ポリエステル系プレポリマー(BayerからのMS242プレポリマー)を、PPCポリオール系プレポリマー(実施例1に記載されるものに類似するが、PPC58-064に基づき、8.1%のNCO%を有する)と合わせ、伝統的な第3級アミノ触媒系(Dabcoからの33LV)およびBDO(1,4-ブタンジオール)で硬化した。配合物は、30重量パーセントのPPCポリオールであった。ゲル時間は、約2分であった。複数の試験ブランクを作製し(脱型時間約1時間)、試験した。

30

ASTM D412 試験結果(図9参照)

引張：7,160 psi / 7,460 psi / 6,200 psi

伸長：500% / 520%

弾性率：100% 1,215 / 1215 psi; 300% 2,670 / 2,760 psi; 500% 7,160 / 6,840 psi

引張設定：500% + 伸長後25%

デュロメーター：室温で85A

(実施例3)

40

【0298】

実施例2に記載されるPPCプレポリマー(NCO% 8.1)をEBDと反応させ、その反応が完了した後、ブロック化ジアミンとさらに反応させた。この配合物において、PPCは、28%の総ポリマー重量を含む。この混合物を型に注ぎ、300Fのオープンに入れた。30分後、材料は堅固にゲル化した。材料を280Fで4時間さらに硬化した後、硬度は275Fで80Aであった。

【0299】

結果：室温で硬度は88Aに増加し、靱性および弾性であった。さらなる材料を275Fで終夜硬化させた。275Fで22時間後、材料は81Aと測定され、室温でその硬度は85Aに増加した。単一引張サンプルをシートから切断したところ、測定値は3860

50

p s iであり、室温に冷却した後わずか2時間で、100% modはわずか720 p s iとなり、熱可塑性を示した。

(実施例4)

【0300】

H M 4、H M 5、H M 6、およびH M 7と指定された4つの別個のホットメルト配合物は、ほぼ等量部のP P CポリオールおよびE B Dを含む同じ成分で配合した。最初の3つは、反応性ホットメルトであり、H M 7は真のホットメルトであった。イソ理論は、4つの配合物にわたって異なった。

【0301】

結果：すべてのこれらの配合物は、基材に対する著しい結合を有したが、それらは室温で比較的軟性であった。H M 7は、永久に粘着性の接着剤として使用することができる。硬度の中度の増加を伴い、鞋底接着剤として適用可能であり得る。

(実施例5)

【0302】

実施例4に類似する配合物を、E B Dに対して増加量のP P C(約2:1)で作製した。この系は、真のホットメルトおよび反応系の両方として試験した。

【0303】

ホットメルト結果：木材への結合に優れ、アルミニウムへの結合は非常に良く、標準の市販ホットメルトよりも良好であった。デュロメーター硬度は75 Aであって、50 Aに急速に低下し、軟性接着剤材料に典型的であった。

【0304】

反応系結果：アルミニウム、鋼、P V C、ナイロン、アクリル、ポリカーボネート、アセタール、およびA B Sへの結合は、等しく優れていた。物理特性を測定した。引張グラフは、900%以上の非常に高い伸長を示し、ポリマーの連続段階的産出を伴い、D 6 2 4、D i e C引裂もいくらかの産出を示したが、通常予想されるような突然の破壊は示さなかった。さらに、D 1 9 3 8分割引裂は、引裂抵抗の顕著な段階的増加を示し、靱性を示した。(図10、11、および12参照)。この接着剤は、非常に軟性の糊としての多様な基材に対し、反応系としてその良好な特性を呈する。A S T M D 1 0 0 2試験は、アルミニウムストリップ上で300 p s iのL S S結果をもたらした。この試験では、粘着破断も接着破壊もなかった。代わりに、応力を測定した時点で、ストリップは、試験の延長限界まで熱可塑的にスライドして離れた。

(実施例6)

【0305】

実施例1~5に記載される研究を基に、履物および織物適用を目的とする二成分接着剤系を配合した。P P Cポリオールを含有するウレタン接着剤系の性能を、P P Cポリオールを含まない同等系と比較した。

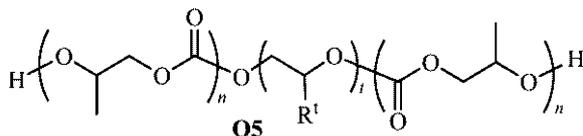
【0306】

原材料

1000 Mwポリプロピレンカーボネート(P P C)ジオール(官能価2.0、P D I 1.2未満、および85/15第2級/第1級ヒドロキシ基)。この材料は、

式Q5

【化71】



に一致し、式中、R^tはメチルであり、tは1であり、nは、組成物中で平均約4.5である。

P a n o l a m P i o t h a n e 5 0 - 2 0 0 0 E B A、2 0 0 0 M wの線

10

20

30

40

50

状脂肪族ポリエステルジオール

官能価 2 . 2 の変性ジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート (M D I)

(M M 1 0 3)

ブタンジオール鎖延長剤

【 0 3 0 7 】

手順

ほぼ等比率の P P C ポリオールおよび E B A ポリエステルポリオールの組合せである、7 ~ 8 % N C O プレポリマーを生成した。次いで、適用後に配合物のポリオール側をプレポリマーと完全に反応させて、最終接着剤を得た。硬化時間を熱で加速させることができ、大半の接着剤と同様に、結合強度は経時的に増加し続ける。配合物は、100% V O C を含まない。

