

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年1月12日(2006.1.12)

【公表番号】特表2005-535744(P2005-535744A)

【公表日】平成17年11月24日(2005.11.24)

【年通号数】公開・登録公報2005-046

【出願番号】特願2004-527523(P2004-527523)

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/66 (2006.01)

C 0 8 G 18/10 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 18/66 A

C 0 8 G 18/10

【手続補正書】

【提出日】平成17年9月27日(2005.9.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 約1,000～約4,000の範囲の数平均分子量および約0.003～約0.015 meq/gの範囲の不飽和末端基を有するポリトリメチレンエーテルグリコールと、

(b) ジイソシアネートと、

(c) ジオールまたはジアミン鎖延長剤と

から調製されるポリウレタンまたはポリウレタンウレアであって、該ポリウレタンまたはポリウレタンウレアは、溶剤中の溶液加工によって製造されるものではないことを特徴とするポリウレタンまたはポリウレタンウレア。

【請求項2】

(a) (i) ジイソシアネートと、(ii) 約1,000～約4,000の範囲の数平均分子量および約0.003～約0.015 meq/gの範囲の不飽和末端基を有するポリトリメチレンエーテルグリコールと、(iii) ジオールまたはジアミン鎖延長剤とを提供する工程と、

(b) 前記ジイソシアネートと、前記ポリトリメチレンエーテルグリコールと、前記ジオールまたはジアミン鎖延長剤とを反応させてポリウレタンまたはポリウレタンウレアを形成する工程と

を含むポリウレタンまたはポリウレタンウレアの製造方法であって、該ポリウレタンまたはポリウレタンウレアは、溶剤中の溶液加工によって製造されないことを特徴とするポリウレタンまたはポリウレタンウレアの製造方法。

【請求項3】

(a) 約1.1:1～約10:1のNCO:OH当量比を維持しながら(i) ジイソシアネートと(ii) 約1,000～約4,000の範囲の数平均分子量および約0.003～約0.015 meq/gの範囲の不飽和末端基を有するポリトリメチレンエーテルグリコールとを反応させてジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーを形成する工程と、

(b) 前記ジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーをジ

オール鎖延長剤と約 0.75 : 1 ~ 約 1.15 : 1 の OH : NCO モル比において反応させるか、またはジアミン鎖延長剤と約 0.85 : 1 ~ 約 1.10 : 1 の NH₂ : NCO モル比において反応させてポリウレタンまたはポリウレタンウレアを形成する工程とを含むポリウレタンまたはポリウレタンウレアの製造方法であって、該ポリウレタンまたはポリウレタンウレアは、溶剤中の溶液加工によって製造されないことを特徴とするポリウレタンまたはポリウレタンウレアの製造方法。

【請求項 4】

前記ポリウレタンまたはポリウレタンウレアを硬化させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

(a) 約 1,000 ~ 約 4,000 の範囲の数平均分子量および約 0.003 ~ 約 0.015 meq / g の範囲の不飽和末端基を有するポリトリメチレンエーテルグリコールと、

(b) ジイソシアネートと

から調製されるジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーであって、該ジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーは、溶剤中の溶液加工によって製造されるものではないことを特徴とするジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマー。

【請求項 6】

(a) (i) ジイソシアネートと (ii) 約 1,000 ~ 約 4,000 の範囲の数平均分子量および約 0.003 ~ 約 0.015 meq / g の範囲の不飽和末端基を有するポリトリメチレンエーテルグリコールとを提供する工程と、

(b) 約 1.1 : 1 ~ 約 10 : 1 の NCO : OH 当量比を維持しながら前記ジイソシアネートと前記ポリトリメチレンエーテルグリコールとを反応させてジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーを形成する工程とを含むジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーの製造方法であって、該ジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーは、溶剤中の溶液加工によって製造されないことを特徴とするジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーの製造方法。

【請求項 7】

(a) (i) ジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーと (ii) ジオールまたはジアミン鎖延長剤とを提供する工程と、

