

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-509665
(P2014-509665A)

(43) 公表日 平成26年4月21日(2014.4.21)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8G 18/54 (2006.01)	CO8G 18/54	4 J 0 3 4
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2013-558210 (P2013-558210)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年10月31日 (2013. 10. 31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/029447
 (87) 国際公開番号 WO2012/141841
 (87) 国際公開日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)
 (31) 優先権主張番号 13/051, 002
 (32) 優先日 平成23年3月18日 (2011. 3. 18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

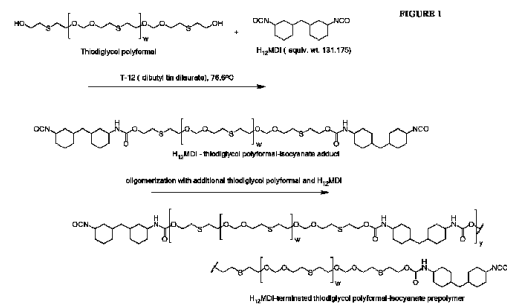
(71) 出願人 502328466
 ビーアールシーデソト インターナショナル, インコーポレイティド
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 91342, シルマー, サン フェルナンドロード 12780
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (72) 発明者 ホブス, スティーブン ジェイ.
 アメリカ合衆国 アリゾナ 85298, ギルバート, イー. キャロブ ドライブ 2682

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ尿素組成物および使用方法

(57) 【要約】

ポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと、アミンを含む硬化剤との反応生成物を含む、ポリ尿素組成物が開示される。本組成物は、航空宇宙適用におけるシーラントとして有用である。航空宇宙用シーラント適用に対して有用な特性が向上したシーラントとしての使用のためのポリ尿素組成物が提供される。本開示の第一の態様において、ポリホルマールポリオールおよび第一のジイソシアナートを含む反応物質の反応生成物を含むポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと；アミンを含む硬化剤と、を含む組成物が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリホルマールポリオールおよび第一のジイソシアナートを含む反応物質の反応生成物を含む、ポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと；

アミンを含む硬化剤と、
を含む組成物。

【請求項 2】

前記第一のジイソシアナートと前記ポリホルマールポリオールとのモル比が、2 : 1 より大きい、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリホルマールポリオールが、

(i) 硫黄含有ジオールと；アルデヒド、ケトンおよびそれらの組み合わせから選択される反応物質と、を含む反応物質の反応生成物；

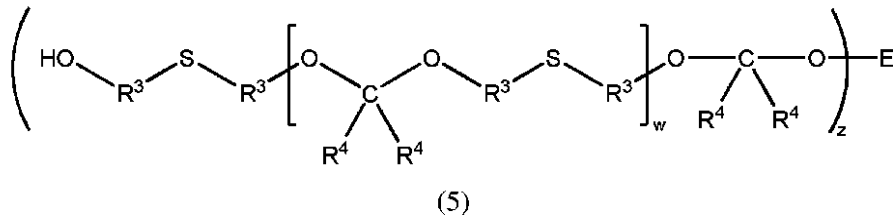
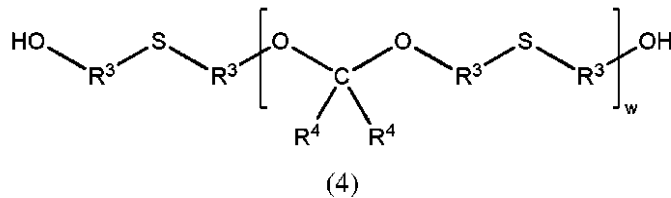
(i i) 硫黄含有ジオールと；ポリオール 1 分子あたり少なくとも 3 個のヒドロキシル基を含有するポリオールと；アルデヒド、ケトンおよびそれらの組み合わせから選択される反応物質と、を含む反応物質の反応生成物；および

(i i i) (i) および (i i) の組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ポリホルマールポリオールが、式 (4) のポリホルマールポリオール、式 (5) のポリホルマールポリオールおよびそれらの組み合わせ；

【化 1 0】



(式中、

各 w は、1 から 50 の整数から独立に選択され；

z は、3 から 6 の整数であり；

各 R^3 は、独立に C_{2-6} アルカンジイルであり；

各 R^4 は、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{7-12} フェニルアルキル、置換 C_{7-12} フェニルアルキル、 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、置換 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、 C_{3-12} シクロアルキル、置換 C_{3-12} シクロアルキル、 C_{6-12} アリールおよび置換 C_{6-12} アリールから独立に選択され；

E は、 z 価の親ポリオール $\text{E}(\text{OH})_z$ のコアを表す)

から選択されるポリホルマールポリオールを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリホルマールポリオールが、式 (4) のポリホルマールポリオール (式中、各 R^3 は、エタン - 1, 2 - ジイルであり、各 R^4 は水素である) を含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

10

20

30

40

50

前記アミンが、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミンおよびそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

ポリチオエーテルポリオールと第二のジイソシアナートとを含む反応物質の反応生成物を含むポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記ポリチオエーテルポリオールが、ポリチオエーテルジオール、ポリチオエーテルトリオールおよびそれらの組み合わせから選択されるポリチオエーテルポリオールを含む、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

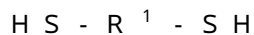
前記第二のジイソシアナートと前記ポリチオエーテルポリオールとのモル比が、2 : 1 より大きい、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 10】

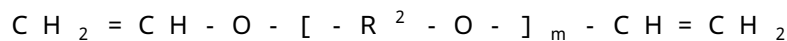
前記ポリチオエーテルポリオールが、チオールが末端にあるポリチオエーテルおよびヒドロキシ官能性ビニルエーテルの反応生成物を含む、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記チオールが末端にあるポリチオエーテルが、式(15)の1以上の化合物；式(16)の1以上の化合物：



(15)



(16)

(式中、

各 R^1 は、 $C_2 - 6$ アルカンジイル、 $C_6 - 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 - 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $- [(- CH_2 -)_p - X -]_q - (- CH_2 -)_r -$ および $- [(- CH_2 -)_p - X -]_q - (- CH_2 -)_r -$ (式中、少なくとも1個の $- CH_2 -$ 基がメチル基で置換される) から独立に選択され；

各 R^2 は、 $C_2 - 6$ アルカンジイル、 $C_6 - 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 - 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $- [(- CH_2 -)_p - X -]_q - (- CH_2 -)_r -$ 、 $- [(- CH_2 -)_p - X -]_q - (- CH_2 -)_r -$ から独立に選択され；

各 X は、 $- O -$ 、 $- S -$ および $- NR^{10} -$ (式中、 R^{10} は、水素およびメチルから選択される) から選択され；

各 m は、0 から 10 の有理数から独立に選択され；

各 p は、2 から 6 の整数から独立に選択され；

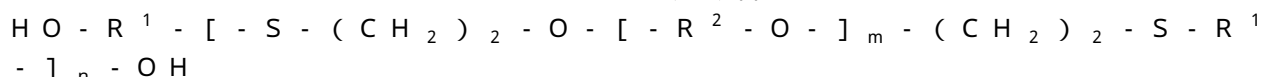
各 q は、0 から 5 の整数から独立に選択され；

各 r は、2 から 10 の整数から独立に選択される)

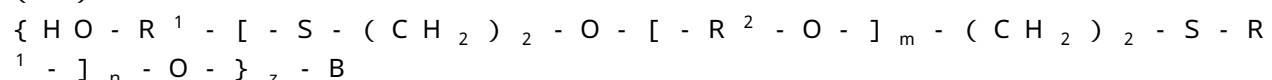
および 1 以上の多官能化剤の反応生成物を含む、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記ポリチオエーテルポリオールが、式(6)のポリチオエーテルポリオール、式(7)のポリチオエーテルポリオールおよびそれらの組み合わせ：



(6)



(7)

(式中、

各 R^1 は、 $C_2 - 6$ アルカンジイル、 $C_6 - 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 - 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $- [(- CH_2 -)_p - X -]_q - (- CH_2 -)_r -$ および $- [(- CH_2 -)_p - X -]_q - (- CH_2 -)_r -$ (式中、少なくとも1個の $- C$

10

20

30

40

50

H₂-基がメチル基で置換される)から独立に選択され;

各R²は、C₂₋₆アルカンジイル、C₆₋₈シクロアルカンジイル、C₆₋₁₀アルカンシクロアルカンジイルおよび-[(-CH₂-)_p-X-]_q-(-CH₂-)_r-から独立に選択され;

各Xは、-O-、-S-および-NR¹⁰- (式中、R¹⁰は、水素およびメチルから選択される)から選択され;

Bは、z価の多官能化剤B(R⁸)_zのコア(式中、各R⁸は、-SH基および-CH=C₂基と反応性がある基から選択される)を表し;

各mは、0から10の有理数から独立に選択され;

各nは、1から60の整数から独立に選択され;

各pは、2から6の整数から独立に選択され;

各qは、0から5の整数から独立に選択され;

各rは、2から10の整数から独立に選択され;

zは、3から6の整数から選択される)

から選択されるポリチオエーテルポリオールを含む、請求項7に記載の組成物。

【請求項13】

前記第一のジイソシアナートおよび第二のジイソシアナートが、脂肪族ジイソシアナートを含む、請求項7に記載の組成物。

【請求項14】

15wt%から55wt%のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと、45wt%から85wt%のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーとを含む(wt%は、前記組成物中のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーおよびポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーの総重量に対するものである)、請求項7に記載の組成物。

【請求項15】

ポリホルマールポリオールおよび第一の脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含むポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと;

ポリチオエーテルポリオールおよび第二の脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含むポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーと;

芳香族ジアミンと、

を含む反応物質の反応生成物を含む、組成物。

【請求項16】

前記芳香族ジアミンが、ジメチルチオトルエンジアミンを含む、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

前記第一のジイソシアナートおよび前記第二のジイソシアナートが、4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアナートを含む、請求項15に記載の組成物。

【請求項18】

15wt%から55wt%のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと、45wt%から85wt%のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーとを含む(wt%は、前記組成物中のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーおよびポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーの総重量に対するものである)、請求項15に記載の組成物。

【請求項19】

請求項1に記載の組成物を含むシーラントで密封される開口部。

【請求項20】

請求項15に記載の組成物を含むシーラントで密封される開口部。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本開示は、ポリ尿素組成物およびこのポリ尿素組成物を使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

チオールが末端にある硫黄含有ポリマーは、主にそれらの耐燃料油性ゆえ、航空宇宙用シーラント組成物などの様々な適用での使用に非常に適していることが公知である。航空宇宙用シーラント組成物に対する他の望ましい特性としては、とりわけ、低温での可撓性、硬化時間（所定の強度に到達するのに必要な時間）が短いことおよび耐高温性が挙げられる。これらの特徴のうち少なくとも一部を示し、チオールが末端にある硫黄含有ポリマーを含有するシーラント組成物が、例えば、特許文献1～10に記載されている。例えば特許文献11および特許文献12で開示されるように、航空宇宙用シーラントでの適用においてポリスルフィドも使用されており、これらは、高引張強度、高せん断強度、高温耐熱性および耐燃料油性をもたらす。

10

【0003】

特許文献7で開示されるものなど、室温および室内圧力で液体であり、低温での可撓性および耐燃料油性に優れるポリチオエーテルも、航空宇宙用シーラントでの適用に有用である。ヒドロキシル化合物をアルデヒドと反応させることにより調製される末端ヒドロキシル基を有する二官能性ポリチオエーテルが、例えば、特許文献13～15に記載されている。例えば特許文献13～16で開示されるように、イソシアナートが末端にあるかまたはこれでキャッピングされている二官能性ポリチオエーテルも公知である。しかし、二官能性線状ポリチオエーテルは、炭化水素燃料および他の潤滑剤に長時間曝露されると膨潤することが多い。一方で、多官能性ポリチオエーテルを用いて作製されたシーラントは、良好な耐燃料油性、硬度および可撓性を示し得るが、伸びが悪くなることが多い。

20

【0004】

引張強度および伸びが向上する、耐燃料油性および耐水性のシーラントとして有用である組成物を提供することが望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第2,466,963号明細書

30

【特許文献2】米国特許第4,366,307号明細書

【特許文献3】米国特許第4,609,762号明細書

【特許文献4】米国特許第5,225,472号明細書

【特許文献5】米国特許第5,912,319号明細書

【特許文献6】米国特許第5,959,071号明細書

【特許文献7】米国特許第6,172,179号明細書

【特許文献8】米国特許第6,232,401号明細書

【特許文献9】米国特許第6,372,849号明細書

【特許文献10】米国特許第6,509,418号明細書

【特許文献11】米国特許第7,638,162号明細書

40

【特許文献12】米国特許出願公開第2005/0245695号明細書

【特許文献13】英国特許出願公開第850,178号明細書

【特許文献14】米国特許第3,959,227号明細書

【特許文献15】米国特許第3,997,614号明細書

【特許文献16】米国特許第3,290,382号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

要旨

航空宇宙用シーラント適用に対して有用な特性が向上したシーラントとしての使用のた

50

めのポリ尿素組成物が提供される。

【0007】

本開示の第一の態様において、ポリホルマールポリオールおよび第一のジイソシアナートを含む反応物質の反応生成物を含むポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと；アミンを含む硬化剤と、を含む組成物が提供される。