10

【 0 3 0 8 】

1000 Mw E B A ポリエステルポリオールを Novomer 1000 mw P P C ポリオールと置換した、同等のベースライン接着剤を作製した。配合物のすべての他の成分は変更していない。

【 0 3 0 9 】

配合された接着系は、一般に織物、履物、スポーツ用品、および他の類似の適用において使用されるため、配合ゴムおよび E V A 基材の両方で試験した。

【 0 3 1 0 】

結果

得られた結果は以下の通りである (図 1 3 および 1 4 参照) :

剥離試験結果 (配合ゴム基材)

約 3 6 % の 1 0 0 0 M w P P C ポリオールを含有する配合系 : 3 . 2 k g / c m 、 接着破壊

P P C ポリオールを 1 0 0 0 M w ポリエステルポリオールに置換した同等系 : 1 . 4 5 k g / c m 、 接着破壊

剥離試験結果 (E V A 基材)

約 3 6 % の 1 0 0 0 M w P P C ポリオールを含有する配合系 : 5 超 ~ 6 k g / c m 、 基材引裂

20

【 0 3 1 1 】

P P C ポリオールの標準ポリエステル系二成分反応性接着剤への添加は、ゴム基材に対する接着剤強度を倍増させた。同じ P P C 系は、基材破壊をもたらすのに十分な強度とともに、E V A 基材への優れた接着を呈した。より広くは、ポリ (プロピレンカーボネート) 骨格は、様々な適用機会に加えて、改善された接着および高い強度特性の両方を付与すると考えられる。P P C ポリオールは、既存のポリエステルポリオールと完全に適合可能であり、一般的なウレタン触媒および他の添加剤と良好に反応した。

(実施例 7)

【 0 3 1 2 】

実施例 7 において、一連の反応性一成分接着剤を配合し、それらの性能の定性的評価を完了した。この実施例において、測定された O H 番号 1 8 1 を持つ P P C ジオールが利用された。

40

【 0 3 1 3 】

手順 :

P P C ポリオールを、1 / 2 / 1 当量比のポリオール : イソシアネート : 鎖延長剤中で配合し、約 7 . 5 % N C O のプレポリマーを生成した。最初に、2 , 4 / 4 , 4 - M D I の必要量を 3 首フラスコに計量し、8 0 に加熱した。脂肪族ポリカーボネートポリオールを 5 0 に加熱し、反応温度が約 8 0 で維持されるような速度で攪拌しながらイソシアネートに添加した。すべてのポリオールを添加した後、さらに 3 時間攪拌しながら加熱を続けた。プレポリマーを瓶に移し、乾燥 N₂ 下で密封した。プレポリマー組成物は、以下に示される。

50

【数 1】

Novomer	ポリオール	2, 4-MDI
1/2/1	308	250

【0314】

NCO含有%を測定し、理論的に計算された値と比較したところ、良好な一致を有することが示された。

【0315】

次いで、プレポリマーをラップせん断試験に共する（接着剤で結合された金属標本 ASTM D1002のラップせん断強度）。1インチ幅の冷間ロールスチールプレートを、1/2インチでマーキングした。10gのプレポリマーを用意し、0.1gのガラスペーサービーズを添加して混合した。次いで、混合物を金属切片のうちの1つの1/2インチ×1インチの面積内に広げ、第2の切片を第1の切片に1/2インチ重ね、2つのストリップを一緒に把持して、室温で72時間放置して硬化させた。各プレポリマーに対し3つのサンプルを調製する。72時間の硬化後、試験標本をInstron中で把持し、分離した。

（実施例8）

【0316】

実施例8において、一連の反応性二成分接着剤を配合し、それらの性能の定性的評価を完了した。この実施例において、測定されたOH番号181を持つ620Mw PPCジオールを、1/2/1および1/3.5/1当量比のポリオール：イソシアネート：鎖延長剤中で配合し、それぞれ約7%および約14% NCOプレポリマーを生成した。最初に、2, 4/4, 4-MDIの必要量を3首フラスコに計量し、80に加熱した。粘度が高すぎて容易に注ぐことができない場合は、脂肪族ポリカーボネートポリオールを50またはそれよりもわずかに高温に加熱した。反応温度が約80で維持されるような速度で攪拌しながら、ポリオールをイソシアネートに添加した。すべてのポリオールを添加した後、さらに3時間攪拌しながら加熱を続けた。プレポリマーを瓶に移し、乾燥N₂下で密封した。プレポリマー組成物は、以下に示される。

【数 2】

Novomer	ポリオール	2, 4-MDI
1/2/1	308	250
1/3.5/1	308	437.5

【0317】

NCO含有%を測定し、理論的に計算された値と比較したところ、良好な一致を有することが示された。

【数 3】

	理論的 NCO%	測定された NCO%		平均
		1	2	
ポリオール				
ポリ G 20-181	14.05	12.63	12.56	12.60
PTMEG 650	13.74	13.48	13.42	13.45
CAPA 2067A	13.81	13.84	13.78	13.81
Novomer	14.09	13.70	13.64	13.67