(b) 前記ジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーを前記ジオール鎖延長剤と約 0.75 : 1 ~ 約 1.15 : 1 の OH : NCO モル比において反応させるか、またはジアミン鎖延長剤と約 0.85 : 1 ~ 約 1.10 : 1 の NH₂ : NCO モル比において反応させてポリウレタンまたはポリウレタンウレアを形成する工程とを含むことを特徴とするポリウレタンまたはポリウレタンウレアの製造方法。

【請求項 8】

前記鎖延長剤が前記ジオール鎖延長剤であることを特徴とする請求項 2、3、4 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記鎖延長剤が前記ジアミン鎖延長剤であることを特徴とする請求項 2、3、4 または 7 に記載の方法。

【請求項 10】

(a) 約 1,000 ~ 約 4,000 の範囲の数平均分子量および約 0.003 ~ 約 0.015 meq / g の範囲の不飽和末端基を有するポリトリメチレンエーテルグリコールと、

(b) ジイソシアネートと、

(c) ジオールまたはジアミン鎖延長剤と

から調製されることを特徴とする熱可塑性ポリウレタンまたはポリウレタンウレア。

【請求項 11】

(a) 約 1,000 ~ 約 4,000 の範囲の数平均分子量および約 0.003 ~ 約 0.015 meq/g の範囲の不飽和末端基を有するポリトリメチレンエーテルグリコールと、

(b) ジイソシアネートと、

(c) ジオールまたはジアミン鎖延長剤と

から成型型中で調製される熱可塑性ポリウレタンまたはポリウレタンウレアを含むことを特徴とする成形品。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

1つの好ましい実施態様において、ポリトリメチレンエーテルグリコールおよび鎖延長剤成分中に含有される全反応性基：イソシアネート基の比が、1:1より大きい。別の好ましい実施態様において、ポリトリメチレンエーテルグリコールおよび鎖延長剤成分中に含有される全反応性基：イソシアネート基の比が、0.8:1 ~ 1:1である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

1つの実施態様において、ポリトリメチレンエーテルグリコールが他のポリエーテルグリコールとブレンドされる。この実施態様において、ポリトリメチレンエーテルグリコールが好ましくは、他のポリエーテルグリコール約 50 重量%まで、より好ましくは約 25 重量%まで、最も好ましくは約 10 重量%までとブレンドされる。他のポリエーテルグリコールが好ましくは、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2-プロピレングリコール)、ポリテトラメチレングリコールおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択される。別の好ましい実施態様において、ポリトリメチレンエーテルグリコールがそのようにブレンドされない。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

1つの実施態様において、(a)(i) ジイソシアネート、(ii) ポリトリメチレンエーテルグリコール、および(iii) ジオールまたはジアミン鎖延長剤を提供する工程と、ジイソシアネート、ポリトリメチレンエーテルグリコールおよびジオールまたはジアミン鎖延長剤を反応させてポリウレタンまたはポリウレタンウレアを形成する工程とによってポリウレタンまたはポリウレタンウレアを調製する。この反応は好ましくは約 40 ~ 約 120 °C において、最も好ましくは約 80 ~ 約 100 °C において行われる。好ましくは、イソシアネート基の、イソシアネート反応性基の合計に対する比は、架橋が望ましくない場合は最適な結果のためにほぼ 1.0 : 1 である。この比が 0.96 : 1 より小さい場合、得られたポリマーの分子量は望ましい分子量よりも低い。他方、前記比が 1.1 : 1 より大きい場合、架橋が生じる。好ましい比は熱可塑性エラストマーについて約 0.98 : 1 ~ 1.02 : 1 である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