【0008】

本開示の第二の態様において、ポリホルマールポリオールおよび第一の脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含むポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと；ポリチオエーテルポリオールおよび第二の脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含むポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーと；芳香族ジアミンと、を含む反応物質の反応生成物を含む組成物が提供される。

10

【0009】

本開示の第三の態様において、本開示により提供される組成物を含むシーラントで密封される開口部が提供される。

【0010】

本発明は、特に、このようなポリ尿素組成物を作製するための方法、このようなポリ尿素組成物を含む、航空宇宙用シーラントを含むシーラントも対象とする。

【図面の簡単な説明】

【0011】

当業者は、本明細書中に記載の図面が単なる説明を目的とするものであることを理解しよう。図面は、本開示の範囲を制限するものではない。

20

【図1】図1は、4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート($H_{12}MDI$)が末端にあるチオグリコールポリホルマール-イソシアナートプレポリマーを調製するための反応の例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

定義

2個の文字またはシンボル間にないダッシュ(「-」)は、置換基に対するかまたは2個の原子間の結合点を示すために使用される。例えば、 $-CONH_2$ は炭素原子に結合される。

30

【0013】

「アルデヒド」は、式 $CH(O)R$ の化合物を指す(式中、Rは、本明細書中で定義されるとおり、水素または、アルキル基などの炭化水素基である)。ある一定の実施形態において、アルデヒドは、 C_{1-10} アルデヒド、 C_{1-6} アルデヒド、 C_{1-4} アルデヒド、 C_{1-3} アルデヒドであり、ある一定の実施形態において、 C_{1-2} アルデヒドである。ある一定の実施形態において、アルデヒドはホルムアルデヒドである。アルデヒドのある一定の実施形態において、Rは、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{7-12} フェニルアルキル、置換 C_{7-12} フェニルアルキル、 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、置換 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、 C_{3-12} シクロアルキル、置換 C_{3-12} シクロアルキル、 C_{6-12} アリーールおよび置換 C_{6-12} アリーールから選択される。

40

【0014】

「アルカンジイル」は、例えば、1から18個の炭素原子(C_{1-18})、1から14個の炭素原子(C_{1-14})、1から6個の炭素原子(C_{1-6})、1から4個の炭素原子(C_{1-4})または1から3個の炭化水素原子(C_{1-3})を有する、分枝状または直鎖状の非環式飽和炭化水素基のジラジカルを指す。ある一定の実施形態において、アルカンジイルは、 C_{2-14} アルカンジイル、 C_{2-10} アルカンジイル、 C_{2-8} アルカンジイル、 C_{2-6} アルカンジイル、 C_{2-4} アルカンジイルであり、ある一定の実施形態において、 C_{2-3} アルカンジイルである。アルカンジイル基の例としては、メタン-ジイル($-CH_2-$)、エタン-1,2-ジイル($-CH_2CH_2-$)、プロパン-1,3-ジイルおよびイソプロパン-1,2-ジイル(例えば、 $-CH_2CH_2CH_2-$ および

50

- CH(CH₃)CH₂-)、ブタン-1,4-ジイル(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)、ペンタン-1,5-ジイル(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-)、ヘキサン-1,6-ジイル(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-)、ヘプタン-1,7-ジイル、オクタン-1,8-ジイル、ノナン-1,9-ジイル、デカン-1,10-ジイル、ドデカン-1,12-ジイルなどが挙げられる。

【0015】

「アルコキシ」は、Rが本明細書中で定義されるとおりのアルキルである-O R基を指す。アルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシおよびn-ブトキシが挙げられる。ある一定の実施形態において、アルコキシ基は、C₁-₈アルコキシ、C₁-₆アルコキシ、C₁-₄アルコキシであり、ある一定の実施形態において、C₁-₃アルコキシである。

10

【0016】

「アルキル」は、例えば、1から20個の炭素原子、1から10個の炭素原子、1から6個の炭素原子、1から4個の炭素原子または1から3個の炭素原子を有する、分枝状または直鎖状の非環式飽和炭化水素基のモノラジカルを指す。アルキル基の例としては、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、tert-ブチル、n-ヘキシル、n-デシル、テトラデシルなどが挙げられる。ある一定の実施形態において、アルキル基は、C₂-₆アルキル、C₂-₄アルキルであり、ある一定の実施形態において、C₂-₃アルキルである。

20

【0017】

「アリール」は、親芳香環系の1個の炭素原子から1個の水素原子を除去することにより得られる一価芳香族炭化水素ラジカルを指す。アリールは、5-および6員炭素環式芳香環、例えばベンゼン；少なくとも1個の環が炭素環および芳香環である二環式環系、例えばナフタレン、インダンおよびテトラリン；および少なくとも1個の環が炭素環および芳香環である三環式環系、例えばフルオレンを包含する。アリールは、少なくとも1個の炭素環式芳香環、シクロアルキル環またはヘテロシクロアルキル環に縮合された少なくとも1個の炭素環式芳香環を有する複数の環系を包含する。例えば、アリールは、N、OおよびSから選択される1以上のヘテロ原子を含有する5から7員のヘテロシクロアルキル環に縮合された5-および6員炭素環式芳香環を含む。1個の環のみが炭素環式芳香環である、このような縮合二環式環系の場合、結合点は炭素環式芳香環またはヘテロシクロアルキル環にあり得る。アリール基の例としては、アセアントリレン、アセナフチレン、アセフェナントリレン、アントラセン、アズレン、ベンゼン、クリセン、コロネン、フルオランテン、フルオレン、ヘキサセン、ヘキサフェン、ヘキサレン、as-インダセン、s-インダセン、インダン、インデン、ナフタレン、オクタセン、オクタフェン、オクタレン、オパレン、ペンタ-2,4-ジエン、ペンタセン、ペンタレン、ペンタフェン、ペリレン、フェナレン、フェナントレン、ピセン、プレイアデン、ピレン、ピラントレン、ルピセン、トリフェニレン、トリナフタレンなど由来の基が挙げられる。ある一定の実施形態において、アリール基は6から20個の炭素原子を有し得、ある一定の実施形態において6から12個の炭素原子を有し得、ある一定の実施形態において6から10個の炭素原子を有し得る。しかし、アリールは、本明細書中で個別に定義されるヘテロアリールを何ら包含しないか、またはこれらと重複しない。ゆえに、1以上の炭素環式芳香環がヘテロシクロアルキル芳香環と縮合されている多重環系は、本明細書中で定義されるとおり、ヘテロアリールであり、アリールではない。ある一定の実施形態において、アリール基はフェニルである。

30

40

【0018】

「アリールアルキル」は、水素原子のうち1個がアリール基で置き換えられているアルキル基を指す。アリールアルキル基のある一定の実施形態において、アルキル基の末端炭素原子上の水素原子は、アリール基で置き換えられている。アリールアルキルのある一定の実施形態において、アリール基は、C₆-₁₂アリール基であり、ある一定の実施形態において、C₆-₁₀アリール基であり、ある一定の実施形態において、フェニルまたは

50

ナフチル基である。ある一定の実施形態において、アリールアルキル基のアルカンジイル部は、例えば、 C_{1-10} アルカンジイル、 C_{1-6} アルカンジイル、 C_{1-4} アルカンジイル、 C_{1-3} アルカンジイル、プロパン-1,3-ジイル、エタン-1,2-ジイルまたはメタン-ジイルであり得る。ある一定の実施形態において、アリールアルキル基は、 C_{7-18} アリールアルキル、 C_{7-16} アリールアルキル、 C_{7-12} アリールアルキル、 C_{7-10} アリールアルキルまたは C_{7-9} アリールアルキルである。例えば、 C_{7-9} アリールアルキルは、フェニル基に結合された C_{1-3} アルカンジイル基を含み得る。

【0019】

「シクロアルキルアルキル」は、水素原子のうち1個がシクロアルキル基で置き換えられているアルキル基を指す。シクロアルキルアルキル基のある一定の実施形態において、アルキル基の末端炭素原子上の水素原子は、シクロアルキル基で置き換えられている。シクロアルキルアルキルのある一定の実施形態において、シクロアルキル基は C_{3-6} シクロアルキル基であり、ある一定の実施形態において、 C_{5-6} シクロアルキル基であり、ある一定の実施形態において、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシル基である。ある一定の実施形態において、シクロアルキルアルキル基のアルカンジイル部は、例えば、 C_{1-10} アルカンジイル、 C_{1-6} アルカンジイル、 C_{1-4} アルカンジイル、 C_{1-3} アルカンジイル、プロパン-1,3-ジイル、エタン-1,2-ジイルまたはメタン-ジイルであり得る。ある一定の実施形態において、シクロアルキルアルキル基は、 C_{4-16} シクロアルキルアルキル、 C_{4-12} シクロアルキルアルキル、 C_{4-10} シクロアルキルアルキル、 C_{6-12} シクロアルキルアルキルまたは C_{6-9} シクロアルキルアルキルである。例えば、 C_{6-9} シクロアルキルアルキルは、シクロペンチルまたはシクロヘキシル基に結合された C_{1-3} アルカンジイル基を含む。

【0020】

「アルカンシクロアルカン」は、1以上のシクロアルキルおよび/またはシクロアルカンジイル基ならびに1以上のアルキルおよび/またはアルカンジイル基を有する飽和炭化水素基を指し、シクロアルキル、シクロアルカンジイル、アルキルおよびアルカンジイルは本明細書中で定義される。ある一定の実施形態において、各シクロアルキルおよび/またはシクロアルカンジイル基は、 C_{3-6} 、 C_{5-6} であり、ある一定の実施形態において、シクロヘキシルまたはシクロヘキサジイルである。ある一定の実施形態において、各アルキルおよび/またはアルカンジイル基は、 C_{1-6} 、 C_{1-4} 、 C_{1-3} であり、ある一定の実施形態において、メチル、メタンジイル、エチルまたはエタン-1,2-ジイルである。ある一定の実施形態において、アルカンシクロアルカンは、 C_{4-18} アルカンシクロアルカン、 C_{4-16} アルカンシクロアルカン、 C_{4-12} アルカンシクロアルカン、 C_{4-8} アルカンシクロアルカン、 C_{6-12} アルカンシクロアルカン、 C_{6-10} アルカンシクロアルカンであり、ある一定の実施形態において、 C_{6-9} アルカンシクロアルカンである。アルカンシクロアルカン基の例としては、1,1,3,3-テトラメチルシクロヘキサンおよびシクロヘキシルメタンが挙げられる。

【0021】

「アルカンシクロアルカンジイル」は、アルカンシクロアルカン基のジラジカルを指す。ある一定の実施形態において、アルカンシクロアルカンジイル基は、 C_{4-18} アルカンシクロアルカンジイル、 C_{4-16} アルカンシクロアルカンジイル、 C_{4-12} アルカンシクロアルカンジイル、 C_{4-8} アルカンシクロアルカンジイル、 C_{6-12} アルカンシクロアルカンジイル、 C_{6-10} アルカンシクロアルカンジイルであり、ある一定の実施形態において、 C_{6-9} アルカンシクロアルカンジイルである。アルカンシクロアルカンジイル基の例としては、1,1,3,3-テトラメチルシクロヘキサン-1,5-ジイルおよびシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイルが挙げられる。

【0022】

「シクロアルカンジイル」は、ジラジカル飽和単環式または多環式炭化水素基を指す。ある一定の実施形態において、シクロアルカンジイル基は、 C_{3-12} シクロアルカンジ

10

20

30

40

50

イル、 C_{3-8} シクロアルカンジイル、 C_{3-6} シクロアルカンジイルであり、ある一定の実施形態において C_{5-6} シクロアルカンジイルである。シクロアルカンジイル基の例としては、シクロヘキサン-1,4-ジイル、シクロヘキサン-1,3-ジイルおよびシクロヘキサン-1,2-ジイルが挙げられる。

【0023】

「シクロアルキル」は、飽和単環式または多環式炭化水素モノラジカル基を指す。ある一定の実施形態において、シクロアルキル基は、 C_{3-12} シクロアルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、 C_{3-6} シクロアルキルであり、ある一定の実施形態において、 C_{5-6} シクロアルキルである。