【0318】

次いで、プレポリマーをラップせん断試験に共する（接着剤で結合された金属標本 A S

TM D1002のラップせん断強度)。1インチ幅の冷間ロールスチールプレートを、1/2インチでマーキングした。10gのプレポリマーおよび等量のブタンジオールと一緒に混合し、次いで、0.1gのガラススパーサービーズを添加して混合し、最後に1滴のスズ触媒(T-9)を添加して混合した。次いで、混合物を金属切片のうちの1つの1/2インチ×1インチの面積内に広げ、第2の切片を第1の切片に1/2インチ重ね、2つのストリップを一緒に把持して、室温で72時間放置して硬化させた。各プレポリマーに対し3つのサンプルを調製する。72時間の硬化後、試験標本をInstron中で把持し、分離する。

実施例9：

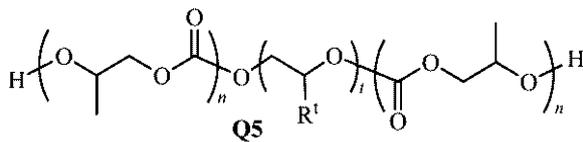
【0319】

この実施例において、目的は、ポリウレタン接着剤中のCO₂系ポリ(プロピレン-カーボネート)ジオール(PPCジオール)Novomer 58-076の性能を決定することであった。

【0320】

NOV-58-076は、ジプロピレングリコールで開始され、Mn816g/mol、PDI1.15を有し、99%超の-OH末端基および99%超のカーボネート結合を含有する(開始剤を除く)ポリ(プロピレンカーボネート)ポリオールである。この材料は、式Q5に従い、

【化72】



式中、R^tはメチルであり、tは2であり、nは、組成物中の平均で、約3.3である。

【0321】

二成分接着剤は、Novomer 58-076ポリオール、1,4-BDを鎖延長剤として、および4,4'-MDIイソシアネートを、MDI/ポリオール/鎖延長剤等量比2.02/1/1で配合した。参照として、二成分ポリウレタン接着剤は、Eternacol UH-50ポリカーボネートポリオール、1,4-BD鎖延長剤、および4,4'-MDIイソシアネートを使用して、ならびにFomrez 44-160ポリエステルポリオール、1,4-BD鎖延長剤、および4,4'-MDIイソシアネートを使用して配合した。すべてのポリウレタン系は、同じ硬性セグメント濃度で配合した。

【0322】

ポリオールおよび鎖延長剤(既に脱気されている)を70℃で予熱し、Speed Mixerカップに計量し、塩化ベンゾイルを添加し、すべての成分をSpeed Mixer(FlackTek Inc.)によって60秒間2200rpmで混合した(成分B)。この混合物をさらに15分間70℃で馴化させた。

【0323】

必要な量の溶解MDIをシリンジに入れ、70℃で馴化させた(成分A)。

【0324】

金属プレートを120℃で馴化させた。成分Aを成分Bに添加し、すべての成分をSpeed Mixerによって20秒間2200rpmで混合した。混合直後に、約0.075gの樹脂を、各プレートの重なる面積の中心に置いた。ゲル時間前に、2つのプレートを重なる面積を介して接合し、把持具で閉じ、120℃で2時間、続いて110℃で20時間放置して硬化させた。試験前に5日間、室温条件でサンプルを熟成した。

【0325】

二成分ポリウレタン接着剤は、直鎖イソシアネート4,4'-MDIである成分Aと、ポリオール、鎖延長剤、および少量の塩化ベンゾイルの混合物である成分Bからなる。E

10

20

30

40

50

ternacoll UH-50系のゲル時間は、速すぎて接着剤試料の調製中に扱うことができない。ゲル時間をわずかに増加させるために、塩化ベンゾイルを少量添加した。

【0326】

NCOPレポリマーに基づく二成分ポリウレタン系も速すぎるため（ゲル時間60秒）、同様に、接着剤サンプルの研究室調製に対し実践的でなかった。

【0327】

両方の種類のポリウレタン接着剤（Novomer 58-076ポリオールおよびEternacoll UH-50に基づく）は、類似の応力-歪み特性を呈し、低い歪み（約2%歪み）で降伏を有した。室温での接着特性も同様であった。しかしながら、Novomer 58-076に基づく接着剤は、予想外に、Eternacoll UH-50で作製された接着剤と比較して、70℃ではるかに良好な接着剤強度の保持を呈した。Novomer 58-076接着剤の70℃での降伏応力の保持は、Eternacoll UH-50接着剤の29%と比較して、61%であった。Novomer 58-076接着剤の70℃での降伏歪みは、室温と比較してわずかに増加した。降伏歪みは、Eternacoll UH-50ポリオール系接着剤の場合に減少した。