別の実施態様において、 $\text{NCO}:\text{OH}$ 当量比を約1.1:1～約10:1に維持しながら、好ましくは少なくとも約1.5:1、より好ましくは少なくとも約1.6:1、最も好ましくは少なくとも約2:1、および好ましくは約8:1までに維持しながら、好ましくは約40～約120、より好ましくは約50～約100の温度においてジイソシアネートとポリトリメチレンエーテルグリコールとを反応させてプレポリマーを形成することによってジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーを製造する。次いで、ジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーとジオール鎖延長剤との反応を、 $\text{OH}:\text{NCO}$ モル比を約0.75:1～約1.15:1、好ましくは少なくとも約0.8:1、より好ましくは少なくとも約0.95:1、および好ましくは約1.05:1までに維持しながら実施する。あるいは、ジイソシアネート末端ポリトリメチレンエーテルウレタンプレポリマーとジアミン鎖延長剤との反応を、 $\text{NH}_2:\text{NCO}$ モル比を約0.85:1～約1.10:1、好ましくは少なくとも約0.95:1、および好ましくは約1.05:1まで、より好ましくは約1.02:1までにおいて実施してポリウレタンまたはポリウレタンウレアを形成する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

前記プレポリマーは安定しており、最終用途の製品の形成時に硬化させる前に別の場所に輸送または移動可能である。あるいは、ポリウレタンまたはポリウレタン-ウレアをすぐに硬化させることができる。例えば、好ましい方法によってプレポリマーを約60～約70まで加熱し、ジオールまたはジアミン鎖延長剤と混合し、次いでそれらを高速度ミキサで十分に混合する。混合の終了後、混入空気を除去するために、形成された均質な樹脂を脱気し、約80～約100の適切な寸法および形状の予熱された金型に流し込む。金型を約80～約100の炉内に配置し、必要な時間、典型的に約16～約24時間、硬化させる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

1つの実施態様において、ポリウレタンまたはポリウレタンウレアは、1:1以上、好ましくは約1.15:1まで、より好ましくは約1.05:1までの、ポリトリメチレンエーテルグリコールおよび鎖延長剤成分中に含有される全反応性基:イソシアネート基の比を有する。これらのポリマーはわずかに架橋される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

別の実施態様において、ポリウレタンまたはポリウレタン-ウレアは、1:1以下、好

ましくは約 $0.80 : 1 \sim 0.99 : 1$ 、より好ましくは約 $0.95 : 1 \sim 0.99 : 1$ の、ポリトリメチレンエーテルグリコールおよび鎖延長剤成分中に含有される全反応性基：イソシアネート基の比を有する。これらはエラストマーであり、架橋されない。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

ファイバーの最終用途の適用において例えば、ポリウレタンおよびポリウレタンウレアの分子量に上限および下限の両方がある。より低分子量のポリマーは好ましくない性質をもたらすことがあり、より高分子量のポリマーは、望ましい形、例えばファイバーに加工するのが難しい。高分子量を有するポリウレタンおよびポリウレタンウレアエラストマーは、概してファイバーの用途に望ましくない。例えば、終端を持たないポリエーテルグリコール（例えば、ポリテトラメチレンエーテルグリコール）を用いて調製されたエラストマーは高分子量をもたらすことが周知である。このため、ポリウレタンまたはポリウレタンウレアの分子量を制御するために、典型的には連鎖停止剤を添加することが必要とされる。本発明に用いられるポリトリメチレンエーテルグリコール中に不飽和末端または終端のほとんどない上記の比率によって、どんな連鎖停止剤をも全く、または必要であるとしてもほとんど添加せずに望ましい分子量を生じさせることが比較的容易である。本発明に用いられるポリトリメチレンエーテルグリコールは、当業者が望ましい範囲内にポリウレタンおよびポリウレタンの分子量を制御することを可能にする少数のアリル末端基を含有する。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0104】

（実施例 11）

3.14%（理論 = 3.14）の NCO 含有量%を有するジイソシアネート末端プレポリマーを PO3G（ $M_n = 2,078 \text{ gm/mol}$ ）および TDI（ $1.9 \text{ mol TDI/mol PO3G}$ ）から調製した。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0105】

（実施例 12）

3.19%（理論 = 3.19）の NCO 含有量%を有するジイソシアネート末端プレポリマーを PO4G（ $M_n = 2,038 \text{ gm/mol}$ ）および TDI（ $1.9 \text{ mol TDI/mol PO3G}$ ）から調製した。