【0024】

「ヘテロアルキル」は、1以上の炭素原子がN、O、SまたはPなどのヘテロ原子で置き換えられているアルキル基を指す。ヘテロアルキルのある一定の実施形態において、ヘテロ原子はNおよびOから選択される。

【0025】

「ヘテロアリール」は、親ヘテロ芳香環系の1個の原子から1個の水素原子を除去することにより得られる一価ヘテロ芳香族ラジカルを指す。ヘテロアリールは、芳香族または非芳香族であり得る少なくとも1個の他の環に縮合されている少なくとも1個のヘテロ芳香環を有する多重環系を包含する。ヘテロアリールは、N、O、SおよびPから選択される、1以上の、例えば1から4個の、またはある一定の実施形態においては1から3個のヘテロ原子を含有し、残りの環原子が炭素である、5から7員芳香族単環式環；およびN、O、SおよびPから選択される、1以上の、例えば1から4個の、またはある一定の実施形態においては1から3個のヘテロ原子を含有し、残りの環原子が炭素であり、少なくとも1個のヘテロ原子が芳香環に存在する、二環式ヘテロシクロアルキル環を包含する。例えば、ヘテロアリールは、5から7員シクロアルキル環と縮合されている5から7員ヘテロ芳香環を含む。1個の環のみが1以上のヘテロ原子を含有するこのような縮合二環式ヘテロアリール環系の場合、結合点はヘテロ芳香環またはシクロアルキル環にあり得る。ヘテロアリール基中のN、O、SおよびP原子の総数が1を超えるある一定の実施形態において、ヘテロ原子は互いに隣り合わない。ある一定の実施形態において、ヘテロアリール基中のN、O、SおよびP原子の総数は、2を超えない。ある一定の実施形態において、芳香族ヘテロ環中のN、O、SおよびP原子の総数は、1を超えない。ヘテロアリールは、本明細書中で定義されるとおりのアリールを包含しないかまたはこれと重複しない。ヘテロアリール基の例としては、アクリジン、アルシンドール、カルバゾール、 β -カルボリン、クロマン、クロメン、シンノリン、フラン、イミダゾール、インダゾール、インドール、インドリン、インドリジン、イソベンゾフラン、イソクロメン、イソインドール、イソインドリン、イソキノリン、イソチアゾール、イソオキサゾール、ナフチリジン、オキサジアゾール、オキサゾール、ペリミジン、フェナントリジン、フェナントロリン、フェナジン、フタラジン、プテリジン、プリン、ピラン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、ピリジン、ピリミジン、ピロール、ピロリジン、キナゾリン、キノリン、キノリジン、キノキサリン、テトラゾール、チアジアゾール、チアゾール、チオフエン、トリアゾール、キサテンなど由来の基が挙げられる。ある一定の実施形態において、ヘテロアリール基は、 C_{5-20} ヘテロアリール、 C_{5-12} ヘテロアリール、 C_{5-10} ヘテロアリールであり、ある一定の実施形態において C_{5-6} ヘテロアリールである。ある一定の実施形態において、ヘテロアリール基は、チオフエン、ピロール、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、インドール、ピリジン、キノリン、イミダゾール、オキサゾールまたはピラジンから由来するものである。

【0026】

「ケトン」は、式 $CO(R)_2$ （式中、各Rは炭化水素基である）の化合物を指す。ケトンのある一定の実施形態において、各Rは、 C_{1-6} アルキル、 C_{7-12} フェニルアルキル、置換 C_{7-12} フェニルアルキル、 C_{6-12} シクロアルキルアルキルおよび置換 C_{6-12} シクロアルキルアルキルから独立に選択される。ケトンのある一定の実施形

10

20

30

40

50

態において、各 R は、メチル、エチルおよびプロピルから独立に選択される。ある一定の実施形態において、ケトン は、プロパン - 2 - オン、ブタン - 2 - オン、ペンタン - 2 - オンおよびペンタン - 3 - オンから選択される。ケトンのある一定の実施形態において、各 R は、 C_{1-6} アルキル、 C_{7-12} フェニルアルキル、置換 C_{7-12} フェニルアルキル、 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、置換 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、 C_{3-12} シクロアルキル、置換 C_{3-12} シクロアルキル、 C_{6-12} アリールおよび置換 C_{6-12} アリールから独立に選択される。

【0027】

「フェニルアルキル」は、水素原子のうち 1 個がフェニル基で置き換えられているアルキル基を指す。フェニルアルキル基のある一定の実施形態において、アルキル基の末端炭素原子の水素原子の 1 個がフェニル基で置き換えられている。ある一定の実施形態において、フェニルアルキル基は、 C_{7-12} フェニルアルキル、 C_{7-10} フェニルアルキル、 C_{7-9} フェニルアルキルであり、ある一定の実施形態においてベンジルである。

10

【0028】

「置換 (substituted)」とは、1 以上の水素原子がそれぞれ独立に同じまたは異なる置換基で置き換えられている基を指す。ある一定の実施形態において、置換基は、ハロゲン、 $-S(O)_2OH$ 、 $-S(O)_2$ 、 $-SH$ 、 $-SR$ (式中、R は C_{1-6} アルキルである)、 $-COOH$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR_2$ (式中、各 R は、水素および C_{1-3} アルキルから独立に選択される)、 $-CN$ 、 $=O$ 、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-3} アルキル、 $-CF_3$ 、 $-OH$ 、フェニル、 C_{2-6} ヘテロアルキル、 C_{5-6} ヘテロアリール、 C_{1-6} アルコキシおよび $-COR$ (式中、R は C_{1-6} アルキルである) から選択される。ある一定の実施形態において、置換基は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ および C_{1-3} アルキルから選択される。

20

【0029】

別段の明記がない限り、ポリマーは、1 以上のタイプのポリマーを包含する。例えば、ポリホルマールポリオールへの言及は、1 種類のタイプのポリホルマールポリオール、例えばチオジグリコールポリホルマールポリオールなど、および異なるタイプのポリホルマールポリオールの混合物を含む。同様に、別段の明記がない限り、例えば、具体的な式の化合物またはジイソシアナートなどの化合物への言及は、1 つのタイプの化合物またはジイソシアナートおよび、複数のタイプの化合物またはジイソシアナートを指す。

30

【0030】

以下の詳細な説明の目的のため、明らかにそうではないと示されない限り、本開示により提供される実施形態は、様々な代替的変形および工程順序を想定し得ると理解されたい。さらに、何れかの作業実施例以外、または別段の指示がない場合は、本明細書および特許請求の範囲において使用される、例えば成分量を表す数は全て、全ての場合において「約」という語で修飾されるものとして理解されたい。従って、そうでないことが示されない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲で挙げられる数値パラメータは、本発明により得ようとする所望の特性によって変化し得る近似値である。少なくとも、そして特許請求の範囲に対する均等論の適用を制限しようとするものではないが、各数値パラメータは、少なくとも、報告された有効数字の数値を考慮し、通常の丸め技法を適用することによって解釈されるべきである。

40

【0031】

本発明の幅広い範囲を示す数の範囲およびパラメータは近似値であるものの、具体的な実施例で示される数値は、可能な限り正確に報告する。しかし、何れの数値も、それらの個々の試験測定値で見られる標準偏差の結果必然的に生じる特定の誤差を本質的に含有する。

【0032】

また、本明細書中で列挙される何れの数の範囲も、その中に包含される全ての下位範囲を含むものとするを理解されたい。例えば、「1 から 10」の範囲は、挙げられる 1 という最小値と挙げられる 10 という最大値との間の (これらを含む) 全ての下位範囲を

50

含むものとし、すなわち、1以上の最小値および10以下の最大値を有する。

【0033】

ここで、化合物、組成物および方法のある一定の実施形態を詳細に参照する。開示される実施形態は、特許請求の範囲を限定するものではない。それどころか、特許請求の範囲は、全ての代替物、変更および同等物を包含するものとする。

【0034】

ポリ尿素組成物

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、ポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと、アミンを含む硬化剤と、を含み、本ポリホルマール-イソシアナートプレポリマーは、ポリホルマールポリオールおよび第一のジイソシアナートを含む反応物質の反応生成物を含む。

10

【0035】

ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、ポリホルマールジオール、ポリホルマール1分子あたり少なくとも3個のヒドロキシル基を有するポリホルマールポリオールおよびそれらの組み合わせから選択されるポリホルマールポリオールを含む。ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、ポリホルマールジオール、ポリホルマールトリオールおよびそれらの組み合わせから選択されるポリホルマールポリオールを含む。ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、ポリホルマールジオールおよびポリホルマールトリオールの組み合わせを含む。

20

【0036】

ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、(i)硫黄含有ジオールと；アルデヒド、ケトンおよびそれらの組み合わせから選択される反応物質と、を含む反応物質の反応生成物；(ii)硫黄含有ジオールと；ポリオール1分子あたり少なくとも3個のヒドロキシル基を含有するポリオールと；アルデヒド、ケトンおよびそれらの組み合わせから選択される反応物質と、を含む反応物質の反応生成物；および(iii)(i)および(ii)の組み合わせを含む。

【0037】

反応(i)のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは1つのタイプの硫黄含有ジオールを含み、ある一定の実施形態において硫黄含有ジオールの組み合わせを含む。

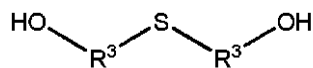
30

【0038】

ある一定の実施形態において、本ポリホルマールポリオールは、硫黄含有ジオールと；アルデヒド、ケトンおよびそれらの組み合わせから選択される反応物質との反応生成物を含む。この反応のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは、式(1)のジオール：

【0039】

【化1】



(1)

40

(式中、各R³は、C₂-₆アルカンジイルから独立に選択される)を含む。式(1)の硫黄含有ジオールのある一定の実施形態において、各R³は、同じであり、ある一定の実施形態において、各R³は異なる。ある一定の実施形態において、各R³は、C₂-₅アルカンジイル、C₂-₄アルカンジイル、C₂-₃アルカンジイルから選択され、ある一定の実施形態において、各R³は、エタン-1,2-ジイルである。この反応のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは、2,2'-チオジエタノール、3,3'-チオビス(プロパン-1-オール)、4,4'-チオビス(ブタン-1-オール)および前述のものの何れかの組み合わせから選択される硫黄含有ジオールを含む。この反応のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは、2,2'-チオジエタノールを含む。

50

【0040】

反応(i)のある一定の実施形態において、反応物質はアルデヒドである。反応物質がアルデヒドである、ある一定の実施形態において、アルデヒドは、 C_{1-6} アルデヒド、 C_{1-4} アルデヒド、 C_{1-3} アルデヒドを含み、ある一定の実施形態において、 C_{1-2} アルデヒドを含む。ある一定の実施形態において、アルデヒドはホルムアルデヒドである。反応物質がホルムアルデヒドである、ある一定の実施形態において、ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒドとして提供される。

【0041】

反応(i)のある一定の実施形態において、反応物質はケトンである。反応物質がケトンである、ある一定の実施形態において、ケトンは、式 $CO R_2$ (式中、各Rは、 C_{1-6} アルキル、 C_{7-12} フェニルアルキル、置換 C_{7-12} フェニルアルキル、 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、置換 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、 C_{3-12} シクロアルキル、置換 C_{3-12} シクロアルキル、 C_{6-12} アリーールおよび置換 C_{6-12} アリーールから独立に選択される)を有する。ケトンのある一定の実施形態において、各Rは、メチル、エチルおよびプロピルから独立に選択される。ある一定の実施形態において、ケトンは、プロパン-2-オン、ブタン-2-オン、ペンタン-2-オンおよびペンタン-3-オンから選択される。

10

【0042】

反応(i)のある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、2,2'-チオジエタノールおよびホルムアルデヒドを含む反応物質の反応生成物を含み、本明細書中でチオジグリコールポリホルマールと呼ばれる。

20

【0043】

ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールの数平均分子量は、200から6,000ダルトン、500から5,000ダルトン、1,000から5,000ダルトン、1,500から4,000ダルトンであり、ある一定の実施形態において、2,000ダルトンから3,600ダルトンである。

【0044】

ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリホルマールポリオールは、(ii)硫黄含有ジオールと；ポリオール1分子あたり少なくとも3個のヒドロキシル基を含有するポリオールと；アルデヒド、ケトンおよびそれらの組み合わせから選択される反応物質と、を含む反応物質の反応生成物を含む。この反応物質は、1以上のタイプの硫黄含有ジオール、1以上のタイプのポリオール、ならびに/または1以上のタイプのアルデヒドおよび/もしくはケトンを含み得る。

30

【0045】

反応(ii)のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは、式(1)のジオール(式中、各 R^3 は、 C_{2-6} アルカンジールから独立に選択される)を含む。反応(ii)のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは、2,2'-チオジエタノール、3,3'-チオビス(プロパン-1-オール)、4,4'-チオビス(ブタン-1-オール)および前述のものの何れかの組み合わせから選択される硫黄含有ジオールを含む。この反応のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは、2,2'-チオジエタノールを含む。