【数4】

二成分ポリカーボネートPU接着剤の特性に対する温度の影響

接着剤の種類	UH-50 (50% HS)	Novomer 58-076 (50% HS)
室温での特性		
破壊荷重 N/mm ²	1166 ± 156	1850 ± 266
破断する引張エネルギー lbf/in ²	17 ± 2	27 ± 4
モジュラ psi	181099 ± 31962	188948 ± 19184
降伏応力 , psi	3566 ± 120	3542 ± 164
降伏歪み , %	2.10 ± 0.17	2.19 ± 0.16
50°Cでの特性		
破壊荷重 N/mm ² , 50°C,	429 ± 52	2631 ± 317
破断する引張エネルギー 50°C, in-lbf/in ²	1.676 ± 0.063	67 ± 17
モジュラ 50°C, psi	105243 ± 9918	109948 ± 10556
降伏応力 , 50°C, psi	1854 ± 210	2707 ± 155
降伏歪み 50°C, %	2.13 ± 0.06	3.05 ± 0.46
70°Cでの特性		
破壊荷重 N/mm ² , 70°C,	251 ± 17	586 ± 62
破断する引張エネルギー 70°C, in-lbf/in ²	0.431 ± 0.068	3.03 ± 0.76
モジュラ 70°C, psi	128160 ± 17070	117612 ± 22535
降伏応力 70°C, psi	1039 ± 89	2174 ± 109
降伏歪み 70°C, %	1.02 ± 0.15	2.75 ± 0.54

【0328】

さらに、Novomerポリオールは、耐溶媒性、明瞭度、および基材の範囲への接着を含む多数のさらなる性能分野において好ましく機能し、これらの結果は図1~7に要約される。

【0329】

Novomer PPCをポリエステルポリオールと20~58%の範囲にわたってブレンドすることによって（純水な材料の場合、上記のものに類似する配合物を使用する）、一連の軟性および硬性接着剤を調製した。これらの配合物の特性の要約は、図8に示される。

【表 2 A】

表 2. ポリカーボネートポリオールに基づく二成分ポリウレタン接着剤の配合および特性				
接着剤の種類	Novomer 58-076 (50% HS)		UH-50 (50% HS)	
配合 (pbw)				
成分 B				
Novomer 58-076	14.025		13	
1,4-ブタンジオール	2.052		2.381	
塩化ベンゾイル	3 滴		3 滴	
成分 A				
Mondur M	11.949		11.522	
硬性セグメント, %	50		50	
接着剤サンプルの調製				
成分温度, °C	70		70	
ゲル時間	3-4 分		100 秒	
硬化時間および温度	120°C で 2 時間		120°C で 2 時間	
硬化後時間および温度	110°C で 20 時間		110°C で 20 時間	
		特性の保持 (70°C/RT) %		特性の保持 (70°C/RT) %
室温での接着剤特性				
破壊荷重, N/mm ²	1850 ± 266		1166 ± 156	
破断する引張エネルギー, m-lbf/in ²	27 ± 4		17 ± 2	
モジュラス, psi	188948 ± 19184		181099 ± 31962	
降伏応力, psi	3542 ± 164		3566 ± 120	
降伏歪み, %	2.19 ± 0.16		2.10 ± 0.17	
70°C での特性				
破壊荷重, 70°C, N/mm ²	586 ± 62	32	251 ± 17	21
破断する引張エネルギー, 70°C, m-lbf/in ²	3.03 ± 0.76	11	0.431 ± 0.068	2.5
モジュラス, 70°C, psi	117612 ± 22535	62	128160 ± 17070	71
降伏応力, 70°C, psi	2174 ± 109	61	1039 ± 89	29
降伏歪み, 70°C, %	2.75 ± 0.54	125	1.02 ± 0.15	50

10

20

30

【0330】

同等物

本出願において引用されるすべての資料（限定されないが、特許および特許出願を含む）は、そのような文献および類似の資料の形式にかかわらず、その全体が参照により本明細書に明示的に組み込まれる。組み込まれた文献および類似の資料のうちの1つ以上が、本出願（限定されないが、定義された用語、用語の使用、説明される技術等）と異なるか、または矛盾する場合は、本出願を優先する。

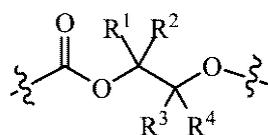
一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目 1)

二酸化炭素と1つ以上のエポキシドとの共重合から誘導され、構造：

40

【化 8 1】



を持つ主要繰り返し単位を有する1つ以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールから誘導されるセグメントを含むポリウレタン接着剤組成物であって、式中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、-H、フッ素、任意に置換されたC₁₋₄₀脂肪族基、任意に置換されたC₁₋₂₀ヘテロ脂肪族基、および任意に置換され

50

たアリール基からなる群から選択され、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 のうちのいずれが2つ以上が、任意に介在する原子と一緒にあって、1つ以上のヘテロ原子を任意に含有する1つ以上の任意に置換された環を形成してもよい、ポリウレタン接着剤組成物。

(項目2)

前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、末端基のうちの少なくとも99%、少なくとも99.5%、少なくとも99.7%、または少なくとも99.8%が-OH基であることを特徴とする、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目3)

前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とエチレンオキシドとのコポリマーを含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

10

(項目4)

前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とプロピレンオキシドとのコポリマーを含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目5)

前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とエチレンオキシド、ならびにプロピレンオキシド、1,2-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、スチレンオキシド、および高級オレフィンのエポキシドからなる群から選択される1つ以上のさらなるエポキシドとのターポリマーを含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

20

(項目6)

前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、二酸化炭素とプロピレンオキシド、ならびにエチレンオキシド、1,2-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、スチレンオキシド、および高級オレフィンのエポキシドからなる群から選択される1つ以上のさらなるエポキシドとのターポリマーを含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目7)