40

【0046】

反応(ii)のある一定の実施形態において、硫黄含有ジオールは1つのタイプの硫黄含有ジオールを含み、ある一定の実施形態において硫黄含有ジオールの組み合わせを含む。

【0047】

反応(ii)のある一定の実施形態において、ポリオールは、ポリオール1分子あたり少なくとも3個のヒドロキシル基を含有する。例えば、ポリオールは、ポリオール1分子あたり3から10個のヒドロキシル基、ポリオール1分子あたり3から8個のヒドロキシル基、ポリオール1分子あたり3から6個のヒドロキシル基を含有し得、ある一定の実施

50

形態において、ポリオール 1 分子あたり 3 から 4 個のヒドロキシル基を含有し得る。ある一定の実施形態において、ポリオールは、ポリオール 1 分子あたり 4 個のヒドロキシル基を含有し、ある一定の実施形態において、ポリオールは、ポリオール 1 分子あたり 3 個のヒドロキシル基を含有する。ポリオールは、1 つのタイプのポリオールであり得るか、または、1 分子あたり同じまたは異なる数のヒドロキシル基を有する異なるポリオールの組み合わせであり得る。

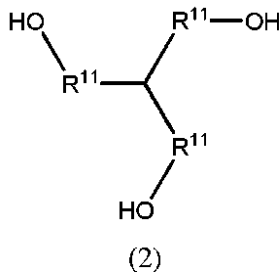
【0048】

ある一定の実施形態において、ポリオールは、式 E (OH)_z (式中、z は、3 から 6 の整数であり、E は、z 個のポリオールのコアを表す) を有する。ある一定の実施形態において、ポリオールは、式 (2) のトリオール (z は 3 である) :

10

【0049】

【化 2】

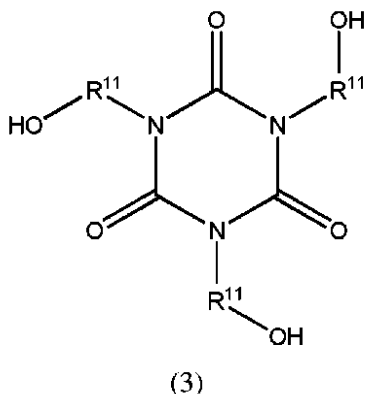


20

(式中、各 R¹¹ は、独立に C₁ - 6 アルカンジールである) を含み ; ある一定の実施形態において、ポリオールは、式 (3) のトリオール :

【0050】

【化 3】



30

(式中、各 R¹¹ は、独立に C₁ - 6 アルカンジールである) を含む。式 (2) および式 (3) のポリオールのある一定の実施形態において、各 R¹¹ は、C₁ - 4 アルカンジールから独立に選択され得、ある一定の実施形態において、C₁ - 3 アルカンジールから選択され得る。式 (2) および式 (3) のポリオールのある一定の実施形態において、各 R¹¹ は、同じであり得、ある一定の実施形態において、各 R¹¹ は異なり得る。式 (2) および式 (3) のポリオールのある一定の実施形態において、各 R¹¹ は、メタンジール、エタン - 1, 2 - ジール、プロパン - 1, 3 - ジールから選択され、ある一定の実施形態において、ブタン - 1, 4 - ジールである。

40

【0051】

反応 (ii) のある一定の実施形態において、反応物質はアルデヒドである。反応物質がアルデヒドである、ある一定の実施形態において、アルデヒドは、C₁ - 6 アルデヒド、C₁ - 4 アルデヒド、C₁ - 3 アルデヒドを含み、ある一定の実施形態において、C₁ - 2 アルデヒドを含む。ある一定の実施形態において、アルデヒドは、アルキルを含み、

50

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒドおよびブチルアルデヒドから選択される。ある一定の実施形態において、アルデヒドはホルムアルデヒドである。反応物質がホルムアルデヒドである、ある一定の実施形態において、ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒドとして提供される。

【0052】

反応(i i)のある一定の実施形態において、反応物質はケトンである。反応物質がケトンである、ある一定の実施形態において、このケトンは、式 $C(O)R_2$ (式中、各Rは、 C_{1-6} アルキル、 C_{7-12} フェニルアルキル、置換 C_{7-12} フェニルアルキル、 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、置換 C_{6-12} シクロアルキルアルキル、 C_{3-12} シクロアルキル、置換 C_{3-12} シクロアルキル、 C_{6-12} アリーールおよび置換 C_{6-12} アリーールから独立に選択される)を有する。ケトンのある一定の実施形態において、各Rは、メチル、エチルおよびプロピルから独立に選択される。ある一定の実施形態において、ケトンは、プロパン-2-オン、ブタン-2-オン、ペンタン-2-オン、ペンタン-3-オンおよび3-メチルブタン-2-オンから選択される。

10

【0053】

反応(i i)のある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、2, 2'-チオジエタノールと、ポリオールと、ホルムアルデヒドと、を含む反応物質の反応生成物を含む。反応(i i)のある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、2, 2'-チオジエタノールと、トリオールと、ホルムアルデヒドと、を含む反応物質の反応生成物を含む。ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリホルマールポリオールは、2, 2'-チオジエタノールと、ホルムアルデヒドと、式(2)のトリオールと、を含む反応物質の反応生成物を含む。ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリホルマールポリオールは、2, 2'-チオジエタノールと、ホルムアルデヒドと、式(3)のトリオールと、を含む反応物質の反応生成物を含む。

20

【0054】

本開示により提供されるポリホルマールポリオールを生成させるために使用される1以上のポリオールが、同じ数のヒドロキシル基を有する実施形態において、ポリホルマールポリオールは、1以上のポリオールの場合とおよそ同等であるヒドロキシル官能価を有する。例えば、ヒドロキシル官能価が3であるポリオールまたは組み合わせ中の各ポリオールのヒドロキシル官能価が3であるポリオールの組み合わせを使用してポリホルマールポリオールを調製する場合、ポリホルマールポリオールのヒドロキシル官能価は3である。ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、3、4、5の平均ヒドロキシル官能価、ある一定の実施形態においては6の平均ヒドロキシル官能価を有し得る。

30

【0055】

異なるヒドロキシル官能価を有するポリオールを使用してポリホルマールポリオールを調製する場合、ポリホルマールポリオールは、様々な官能価を示し得る。例えば、本開示により提供されるポリホルマールポリオールは、3から12、3から9、3から6、3から4の平均ヒドロキシル官能価、ある一定の実施形態においては3.1から3.5の平均ヒドロキシル官能価を有し得る。ある一定の実施形態において、3から4の平均ヒドロキシル官能価を有するポリホルマールポリオールは、3というヒドロキシル官能価を有する1以上のポリオールと、4というヒドロキシル官能価を有する1以上のポリオールの組み合わせを反応させることによって調製され得る。

40

【0056】

ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリホルマールポリオールのヒドロキシル数は、10から100、20から80、20から60、20から50であり、ある一定の実施形態において20から40である。ヒドロキシル数は、ポリホルマールポリオールのヒドロキシル含量であり、例えばヒドロキシル基をアセチル化し、得られた酸を水酸化カリウムに対して滴定することにより決定され得る。ヒドロキシル数は、1gのポリホルマールポリオールからの酸を中和するミリグラム単位の水酸化カリウムの重量である。

50

【0057】

ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリホルマールポリオールの数平均分子量は、200から6,000ダルトン、500から5,000ダルトン、1,000から4,000ダルトン、1,500から3,500ダルトンであり、ある一定の実施形態において、2,000ダルトンから3,000ダルトンである。

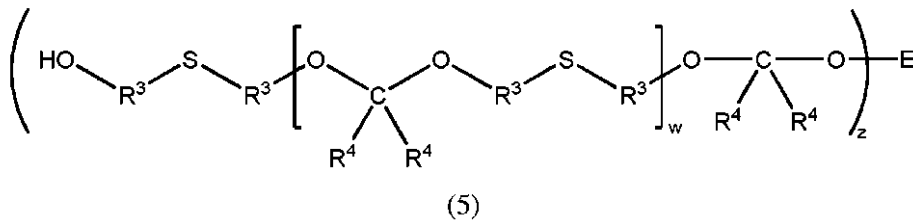
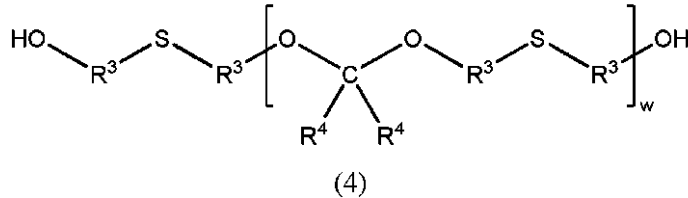
【0058】

ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、式(4)のポリホルマールポリオール、式(5)のポリホルマールポリオールおよびそれらの組み合わせ：

【0059】

【化4】

10



20

(式中、wは、1から50の整数から選択され；zは、3から6の整数から選択され；各R³は、C₂₋₆アルカンジイルから独立に選択され；各R⁴は、水素、C₁₋₆アルキル、C₇₋₁₂フェニルアルキル、置換C₇₋₁₂フェニルアルキル、C₆₋₁₂シクロアルキルアルキル、置換C₆₋₁₂シクロアルキルアルキル、C₃₋₁₂シクロアルキル、置換C₃₋₁₂シクロアルキル、C₆₋₁₂アリーールおよび置換C₆₋₁₂アリーールから独立に選択され；Eは、z価の親ポリオールE(OH)_zのコアを表す)から選択されるポリホルマールポリオールを含む。

30

【0060】

式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各R³はエタン-1,2-ジイルであり、各R⁴は水素である。

【0061】

ある一定の実施形態において、ポリホルマールポリオールは、式(4)および/または式(5)の構造(式中、wは、1から50の整数から選択され；各R³は、独立にC₂₋₆アルカンジイルであり；各R⁴は、水素、C₁₋₆アルキル、C₇₋₁₂フェニルアルキル、置換C₇₋₁₂フェニルアルキル、C₆₋₁₂シクロアルキルアルキル、置換C₆₋₁₂シクロアルキルアルキル、C₃₋₁₂シクロアルキル、置換C₃₋₁₂シクロアルキル、C₆₋₁₂アリーールおよび置換C₆₋₁₂アリーールから独立に選択される)を有する。

40

【0062】

式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各R³は、C₂₋₆アルカンジイル、C₂₋₄アルカンジイル、C₂₋₃アルカンジイルから独立に選択され、ある一定の実施形態において、エタン-1,2-ジイルである。式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各R³はエタン-1,2-ジイルである。

【0063】

式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態に

50

において、各 R^4 は、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-3} アルキルから独立に選択され、ある一定の実施形態において、 C_{1-2} アルキルである。式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各 R^4 は水素であり、ある一定の実施形態において、メチルであり、ある一定の実施形態において、エチルである。

【0064】

式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各 R^3 は同じであり、 C_{2-3} アルカンジイル、例えばエタン-1,2-ジイルおよびプロパン-1,3-ジイルなどから選択され；各 R^4 は同じであり、水素および C_{1-3} アルキル、例えばメチル、エチルおよびプロピルなどから選択される。式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各 R^3 はエタン-1,2-ジイルである。式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各 R^4 は水素である。式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、各 R^3 はエタン-1,2-ジイルであり、各 R^4 は水素である。

10

【0065】

式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、 w は、1から50の整数、2から40の整数、4から30の整数であり、ある一定の実施形態において、 w は7から30の整数である。

【0066】

ある一定の実施形態において、式(4)および/または式(5)のポリホルマールポリオールの数平均分子量は、200から6,000ダルトン、500から5,000ダルトン、1,000から5,000ダルトン、1,500から4,000ダルトンであり、ある一定の実施形態において、2,000ダルトンから3,600ダルトンである。

20

【0067】

式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、 z は3であり、 z は4であり、 z は5であり、ある一定の実施形態において、 z は6である。

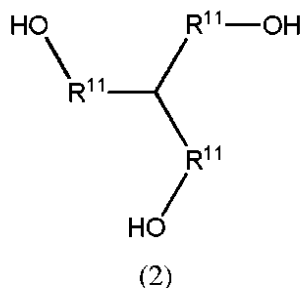
【0068】

z が3である式(5)のポリホルマールポリオールのある一定の実施形態において、親ポリオール $E(OH)_z$ は、式(2)のトリオール：

30

【0069】

【化5】

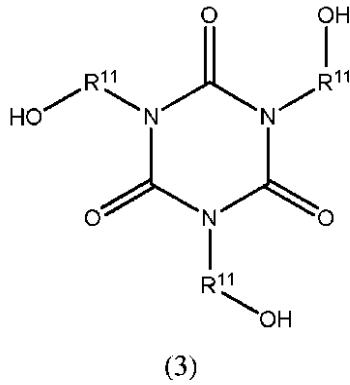


40

(式中、各 R^{11} は、独立に C_{1-6} アルカンジイルである) であり；ある一定の実施形態において、式(3)のトリオール：

【0070】

【化6】

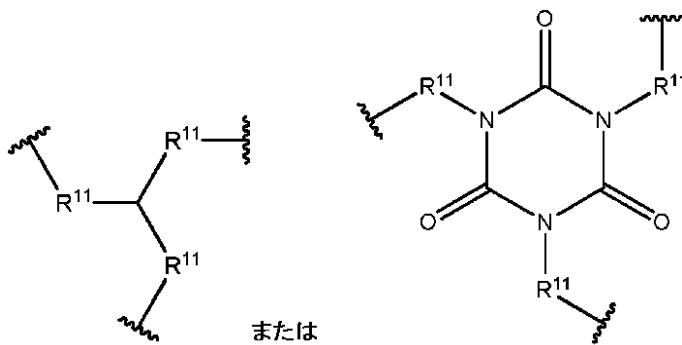


10

(式中、各 R^{11} は、独立に C_{1-6} アルカンジイルである) である。従って、これらの実施形態において、E は、それぞれ構造：

【0071】

【化7】



20

(式中、各 R^{11} は、独立に C_{1-6} アルカンジイルである) を有する。

【0072】

ジイソシアナートをポリホルマールポリオールと反応させることによって、ポリホルマール-イソシアナートプレポリマーが形成され得る。ある一定の実施形態において、ジイソシアナートとポリホルマールポリオールとのモル比は、2 : 1 より大きく、2 . 3 : 1 より大きく、2 . 6 : 1 より大きく、ある一定の実施形態において、3 : 1 より大きい。

30

【0073】

ポリホルマールポリオールをジイソシアナートと反応させて、ジイソシアナート-ポリホルマールポリオール付加物を形成させることによって、ポリホルマール-イソシアナートプレポリマーが形成され得る。次いで、さらなるポリホルマールポリオールおよびジイソシアナートを反応させて、ジイソシアナートが末端にあるポリホルマールオリゴマーを提供することによって、付加物をオリゴマー化し得る。ある一定の実施形態において、ポリホルマール-イソシアナートプレポリマーは、未反応ジイソシアナート、2 : 1 ジイソシアナート-ポリホルマールポリオール付加物およびジイソシアナートが末端にあるポリホルマールオリゴマーの組み合わせを含む。 $H_{12}MDI$ が末端にあるチオジグリコールポリホルマール-イソシアナートプレポリマーを形成するためにチオジグリコールポリホルマールおよび $H_{12}MDI$ を用いる反応順序の例は、図1 (式中、 w は1から50の整数であり、 y は2から15の整数である) で示される。

40

【0074】

ポリホルマールポリマーを調製するために使用される反応は、酸性触媒、例えば硫酸、スルホン酸またはそれらの組み合わせなどの存在下で行われ得る。ある一定の実施形態において、スルホン酸が使用され得る。スルホン酸の例としては、アルキルスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、tert-ブタンスルホン酸、2-プロパン

50

スルホン酸およびシクロヘキシルスルホン酸など；アルケンスルホン酸、例えば - オレフィンスルホン酸、二量体化 - オレフィンスルホン酸および 2 - ヘキセンスルホン酸など；芳香族スルホン酸、例えばパラ - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸など；およびポリマー支持スルホン酸、例えば Dow Chemical から市販されている AMBERLYST (商標) スルホン酸触媒などが挙げられる。

【0075】

ある一定の実施形態において、ポリホルマール - イソシアナートプレポリマーは、ポリホルマールポリオールおよび脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含む。

【0076】

ポリホルマールポリオールと反応させるための、適切な脂肪族ジイソシアナートの例としては、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアナート、1, 5 - ジイソシアナート - 2 - メチルペンタン、メチル - 2, 6 - ジイソシアナートヘキサノアート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサン 1, 6 - ジイソシアナート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサン 1, 6 - ジイソシアナート、2, 5 (6) - ビス(イソシアナートメチル)シクロ[2.2.1]ヘプタン、1, 3, 3 - トリメチル - 1 - (イソシアナートメチル) - 5 - イソシアナートシクロヘキサン、1, 8 - ジイソシアナート - 2, 4 - ジメチルオクタン、オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1H - インデンジメチルジイソシアナートおよび 1, 1' - メチレンビス(4 - イソシアナートシクロヘキサン)および 4, 4' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート (H₁₂MDI) が挙げられる。

【0077】

ポリホルマールポリオールと反応させるための、適切な脂環式脂肪族ジイソシアナートの例としては、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、シクロヘキサンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアナートシクロヘキシル)メタン、ビス(イソシアナートシクロヘキシル) - 2, 2 - プロパン、ビス(イソシアナートシクロヘキシル) - 1, 2 - エタン、2 - イソシアナートメチル - 3 - (3 - イソシアナートプロピル) - 5 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 3 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 5 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 3 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - (2 - イソシアナートエチル) - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 5 - (2 - イソシアナートエチル) - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタンおよび 2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - (2 - イソシアナートエチル) - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタンが挙げられる。

【0078】

ある一定の実施形態において、ポリホルマール - イソシアナートプレポリマーは、ポリホルマールポリオールおよび、IPDI、HDIトリマー、H₁₂MDIおよび前述のものの何れかの組み合わせから選択される脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含む。HDIトリマーの例としては、例えば、1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(6 - イソシアナートヘキシル)、DESMODUR (登録商標) N3300、DESMODUR (登録商標) N3368、DESMODUR (登録商標) N3386、DESMODUR (登録商標) N3390、DESMODUR (登録商標) N3600、DESMODUR (登録商標) N3800、DESMODUR (登録商標) XP2731、DESMODUR (登録商標) XP2742、DESMODUR (登録商標) XP2675およびDESMODUR (登録商標) N2714が挙げられる。

【0079】

10

20

30

40

50

ある一定の実施形態において、ポリホルマール - イソシアナートプレポリマーは、ポリホルマールポリオールおよび 4, 4' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート (H₁₂MDI) の反応生成物を含む。

【0080】

ある一定の実施形態において、アミンは、ポリアミン、例えばジアミンなどを含む。ある一定の実施形態において、アミン硬化剤は、芳香族ジアミン、例えば、ジメチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミンまたはそれらの組み合わせを含む。ある一定の実施形態において、芳香族ジアミンは、ジメチルチオトルエンジアミン、例えば、95%から97%のジメチルチオトルエンジアミン、2%から3%のモノメチルチオトルエンジアミン (このジメチルチオトルエンジアミンは、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 6 - トルエンジアミンおよび主要な異性体としての3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - トルエンジアミンの組み合わせを含む) を含む、ETHACURE (登録商標) 300などを含む。ある一定の実施形態において、芳香族ジアミンは、ジエチルトルエン - 2, 4 - ジアミンおよび18%から20%の3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミンを含むETHACURE (登録商標) 100などを含む。ある一定の実施形態において、本組成物は、アミンに対してモル当量過剰のイソシアナートを含み、例えば、1.01から1.2、1.02から1.1、1.02から1.08、1.03から1.07など、ある一定の実施形態において、1.05のモル当量過剰である。

10

【0081】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、ポリホルマールポリオールおよび第一のジイソシアナートを含む反応物質の反応生成物を含むポリホルマール - イソシアナートプレポリマーと、ポリチオエーテルポリオールおよび第二のジイソシアナートを含む反応物質の反応生成物を含むポリチオエーテル - イソシアナートプレポリマーと、アミンを含む硬化剤と、を含む。

20

【0082】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、ポリチオエーテルジオール、ポリチオエーテルトリオールおよびそれらの組み合わせから選択されるポリチオエーテルポリオールを含む。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、ポリチオエーテルジオールおよびポリチオエーテルトリオールの組み合わせを含む。

30

【0083】

ポリチオエーテルポリオールとは、末端ヒドロキシル基を有するポリチオエーテルを指す。本明細書中で使用される場合、「ポリチオエーテル」という用語は、少なくとも2個のチオエーテル結合、すなわち「-CR₂-S-CR₂-」基、を含有する化合物を指す。ある一定の実施形態において、このような化合物はポリマーである。本明細書中で使用される場合、「ポリマー」は、オリゴマーならびに、ホモポリマーおよびコポリマーの両方を指す。別段の断りがない限り、分子量は、例えば当技術分野で認識される方式のポリスチレン標準物質を用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより決定され得るような、「M_n」として示されるポリマー性材料に対する数平均分子量である。

40

【0084】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、式(6)のポリチオエーテルポリオール；式(7)のポリチオエーテルポリオールおよびそれらの組み合わせ：
HO - R¹ - [- S - (CH₂)₂ - O - [- R² - O -]_m - (CH₂)₂ - S - R¹ -]_n - OH

(6)

{ HO - R¹ - [- S - (CH₂)₂ - O - [- R² - O -]_m - (CH₂)₂ - S - R¹ -]_n - O - }_z - B

(7)

(式中、各R¹は、C₂ - 6アルカンジイル、C₆ - 8シクロアルカンジイル、C₆ - 10アルカンシクロアルカンジイル、- [(- CH₂ -)_p - X -]_q - (- CH₂ -)

50

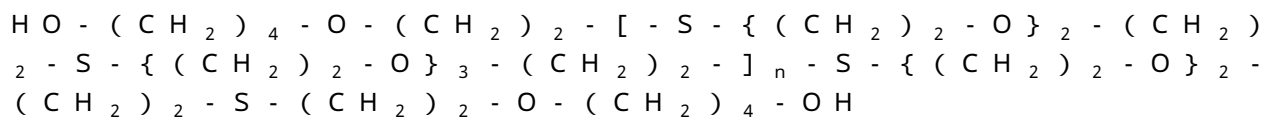
r - および - [(- CH₂ -)_p - X -]_q - (- CH₂ -)_r - (式中、少なくとも 1 個の - CH₂ - 基がメチル基で置換される) から独立に選択され ; 各 R² は、C₂ - 6 アルカンジイル、C₆ - 8 シクロアルカンジイル、C₆ - 10 アルカンシクロアルカンジイル および - [(- CH₂ -)_p - X -]_q - (- CH₂ -)_r - から独立に選択され ; X は、- O -、- S - および - NR¹⁰ - (式中、R¹⁰ は水素およびメチルから選択される) から選択され ; Z は、z 価の多官能化剤 (polyfunctionalizing agent) B (R⁸)_z のコア (式中、各 R⁸ は、末端 - SH および / または末端 - CH = CH₂ 基と反応性がある基である) を表し ; 各 m は、0 から 10 の有理数から独立に選択され ; 各 n は、1 から 60 の整数から独立に選択され ; 各 p は、2 から 6 の整数から独立に選択され ; 各 q は、0 から 5 の整数から独立に選択され ; 各 r は、2 から 10 の整数から独立に選択され ; z は、3 から 6 の整数から選択される) から選択されるポリオールを含む。ある一定の実施形態において、B は、米国特許第 4、366、307 号 ; 同第 4、609、762 号、同第 5、225、472 号で開示されるものなどの多官能化剤のコアを表し、この場合多官能化剤とは、末端 - SH および / または末端 - CH = CH₂ 基と反応性がある 3 以上の部分を有する化合物を指す。

【0085】

式 (6) および式 (7) のポリチオエーテルポリオールは、全般的に、例えば、その全体において参照により組み込まれる、米国特許第 6、172、179 号で開示される。

【0086】

ポリチオエーテルポリオールは、ポリチオエーテルジオール、ポリチオエーテルトリオール、4 から 6 の官能価を有するポリチオエーテルポリオールまたは前述のもの何れかの組み合わせを含み得る。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、ポリチオエーテルジオールおよびポリチオエーテルトリオールの組み合わせを含む。例えば、ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、式 (9) のポリチオエーテルジオール :

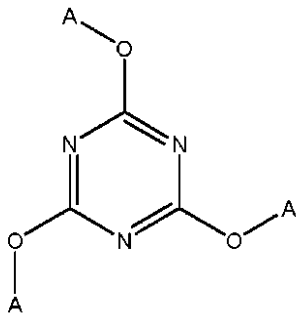


(9)

および式 (10) のポリチオエーテルトリオール :

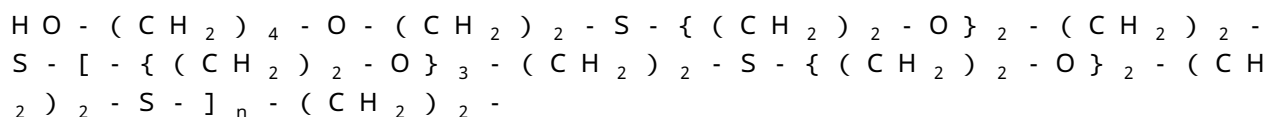
【0087】

【化 8】



(10)