前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、約500g/mol~約10,000g/mol、または約500g/mol~約5,000g/mol、または約500g/mol~約4,000g/mol、または約500g/mol~約3,000g/mol、または約500g/mol~約2,500g/mol、または約500g/mol~約1,500g/molの範囲の数平均分子量(M_n)を有する、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

30

(項目8)

前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、前記ポリオール中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが95%以上であるか、または99%以上であることを特徴とする、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目9)

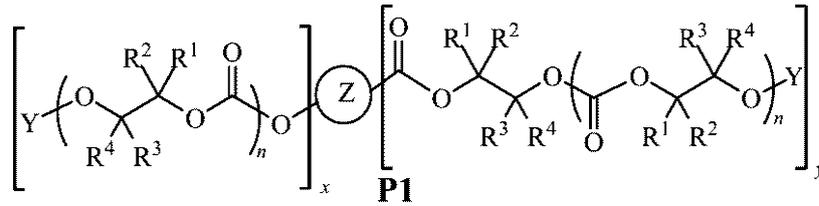
前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、前記ポリオール中の平均として、カーボネート結合のパーセンテージが99%以上であることを特徴とする、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

40

(項目10)

項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物であって、前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、構造P1:

【化 8 2 - 1】



を有し、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 が、ポリマー鎖内での各発生時に独立して、 $-H$ 、フッ素、任意に置換された C_{1-30} 脂肪族基、および任意に置換された C_{1-20} ヘテロ脂肪族基、および任意に置換された C_{6-10} アリール基からなる群から選択され、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 のうちいずれか2つ以上が、任意に介在する原子と一緒に、1つ以上のヘテロ原子を任意に含有する1つ以上の任意に置換された環を形成してもよく、

10

Y が独立して、各発生時に、 $-H$ 、または本明細書でクラスおよびサブクラスに記載される鎖延長部分のうちいずれかに結合する部位であり、

n が独立して、各発生時に、約3～約1,000の整数であり、

【化 8 2 - 2】



20

が、多価部分であり、

x および y が、各々独立して、0～6の整数であり、 x と y の和は、2～6である、ポリウレタン接着剤組成物。

(項目11)

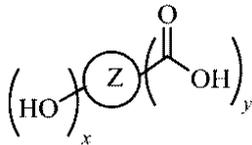
【化 8 2 - 3】



30

が、式：

【化 8 3 - 1】



40

を有する多官能性連鎖移動剤から誘導される、項目10に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目12)

【化 8 3 - 2】



が、二価アルコールから誘導される、項目11に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目13)

y が0であり、 x が2を超える、項目11に記載のポリウレタン接着剤組成物。

50

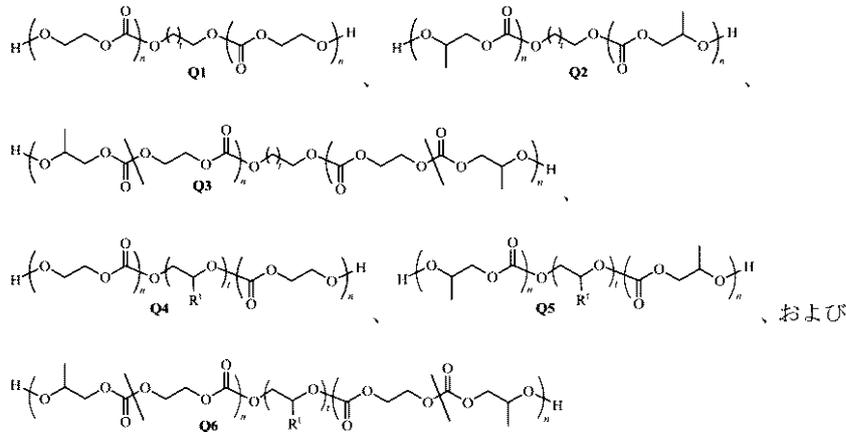
(項目14)

ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびそれらの混合物からなる群から選択される1つ以上のさらなるポリオールをさらに含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目15)

項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物であって、前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、

【化84】



10

20

からなる群から選択され、

式中、tは、1～12の整数であり(1および12を含む)、およびR^tは独立して、各発生時に、-H、または-CH₃である、ポリウレタン接着剤組成物。

(項目16)

100重量部のポリオール成分を含み、前記脂肪族ポリカーボネートポリオールが、約5部～100部の前記ポリオール成分を含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目17)

0.01～20重量部の1つ以上の鎖延長剤をさらに含む、項目16に記載のポリウレタン接着剤組成物。

30

(項目18)

0～20重量部の1つ以上の反応性小分子ををさらに含む、前記反応性小分子が、ヒドロキシル、アミン、チオール、およびカルボン酸からなる群から選択される官能基を含む、項目16に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目19)

前記反応性小分子が、ジオールを含む、項目18に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目20)

0～10重量部の1つ以上の添加剤をさらに含む、前記添加剤が、充填剤、粘土、遮断剤、安定剤、揺変性材料、可塑剤、相溶化剤、着色剤、UV安定剤、または難燃剤からなる群から選択される、項目16に記載のポリウレタン接着剤組成物。

40

(項目21)

脂肪族ポリイソシアネートから誘導されたウレタン結合を含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目22)

芳香族ポリイソシアネートから誘導されたウレタン結合を含む、項目1に記載のポリウレタン接着剤組成物。

(項目23)