(式中、各 A は、式 (11) の部分 :



(11)

(式中、n は、1 から 60 の整数から選択され、ある一定の実施形態において、7 から 30 の整数である) である) の組み合わせを含む。

【0088】

10

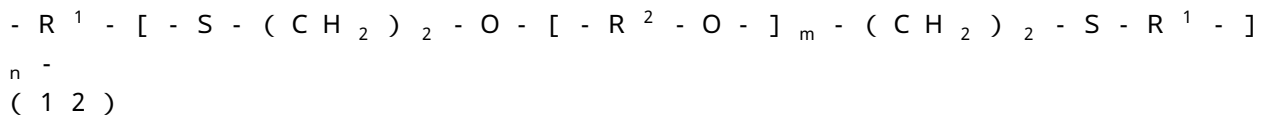
20

30

40

50

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、式(12)を有する構造：



(式中、

各 R^1 は、 C_{2-6} アルカンジイル、 C_{6-8} シクロアルカンジイル、 C_{6-10} アルカンシクロアルカンジイル、 $- [(-CH_2 -)_p - X -]_q - (-CH_2 -)_r -$ および $- [(-CH_2 -)_p - X -]_q - (-CH_2 -)_r -$ (式中、少なくとも1個の $-CH_2-$ 基がメチル基で置換される)から独立に選択され；

各 R^2 は、 C_{2-6} アルカンジイル、 C_{6-8} シクロアルカンジイル、 C_{6-10} アルカンシクロアルカンジイルおよび $- [(-CH_2 -)_p - X -]_q - (-CH_2 -)_r -$ から独立に選択され；

各 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ および $-NR^{10}$ (式中、 R^{10} は、水素およびメチルから選択される)から選択され；

各 m は、0から10の有理数から独立に選択され；

各 n は、1から60の整数から独立に選択され；

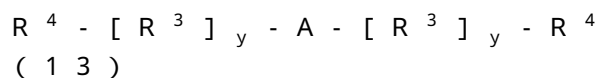
各 p は、2から6の整数から独立に選択され；

各 q は、0から5の整数から独立に選択され；

各 r は、2から10の整数から独立に選択される)を含む。

【0089】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、式(13)のポリチオエーテルポリオール：



(式中、

各 A は、式(12)の構造を有し；

各 y は、0および1から独立に選択され；

各 R^3 は、 y が0である場合、単結合であるか；または各 R^3 は、 y が1である場合、独立に $-S - (CH_2)_2 - [-O - R^2 -]_m - O -$ であり；

各 R^4 は、 y が0である場合、独立に $-S - (CH_2)_2 + s - O - R^5$ であるか；または各 R^4 は、 y が1である場合、独立に $-(CH_2)_2 - S - R^5$ であり；

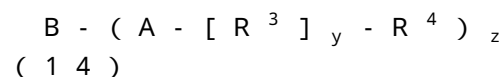
各 m は、0から10の有理数から独立に選択され；

各 s は、0から10の整数から独立に選択され；

各 R^5 は、独立に $-(CH_2)_t - OH$ (各 t は1から6の整数から独立に選択される)である)を含む。

【0090】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、式(14)のポリチオエーテルポリオール：



(式中、

A は、独立に式(12)の構造を有し；

各 y は、0および1から独立に選択され；

各 R^3 は、 y が0である場合、単結合であるか；または各 R^3 は、 y が1である場合、独立に $-S - (CH_2)_2 - [-O - R^2 -]_m - O -$ であり；

各 R^4 は、 y が0である場合、独立に $-S - (CH_2)_2 + s - O - R^5$ であるか；または各 R^4 は、 y が1である場合、独立に $-(CH_2)_2 - S - R^5$ であり；

各 R^5 は、独立に $-(CH_2)_t - OH$ (各 t は、1から6の整数から独立に選択される)であり；

10

20

30

40

50

各 m は、0 から 10 の有理数から独立に選択され；

各 s は、0 から 10 の整数から独立に選択され；

z は、3 から 6 の整数から独立に選択され；

B は、多官能化剤 $B(R^8)_z$ の z 価の残基（各 R^8 は、末端 - SH および / または末端 - $CH=CH_2$ 基と反応性がある部分である）を含む。

【0091】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、式 (13) のポリチオエーテルポリオールおよび式 (14) のポリチオエーテルポリオールの組み合わせを含む。

【0092】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、チオールが末端にあるポリチオエーテルおよびヒドロキシル官能性ビニルエーテルの反応生成物を含む。チオールが末端にあるポリチオエーテルの調製は、例えば米国特許第 6, 172, 179 号で開示されている。

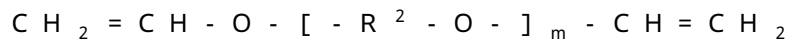
【0093】

例えば、ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、($n+1$) モルの 1 以上の式 (15) のジチオール：



(15)

(式中、 R^1 は、式 (12) に対して定義されるとおりである) を、(n) モルの 1 以上の式 (16) のジビニルエーテル：



(16)

(式中、 R^2 および m は、式 (12) に対して定義されるとおりである) と適切な触媒存在下で反応させることによって、調製され得る。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、前述の反応の生成物を含む。

【0094】

式 (15) の化合物はジチオールである。ジチオールのある一定の実施形態において、 R^1 は、 C_{2-6n} - アルカンジール、例えば 1, 2 - エタンジチオール、1, 3 - プロパンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、1, 5 - ペタンジチオールおよび 1, 6 - ヘキサンジチオールである。

【0095】

式 (15) のジチオールのある一定の実施形態において、 R^1 は、例えばメチルまたはエチル基であり得る 1 以上の懸垂 (pendent) 基を有する、 C_{3-6} 分岐状アルカンジール基である。 R^1 が分岐状アルカンジールであるジチオールのある一定の実施形態において、ジチオールは、1, 2 - プロパンジチオール、1, 3 - ブタンジチオール、2, 3 - ブタンジチオール、1, 3 - ペタンジチオールおよび 1, 3 - ジチオ - 3 - メチルブタンから選択される。他の適切なジチオールとしては、 R^1 が C_{6-8} シクロアルカンジールまたは C_{6-10} アルキルシクロアルカンジール、例えば、ジペンテンジメルカプタンまたはエチルシクロヘキシルジチオール (ECHDT) である、式 (15) の化合物が挙げられる。

【0096】

ある一定の実施形態において、ジチオールは、炭素骨格において、1 以上のヘテロ原子置換基を含み、例えば、 X がヘテロ原子、例えば O、S もしくは別の二価ヘテロ原子ラジカルなど、二級もしくは三級アミン基、すなわち - NR^6 - (式中、 R^6 は、水素またはメチルである) または別の置換三価ヘテロ原子であるジチオールである。ジチオールのある一定の実施形態において、 R^1 が、例えば、 $- [(- CH_2 -)_p - O -]_q - (- CH_2 -)_r$ - または $- [(- CH_2 -)_p - S -]_q - (- CH_2 -)_r$ - となるように、 X は O または S である。ジチオールのある一定の実施形態において、 p および r は、同じであり、ある一定の実施形態において、 p および r のそれぞれは 2 である。ある一定の

10

20

30

40

50

実施形態において、ジチオールは、ジメルカプトジエチルスルフィド(DMDS)、ジメルカプトジオキサオクタン(DMDO)および1,5-ジチア-3-オキサペンタンから選択される。ジチオールのある一定の実施形態において、ジチオールは、炭素骨格においてヘテロ原子置換基を含み、懸垂アルキル基、例えばメチル基などを含む。ある一定の実施形態において、ジチオールは、メチル置換DMDS、例えばHS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH、HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SHなど、およびジメチル置換DMDS、例えばHS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SHおよびHS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SHなどから選択される。

【0097】

式(16)の化合物は、ジビニルエーテルである。ジビニルエーテルそのもの(mは0である)を使用することができる。ある一定の実施形態において、ジビニルエーテルとしては、少なくとも1個のオキシアルカンジイル基、ある一定の実施形態においては1から4のオキシアルカンジイル基を有する化合物(すなわちmが1から4の整数から選択される化合物)が挙げられる。式(16)の化合物のある一定の実施形態において、mは、2から4の整数から選択される。本開示に従いポリチオエーテルを作製することにおいて、市販のジビニルエーテル混合物を使用することも可能である。このような混合物は、1分子あたりのアルコキシ単位数に対する非整数平均値を特徴とし得る。従って、式(16)のmはまた、0から10の間の非整数の有理値も取り得、ある一定の実施形態において、1から10、ある一定の実施形態において1から4、ある一定の実施形態において、2から4である。

【0098】

適切なジビニルエーテルの例としては、R²がC₂₋₆アルカンジイル、例えばエチレングリコールジビニルエーテル(EG-DVE)など；ブタンジオールジビニルエーテル(BD-DVE)；ヘキサジオールジビニルエーテル(HD-DVE)；ジエチレングリコールジビニルエーテル(DEG-DVE)；トリエチレングリコールジビニルエーテル；およびテトラエチレングリコールジビニルエーテルである化合物が挙げられる。適切なジビニルエーテルブレンド物としては、PLURIO L(登録商標)-タイプブレンド物、例えばPLURIO L(登録商標)E-200ジビニルエーテル(BASFより市販)など、およびDPEポリマー性ブレンド物、例えばDPE-2およびDPE-3(International Specialty Products, Wayne, NJより市販)などが挙げられる。ある一定の実施形態において、式(16)のジビニルエーテルは、DEG-DVEおよびPLURIO L(登録商標)E-200から選択される。R²がC₂₋₆分岐状アルカンジイルであるジビニルエーテルは、ポリヒドロキシ化合物をアセチレンと反応させることにより調製され得る。これらのジビニルエーテルの例としては、R²がアルキル置換メチレン基、例えば-CH(CH₃)-など、およびアルキル置換エチレン、例えば-CH₂CH(CH₃)-などである化合物が挙げられる。

【0099】

ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、(n+1)モルの1以上の式(16)のジビニルエーテルの化合物；および(n)モルの1以上の式(15)のジチオールを；好適で適切な触媒の存在下で反応させることによって、調製され得る。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、前述の反応の生成物を含む。

【0100】

ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、(n+1)モルの1以上の式(15)のジチオールの化合物；および(n)モルの1以上の式(16)のジビニルエーテルを；好適で適切な触媒の存在下で反応させることによって、調製され得る。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、前述の反応の生成物を含む。

【0101】

10

20

30

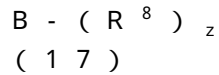
40

50

多官能性チオールが末端にあるポリチオエーテルは、例えば、 $(n+1)$ モルの1以上の式(15)のジチオール； (n) モルの1以上の式(16)のジビニルエーテル；および1以上の z 価の多官能化剤を；適切な触媒の存在下で反応させることによって、調製され得る。ある一定の実施形態において、多官能性チオールが末端にあるポリチオエーテルは、前述の反応の生成物を含む。

【0102】

多官能化剤は、末端-SHおよび/または末端- $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基と反応性がある、3から6の部分など、2を超える部分を有する化合物である。多官能化剤は、式(17)：



(式中、各 R^8 は、末端-SHおよび/または末端- $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基と反応性のある基から独立に選択され、 z は、3から6の整数から選択される)により表され得る。多官能化剤の例としては、トリアリルシアヌラート(TAC)および1, 2, 3-プロパントリチオールが挙げられる。他の適切な多官能化剤としては、トリメチロールプロパントリビニルエーテルならびに、米国特許第4, 366, 307号、同第4, 609, 762号、同第5, 225, 472号および同第6, 172, 179号で開示されるポリチオールが挙げられる。

【0103】

ある一定の実施形態において、多官能性チオールが末端にあるポリチオエーテルはまた、 (n) モルの1以上の式(15)のジチオール； $(n+1)$ モルの1以上の式(16)のジビニルエーテル；および1以上の z 価の多官能化剤を；適切な触媒存在下で反応させることによって調製され得る。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、前述の反応の生成物を含む。

【0104】

ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、1以上の式(15)のジチオール；1以上の式(16)のジビニルエーテル；および1以上の多官能化剤を；適切な触媒存在下で、例えば30 から120 の温度で2時間から24時間反応させることによって、調製され得る。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、前述の反応の生成物を含む。

【0105】

次に、チオールが末端にあるポリチオエーテルをヒドロキシ官能性ビニルエーテルと反応させて、ポリチオエーテルポリオールを提供し得る。チオールが末端にあるポリチオエーテルと反応させるために有用な、適切なヒドロキシ官能性ビニルエーテルの例としては、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメチロールモノビニルエーテル、1-メチル-3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルおよび前述のものの何れかの組み合わせが挙げられる。ある一定の実施形態において、ヒドロキシ官能性ビニルエーテルは、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルである。

【0106】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、60%から95%のポリチオエーテルジオールおよび5%から40%のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、70%から90%のポリチオエーテルジオールおよび10%から30%のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、75%から85%のポリチオエーテルジオールおよび15%から25%のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、80%のポリチオエーテルジオールおよび20%のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。

【0107】

10

20

30

40

50

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、60%から95%の式(10)のポリチオエーテルジオールおよび5%から40%の式(11)のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、70%から90%の式(10)のポリチオエーテルジオールおよび10%から30%の式(11)のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、75%から85%の式(10)のポリチオエーテルジオールおよび15%から25%の式(11)のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、80%の式(10)のポリチオエーテルジオールおよび20%の式(11)のポリチオエーテルトリオールを含むが、この場合%はモル%を指す。

10

【0108】

ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリチオエーテルポリオールのヒドロキシル数は、10から100、20から100、20から80、20から60であり、ある一定の実施形態において20から40である。ヒドロキシル数は、ポリチオエーテルポリオールのヒドロキシル含量であり、例えばヒドロキシル基をアセチル化し、得られた酸を水酸化カリウムに対して滴定することにより決定され得る。ヒドロキシル数は、1gのポリチオエーテルポリオールからの酸を中和するミリグラム単位の水酸化カリウムの重量である。

20

【0109】

ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリチオエーテルポリオールの数平均分子量は、200から6,000ダルトン、500から5,000ダルトン、1,000から4,000ダルトン、1,500から3,500ダルトンであり、ある一定の実施形態において、2,000ダルトンから3,000ダルトンである。

【0110】

本開示により提供されるポリチオエーテルポリオールは、50%から90%のポリチオエーテルジオールおよび10%から50%のポリチオエーテルトリオールを含み得、ある一定の実施形態において、70%から90%のポリチオエーテルジオールおよび10%から30%のポリチオエーテルトリオールを含み得る。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、70%から90%の式(6)のポリチオエーテルジオールおよび10%から30%の式(7)のポリチオエーテルトリオールを含むポリチオエーテルポリオールの組み合わせを含むが、ここでwt%は、ポリチオエーテルポリオールの総官能価に対するものである。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、70%から90%の式(10)のポリチオエーテルジオールおよび10%から30%の式(11)のポリチオエーテルトリオールを含むポリチオエーテルポリオールの組み合わせを含むが、ここでwt%は、ポリチオエーテルポリオールの総官能価に対するものである。

30

【0111】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテルポリオールは、ポリチオエーテルポリオールの組み合わせを含み、ポリチオエーテルポリオールの組み合わせの平均官能価は、2.1から4、3から4、2.5から3.5であり、ある一定の実施形態において2.1から2.5である。

40

【0112】

ポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーは、ジイソシアナートをポリチオエーテルポリオールと反応させることによって形成され得る。ある一定の実施形態において、ジイソシアナートとポリチオエーテルポリオールとのモル比は、2:1より大きく、2.3:1より大きく、2.6:1より大きく、ある一定の実施形態において、3:1より大きい。

【0113】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーは、ポ

50

リチオエーテルポリオールおよび脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含む。

【0114】

ポリチオエーテルポリオールと反応させるための、適切な脂肪族ジイソシアナートの例としては、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアナート、1, 5 - ジイソシアナート - 2 - メチルペンタン、メチル - 2, 6 - ジイソシアナートヘキサノアート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサン1, 6 - ジイソシアナート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサン1, 6 - ジイソシアナート、2, 5(6) - ビス(イソシアナートメチル)シクロ[2.2.1]ヘプタン、1, 3, 3 - トリメチル - 1 - (イソシアナートメチル) - 5 - イソシアナートシクロヘキサン、1, 8 - ジイソシアナート - 2, 4 - ジメチルオクタン、オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1H - インデンジメチルジイソシアナートおよび1, 1' - メチレンビス(4 - イソシアナートシクロヘキサン)および4, 4 - メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート(H₁₂MDI)が挙げられる。

10

【0115】

ポリチオエーテルポリオールと反応させるための、適切な脂環式脂肪族ジイソシアナートの例としては、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、シクロヘキサンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアナートシクロヘキシル)メタン、ビス(イソシアナートシクロヘキシル) - 2, 2 - プロパン、ビス(イソシアナートシクロヘキシル) - 1, 2 - エタン、2 - イソシアナートメチル - 3 - (3 - イソシアナートプロピル) - 5 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 3 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 5 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - イソシアナートメチル - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 3 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - (2 - イソシアナートエチル) - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 5 - (2 - イソシアナートエチル) - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタンおよび2 - イソシアナートメチル - 2 - (3 - イソシアナートプロピル) - 6 - (2 - イソシアナートエチル) - ビシクロ[2.2.1] - ヘプタンが挙げられる。

20

30

【0116】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテル - イソシアナートプレポリマーは、ポリチオエーテルポリオールおよび、IPDI、HDIトリマー、H₁₂MDIおよび前述のものの何れかの組み合わせから選択される脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含む。

【0117】

ある一定の実施形態において、ポリチオエーテル - イソシアナートプレポリマーは、ポリチオエーテルポリオールおよび4, 4' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート(H₁₂MDI)の反応生成物を含む。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテル - イソシアナートプレポリマーは、式(10)のポリチオエーテルジオールと式(11)のポリチオエーテルトリオールとの80wt%/20wt%の組み合わせおよび4, 4' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート(H₁₂MDI)の反応生成物を含む。ある一定の実施形態において、ポリチオエーテル - イソシアナートプレポリマーは、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテルおよび式(10)のポリチオエーテルジオールと式(11)のポリチオエーテルトリオールとの80wt%/20wt%の組み合わせの2:1チオエン付加物および4, 4' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート(H₁₂MDI)の反応生成物を含む。

40

【0118】

第一および第二のジイソシアナートは、同じまたは異なり得る。ある一定の実施形態において、第一および第二のジイソシアナートは、1以上の脂肪族ジイソシアナートを含む

50

。ある一定の実施形態において、第一および第二のジイソシアナートは、IPDI、HDIトリマー、H₁₂MDIおよび前述のものの何れかの組み合わせから選択される。ある一定の実施形態において、第一のジイソシアナートおよび第二のジイソシアナートの両方とも、4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート(H₁₂MDI)を含む。

【0119】

ポリチオエーテルポリオールは、例えばチオールが末端にあるポリチオエーテルをヒドロキシ官能性ビニルエーテルと反応させて、ポリチオエーテルポリオールを提供することによっても調製され得る。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、ポリチオエーテルジチオール、ポリチオエーテルトリチオールおよびそれらの組み合わせから選択されるチオールが末端にあるポリチオエーテルを含み得る。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、その全体において参照により組み込まれる米国特許第6,172,179号で開示される、チオールが末端にあるポリチオエーテルまたはそれらの組み合わせの何れかである。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、ポリチオエーテルジチオールおよびポリチオエーテルトリチオールの組み合わせ、例えばPermapol(登録商標)3.1E(PRC-DeSoto Internationalより入手可能)などである。ある一定の実施形態において、チオールが末端にあるポリチオエーテルは、1以上の式(15)のジチオール；1以上の式(16)のジビニルエーテル；および1以上の多官能化剤の反応生成物を含む。次に、ポリチオエーテルポリオールをジイソシアナート、例えば4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアナート(H₁₂MDI)などと反応させて、ポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーを提供し得る。

10

20

【0120】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、アミン触媒、有機金属触媒または酸性触媒などの触媒を含む。適切なアミン触媒の例としては、例えば、トリエチレンジアミン(triethylenediamine)(1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、DABCO)、ジメチルシクロヘキシルアミン(DMCHA)、ジメチルエタノールアミン(DMEA)、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、ペンタメチルジエレントリアミン(PMDETA)、ベンジルジメチルアミン(BDMA)、N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビス(アミノエチル)エーテルおよびN'-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミンが挙げられる。適切な有機金属触媒の例としては、例えば、水銀、鉛、スズ(ジラウリン酸ジブチルスズ、酸化ジブチルスズ、ジオクチルスズメルカプチド)およびビスマス(オクタン酸ビスマス)が挙げられる。ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、カルボン酸触媒、例えば、ギ酸(メタン酸)、酢酸(エタン酸)、プロピオン酸(プロパン酸)、酪酸(ブタン酸)、吉草酸(ペンタン酸)、カプロン酸(ヘキサン酸)、エナン酸(ヘプタン酸)、カプリル酸(ヘプタン酸)、ペラルゴン酸(ノナン酸)、カプリン酸(デカン酸)または前述のものの何れかの組み合わせを含む。ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、ペラルゴン酸を含む。

30

40

【0121】

ある一定の実施形態において、組成物は、ポリホルマールポリオールおよび第一の脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含むポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと；ポリチオエーテルポリオールおよび第二の脂肪族ジイソシアナートの反応生成物を含むポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーと；芳香族ジアミンと、を含む、反応物質の反応生成物を含む。ある一定の実施形態において、第一のジイソシアナートおよび第二のジイソシアナートは、H₁₂MDIを含み、ある一定の実施形態において、芳香族ジアミンは、ジメチルチオトルエンジアミンを含む。

【0122】

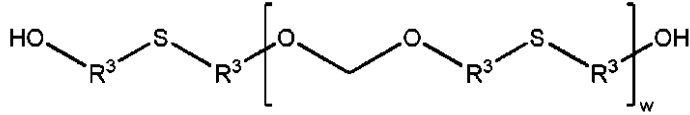
ある一定の実施形態において、組成物は、(a)ポリチオエーテルポリオールおよびH

50

$H_{12}MDI$ (このポリチオエーテルポリオールは、Permapol (登録商標) P3.1E およびヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物を含み、 $H_{12}MDI$ とポリチオエーテルポリオールとのモル比は2対1より大きい) の反応生成物を含むポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーと; (b) 式(18)のポリホルマールジオールおよび $H_{12}MDI$;

【0123】

【化9】



(18);

(式中、 w は、1から50の整数から選択され; 各 R^3 はエタン-1,2-ジイルであり; $H_{12}MDI$ とポリホルマールジオールとのモル比は2対1より大きい) の反応生成物を含むポリホルマール-イソシアナートプレポリマーと; (c) ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミンおよびそれらの組み合わせから選択される芳香族ジアミンと、を含む、反応物質の反応生成物を含む。

【0124】

上記組成物のある一定の実施形態において、式(18)のポリホルマールジオール中の w は、7から30であり得る。上記組成物のある一定の実施形態において、本組成物は、70wt%から90wt%のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよび10wt%から30wt%のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーを含むが、ここでwt%は、組成物中のプレポリマーの総重量%に対するものである。上記組成物のある一定の実施形態において、本組成物は、45wt%から85wt%のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよび15wt%から55wt%のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーを含み、ここでwt%は、組成物中のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーとポリホルマール-イソシアナートプレポリマーとの総重量に対するものである。上記組成物のある一定の実施形態において、本組成物は、55wt%から75wt%のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよび25wt%から45wt%のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーを含み、ここでwt%は、組成物中のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーとポリホルマール-イソシアナートプレポリマーとの総重量に対するものである。上記組成物のある一定の実施形態において、芳香族ジアミンは、ジメチルチオトルエンジアミン、例えばETHACURE (登録商標) 300などを含む。

【0125】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、45wt%から85wt%のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよび15wt%から55wt%のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーを含み、ここでwt%は、組成物中のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーとポリホルマール-イソシアナートプレポリマーとの総重量に対するものである。ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、55wt%から75wt%のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよび25wt%から45wt%のポリホルマール-イソシアナートプレポリマーを含み、ここでwt%は、組成物中のポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーとポリホルマール-イソシアナートプレポリマーとの総重量に対するものである。

【0126】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、少なくとも1つの充填剤、例えば、本組成物の比重を低下させることにおいて有効である充填剤などを含む。ある一定の実施形態において、組成物の比重は、0.8から1、0.7から0.9、0.