項目1～22のいずれか1項に記載の接着剤組成物であって、前記接着剤によって2つ

50

の基材間に形成された硬化結合が、少なくとも50の温度に加熱されたとき、その室温強度の少なくとも50%を保持し、前記室温強度が、ASTM D1002ラップせん断試験によって各温度で測定され、比較される強度インジケータが、破壊荷重(Load at Failure)、破断する引張エネルギー(Tensile Energy to Break)、降伏応力(Stress at Yield)、および降伏歪み(Strain at Yield)からなる群から選択される、接着剤組成物。

(項目24)

接着剤によって形成された前記硬化結合が、60の温度に加熱されたとき、または70の温度に加熱されたとき、その室温強度の少なくとも50%を保持する、項目23に記載の接着剤組成物。

(項目25)

破壊荷重、破断する引張エネルギー、または降伏歪みのうちの少なくとも1つが、50で、室温でよりも高い、項目23に記載の接着剤組成物。

(項目26)

前記接着剤の硬化サンプルが、トルエン中、室温で1週間の浸漬時に5%未満質量が増加することを特徴とするか、または前記接着剤の硬化試料が、キシレン中で室温で1週間の浸漬時に1%未満質量が増加することを特徴とする、項目1~22のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

(項目27)

項目1~26のいずれか1項に記載の接着剤組成物を形成するように硬化する、接着剤配合物。

(項目28)

前記配合物が、前記脂肪族ポリカーボネートポリオールから合成されたポリウレタンプレポリマーを含む1部の接着剤である、項目27に記載の接着剤配合物。

(項目29)

前記配合物が、第1の成分と、第2の成分と、を含む二成分配合物であり、前記第1の成分が、前記脂肪族ポリカーボネートポリオールのうちの1つ以上を含み、前記第2の成分が、1つ以上のイソシアネートを含む、項目27に記載の接着剤配合物。

(項目30)

前記配合物が、少なくとも1つのポリウレタンプレポリマーを含む、湿気硬化ポリウレタンホットメルト配合物であり、前記ポリウレタンプレポリマーが、少なくとも1つの芳香族ポリイソシアネートと、前記脂肪族ポリカーボネートポリオールとの反応生成物である、項目27に記載の接着剤配合物。

(項目31)

2つの基材を接合する方法であって、項目27~30のいずれか1項に記載の接着剤配合物を少なくとも1つの基材に適用するステップと、両方の基材が前記接着剤配合物と接触するように前記基材を配置するステップと、前記接着剤配合物を硬化させるステップと、を含む、方法。

(項目32)

ポリウレタン接着剤の高温強度を改善する方法であって、前記接着剤が、ポリオール成分およびイソシアネート成分を含み、前記ポリオール成分の一部を、二酸化炭素および1つ以上のエポキシドの共重合から誘導された脂肪族ポリカーボネートポリオールと置換するステップを含む、方法。

10

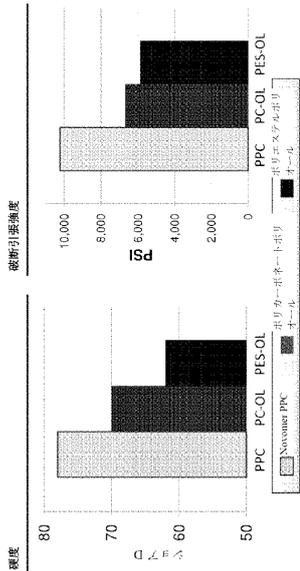
20

30

40

【図1】

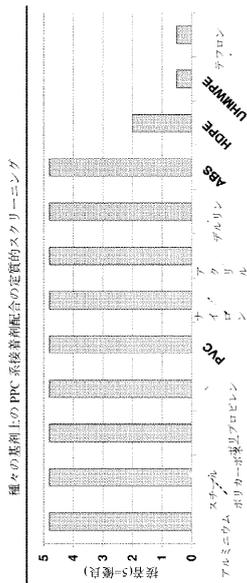
TPU中のPPCの初期評価値は極めて高い硬度および引張強度を示した



【図1】

【図3】

大部分の基材への接着は優良である

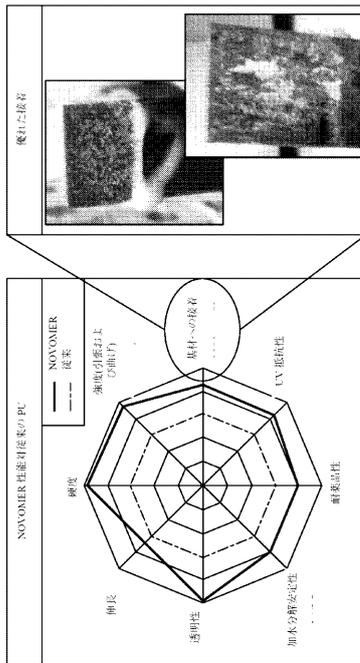


PPC 着床は本質的に良好な接着を付与し、乾燥モードはほぼ常に粘性である

配合組成: 配合割合は 2:1 PPC (ポリエチレンポリカーボネイト) 22.5Ph 炭性 44.5MDI, 8% 重量* PPC 含有する
試験環境: サンプルを MEK で 2 時間洗浄し、接着剤を室温で適用した後、約 100°C で 1 時間硬化させた。

【図3】

【図2】

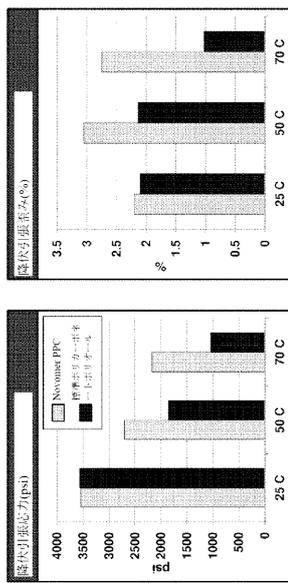


コーティング、TPU、およびフォームのさらなる開発により優れた接着特性が明らかになった。

【図2】

【図4】

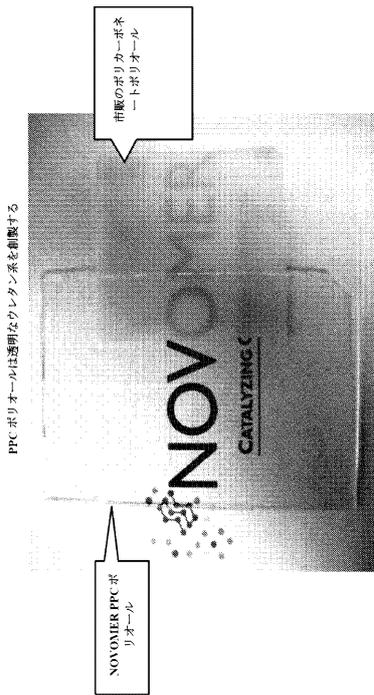
PPCは温度対既存のポリカーボネイトポリオール全体でより良好な強度保持をもたらす



配合組成: ワンショット熱硬化接着剤配合は、4.4MDIおよびPPC (従来のPC-OL) に基づき、50% 重量比で混合して構成され、熱硬化剤としてBDPOおよび安息香ベンゾフェノンを用いてワックス状組成物を形成させる。
試験環境: 接着剤は 100°C で 1 時間硬化させた後、試験片を室温で 1 時間保持した。

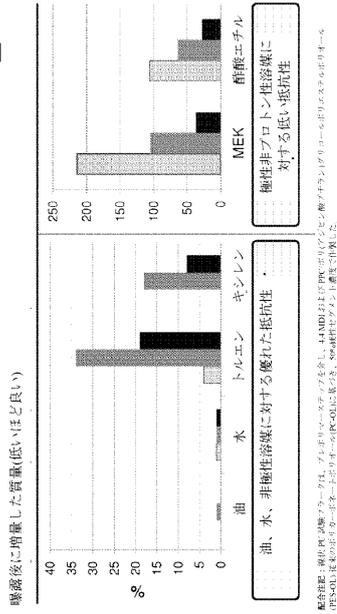
【図4】

【図7】



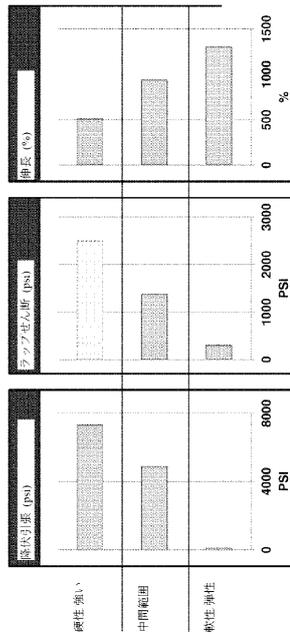
【図5】

初期スクリーニングは油、水、および非極性溶媒に
対し良好な抵抗性を示した



【図8】

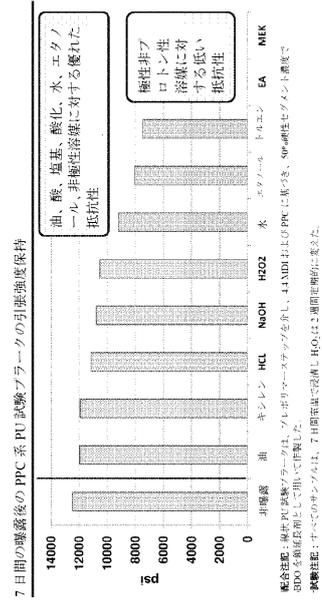
広範の軟性および硬性接着剤は、PPC ポリオールに基づいて
配合され得る



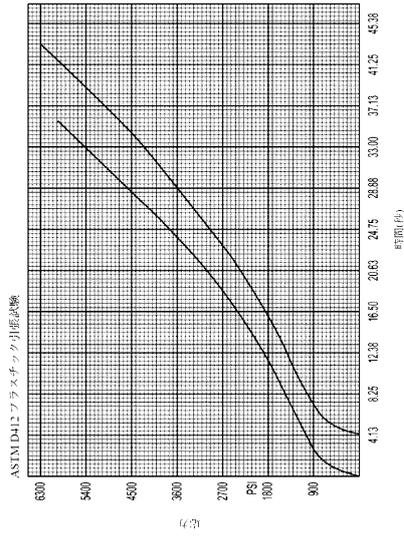
配合注記: PPC 濃度は、ポリエポキシ樹脂ポリオール4および4,4'-ジアジドジフェニルエーテルの成分として用いて20~88重量%に変化した。

【図6】

そしてさらなる試験は、曝露後の物理特性の優れた保持を確認
した

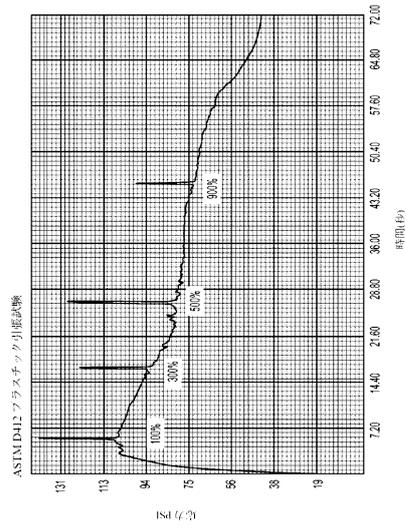


【図9】



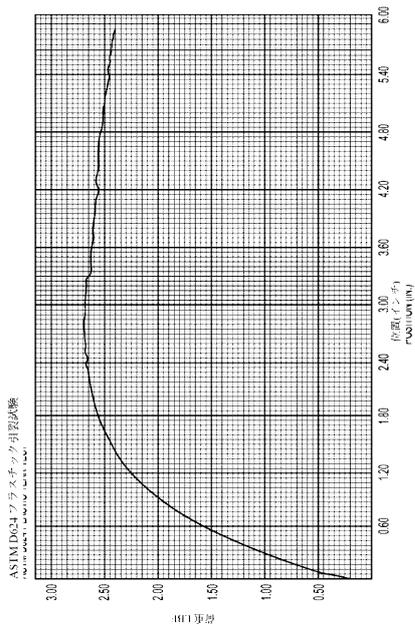
【図9】

【図10】



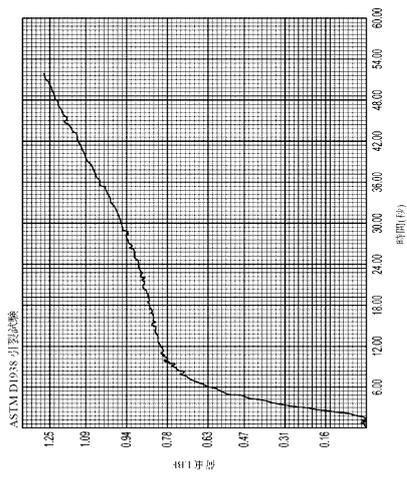
【図10】

【図11】



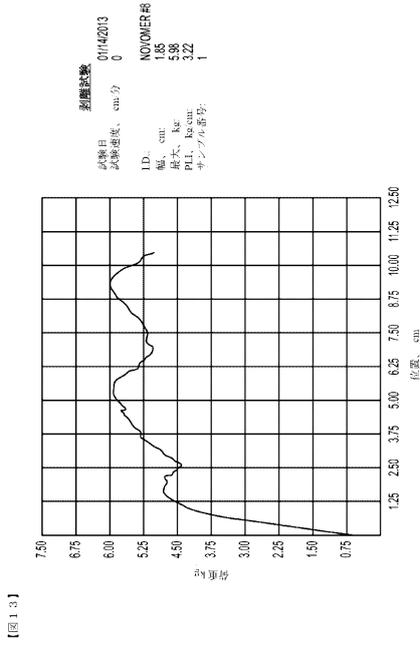
【図11】

【図12】

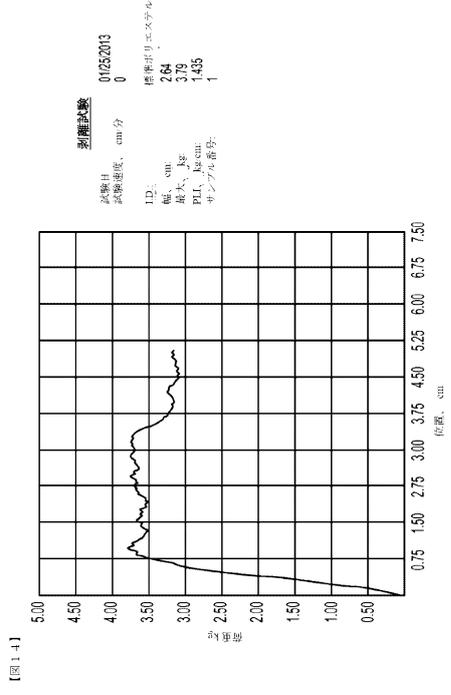


【図12】

【 1 3】



【 1 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 スコット ディー . アレン
アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ダンビー ロード 950, スイート 198, ノボマー, インコーポレイテッド 気付
- (72)発明者 バヒド センディジャレビク
アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ダンビー ロード 950, スイート 198, ノボマー, インコーポレイテッド 気付
- (72)発明者 ジェイムズ オコナー
アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ダンビー ロード 950, スイート 198, ノボマー, インコーポレイテッド 気付

審査官 佐藤 貴浩

- (56)参考文献 特表2015-514848(JP,A)
特表平02-502377(JP,A)
国際公開第2011/138274(WO,A1)
国際公開第2012/004209(WO,A1)
国際公開第2011/163250(WO,A1)
国際公開第2009/119454(WO,A1)
特表2012-502143(JP,A)
特開2008-081518(JP,A)
米国特許第04160853(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10