10

20

30

40

50

75から0.85であり、ある一定の実施形態において、0.8である。本組成物の比重を低下させるための適切な充填剤としては、例えば、Expancel微小球体(Akzo Nobelより入手可能)またはDUALITE(登録商標)低密度ポリマー微小球体(Henkelより入手可能)などの中空微小球体が挙げられる。

【0127】

組成物の特性

ある一定の実施形態において、本開示により提供されるポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよびポリホルマール-イソシアナートプレポリマーは、室温で液体である。ある一定の実施形態において、Brookfield CAP 2000粘度計を用いてASTM D-2849 § 79-90に従い測定して、プレポリマーの粘度は、100%固体で、25の温度および760mmHgの圧力で、約500ポイズを超えず、例えば10から300ポイズまたは、一部の場合において、100から200ポイズである。

10

【0128】

用途

本開示により提供される組成物は、シーラント、コーティングおよび/または電気ポットイング(electrical potting)組成物として使用され得る。シーラント組成物とは、湿気および温度などの大気条件に耐え、水、燃料および他の液体および気体などの材料の透過を少なくとも一部は阻止することができるフィルムを生成させることが可能な組成物を指す。ある一定の実施形態において、本発明のシーラント組成物は、例えば、航空宇宙用シーラントおよび燃料タンクに対するライニングとして有用である。

20

【0129】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、10wt%から90wt%の本開示により提供されるポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよびポリホルマール-イソシアナートプレポリマー、20wt%から80wt%、30wt%から70wt%、ある一定の実施形態においては40wt%から60wt%の本開示により提供される硫黄含有ポリマーを含む(wt%は組成物の全不揮発性成分の総重量(すなわち乾燥重量)に対するものである)。ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、10wt%から90wt%の本開示により提供されるポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーおよびポリホルマール-イソシアナートプレポリマー、20wt%から90wt%、30wt%から90wt%、40wt%から90wt%、50wt%から90wt%、60wt%から90wt%、70wt%から90wt%、ある一定の実施形態においては80wt%から90wt%の本開示により提供される硫黄含有ポリマーを含む(wt%は組成物の全不揮発性成分の総重量(すなわち乾燥重量)に対するものである)。

30

【0130】

本開示により提供される組成物は、1以上の異なるタイプの充填剤を含有し得る。適切な充填剤としては、無機充填剤、例えばカーボンブラックおよび炭酸カルシウム(CaCO₃)など、および軽量充填剤を含め、当技術分野で一般的に公知であるものが挙げられる。適切な軽量充填剤としては、例えば米国特許第6,525,168号に記載のものが挙げられる。ある一定の実施形態において、組成物は、組成物の総乾燥重量に対して、5wt%から60wt%の充填剤または充填剤の組み合わせ、10wt%から50wt%、ある一定の実施形態において20wt%から40wt%の充填剤または充填剤の組み合わせを含む。

40

【0131】

理解され得るとおり、組成物中で使用されるポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマー、ポリホルマール-イソシアナートプレポリマー、アミンおよび充填剤ならびに何らかの添加剤は、互いに相溶性となるように選択され得る。

【0132】

本開示により提供される組成物は、1以上の着色剤、揺変剤(thixotropic

50

agent)、硬化促進剤、硬化遅延剤、接着促進剤、溶媒、マスキング剤または前述のもの何れかの組み合わせを含み得る。

【0133】

本明細書中で使用される場合、「着色剤」という用語は、組成物に色彩および/またはその他の不透明性および/またはその他の視覚効果を付与する何らかの物質を意味する。着色剤は、離散粒子、分散物、溶液および/またはフレークなどの、何らかの適切な形態のものであり得る。単一の着色剤、または2種類以上の着色剤の組み合わせを組成物中で使用し得る。

【0134】

着色剤の例としては、顔料、染料および色付け剤(tint)、例えば、塗料工業で使用される、および/またはDry Color Manufacturers Association(DCMA)で列挙されるものならびに特殊効果組成物が挙げられる。着色剤は、例えば、不溶性であるが使用条件下で湿潤性である微粉化固形粉末を含み得る。着色剤は、有機性または無機性であり得、凝集性であり得るかまたは非凝集性であり得る。着色剤は、アクリル粉砕ビヒクルなどの粉砕ビヒクル(grind vehicle)の使用によって、組成物に組み込まれ得る。顔料および/または顔料組成物の例としては、カルバゾールジオキサジン粗製顔料、アゾ、モノアゾ、ジアゾ、ナフトールAS、塩タイプ(フレーク)、ベンゾイミダゾロン、イソインドリノン、イソインドリン、多環式フタロシアニン、キナクリドン、ペリレン、ペリノン、ジケトピロロピロール、チオインディゴ、アントラキノン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、ピラントロン、アントアントロン、ジオキサジン、トリアリールカルボニウム、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロールレッド(「DPPBレッド」)、二酸化チタン、カーボンブラックおよび前述のもの何れかの組み合わせが挙げられる。染料の例としては、溶剤型および/または水性のもの、例えばフタログリーンまたはブルー、酸化鉄、バナジウム酸ビスマス、アントラキノン、ペリレンおよびキナクリドンなどが挙げられる。色付け剤(tint)の例としては、Degussa Inc.から市販されているAQUA-CHEM 896、Eastman Chemical Inc.のAccurate Dispersions divisionから市販されているCHARISMA COLORANTSおよびMAXITONER INDUSTRIAL COLORANTSなどの、水性または水混和性の担体中で分散された顔料が挙げられる。

10

20

30

【0135】

上述のように、着色剤は、例えばナノ粒子分散物を含む、分散物の形態であり得る。ナノ粒子分散物は、所望の可視色および/または不透明性および/または視覚効果を生じる、1以上の高分散ナノ粒子着色剤および/または着色剤粒子を含み得る。ナノ粒子分散物は、150nm未満、例えば70nm未満または30nm未満などの粒径を有する顔料または染料などの着色剤を含み得る。ナノ粒子は、0.5mm未満の粒径を有する粉砕媒体を用いてストックの有機または無機顔料を粉砕することにより作製され得る。ナノ粒子分散物およびそれらの作製方法の例は、米国特許第6,875,800号で開示される。ナノ粒子分散物は、結晶化、沈殿、気相凝縮および/または化学的摩耗(すなわち部分溶解)によっても作製され得る。コーティング中のナノ粒子の再凝集を最小限に抑えるために、樹脂コーティングされたナノ粒子の分散物が使用され得る。本明細書中で使用される場合、「樹脂コーティングされたナノ粒子の分散物」は、ナノ粒子およびこのナノ粒子上の樹脂コーティングを含む、分散された目立たない「複合微粒子」が分散されている連続相を指す。樹脂コーティングされたナノ粒子を含有する分散物の例およびそれらを作製するための方法は、米国特許第7438,972号で開示される。

40

【0136】

本開示により提供される組成物中で使用され得る特殊効果組成物の例としては、反射、真珠光沢、金属光沢、リン光、蛍光、フォトクロミズム、感光性、サーモクロミズム、ゴニオクロミズム(goniochromism)および/または色彩変化などの1以上の外観に対する効果を生じる、顔料および/または組成物が挙げられる。さらなる特殊効果

50

組成物は、不透明性または質感などのその他の知覚可能な特性を与え得る。ある一定の実施形態において、特殊効果組成物は、コーティングが異なる角度で見られた場合に組成物の色が変わるような、色のシフトを生じさせ得る。色彩効果組成物の例は、米国特許第 6,894,086 号で開示される。さらなる色彩効果組成物としては、透明コーティングされた雲母および/または合成雲母、コーティングされたシリカ、コーティングされたアルミナ、透明液晶顔料、液晶コーティングおよび/または、物質の表面と空気との間の屈折率の差によるのではなく、物質内の屈折率の差により干渉が生じる何らかの組成物が挙げられ得る。一般に、着色剤は、組成物の総乾燥重量に対する重量%で、組成物の 1 wt% から 65 wt%、2 wt% から 50 wt%、例えば 3 wt% から 40 wt% または 5 wt% から 35 wt% などを構成し得る。

10

【0137】

チキソトロップ剤 (thixotrope)、例えばシリカは、組成物の総乾燥重量に対して 0.1 wt% から 5 wt% の量で使用され得る。

【0138】

硬化促進剤は、組成物の総重量に対して 0.1 から 5 重量% の量で存在し得る。適切な硬化促進剤の例としては、1,4-ジアザ-ピシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO (登録商標)、Air Products, Chemical Additives Division) および DMP-30 (登録商標) (2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを含む硬化促進組成物) が挙げられる。

20

【0139】

接着促進剤は、組成物の総乾燥重量に対して、組成物の 0.1 wt% から 15 wt% の量で存在し得る。接着促進剤の例としては、フェノール樹脂 (phenolics)、例えば Occidental Chemicals から入手可能な METHYLON フェノール樹脂などおよび有機シラン、例えばエポキシ、メルカプトまたはアミノ官能性シランなど、例えば Momentive Performance Materials から入手可能な SILQUEST (登録商標) A-187 および SILQUEST (登録商標) A-1100 などが挙げられる。

【0140】

マツ香料または他の芳香などのマスキング剤は、組成物の何らかの低レベルの臭いを隠すことにおいて有用であり得、組成物の総乾燥重量に対して、0.1 wt% から 1 wt% の量で存在し得る。

30

【0141】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、航空宇宙用シーラントにおいて通常有用であるものよりもガラス遷移温度 T_g がプレポリマーの使用を促進し得る可塑剤を含み得る。例えば、可塑剤を使用することにより、組成物の T_g を効果的に低下させ、それによって、プレポリマーのみの場合の T_g を基にして予想されるものよりも、硬化重合性組成物の低温可撓性を向上させ得る。本組成物のある一定の実施形態において適切な可塑剤としては、例えばフタラートエステル、塩素化パラフィンおよび水素化テルフェニルが挙げられる。可塑剤または可塑剤の組み合わせは、組成物の 1 wt% から 40 wt% または組成物の 1 wt% から 10 wt% を構成し得る。ある一定の実施形態において、組成物は、組成物の非乾燥重量に対して、例えば 0 wt% から 15 wt%、0 wt% から 10 wt% または 0 wt% から 5 wt% の量で 1 以上の有機溶媒、例えばイソプロピルアルコールなどを含み得る。

40

【0142】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、何らかの溶媒、例えば有機溶媒または水性溶媒、すなわち水などを実質的に含まないかまたは、一部の例では、完全に含まない。言い換えると、ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は実質的に 100% 固体である。

【0143】

ある一定の実施形態において、シーラント組成物などの組成物はマルチパック組成物、

50

例えば2パック組成物などとして提供され得、この場合、1個のパッケージは、1以上の本開示により提供されるプレポリマーを含み、第二のパッケージは、1以上のプレポリマーのための1以上のアミン硬化剤を含む。添加剤および/または他の材料が、所望または必要に応じてパッケージの何れかに添加され得る。この2個のパッケージは使用前に組み合わせられ得、混合され得る。ある一定の実施形態において、1以上の混合したプレポリマーおよび硬化剤のポットライフは、少なくとも30分間、少なくとも1時間、少なくとも2時間であり、ある一定の実施形態において2時間を超える。ここで、ポットライフとは、その混合された組成物が、混合後、シーラントとしての使用に引き続き適している時間を指す。

【0144】

本開示により提供される組成物は、様々な基材の何れかに対して適用され得る。上記組成物が適用され得る基材の例としては、陽極酸化され得るか、下塗りされ得るか、有機物質で被覆され得るかまたはクロメート被覆され得る、チタンなどの金属、ステンレス鋼およびアルミニウム；エポキシ；ウレタン；グラファイト；ガラス繊維複合材料；KEVLAR（登録商標）；アクリル（acrylics）；およびポリカーボネートが挙げられる。

【0145】

本開示により提供される組成物は、当業者にとって公知の何らかの適切な被覆プロセスによって、基材の表面上または下層全体に直接適用され得る。

【0146】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物は、耐燃料油性である。本明細書中で使用される場合、「耐燃料油性」という用語は、基材に適用され、硬化させられた場合、ASTM D792（American Society for Testing and Materials）またはAMS 3269（Aerospace Material Specification）に記載されるものと同様の方法に従い、ジェット基準液（Jet Reference Fluid）（JRF）タイプI中で140°F（60）および周囲圧力で1週間にわたり浸漬した後、40%を超えない、一部の例では25%を超えない、一部の例では20%を超えない、また他の場合では10%を超えない%体積膨潤度を示す、シーラントなどの硬化生成物を組成物が提供し得ることを意味する。ジェット基準液（Jet Reference Fluid）JRFタイプIは、耐燃料油性の測定のために使用される場合、次の組成を有する：トルエン：28±1体積%；シクロヘキサン（テクニカルグレード）：34±1体積%；イソオクタン：38±1体積%；および三級ジブチルジスルフィド：1±0.005体積%（SAE（Society of Automotive Engineers）から入手可能なAMS 2629、1989年7月1日発行、§3.1.1など参照）。

【0147】

ある一定の実施形態において、組成物は、AMS 3279、§3.3.17.1、試験手順AS 5127/1、§7.7に記載の手順に従い測定した場合に、少なくとも100%の伸びおよび少なくとも400psiの引張強度を示す、硬化生成物、例えばシーラントなどを提供する。

【0148】

ある一定の実施形態において、組成物は、SAE AS 5127/1 段落7.8に記載の手順に従い測定した場合に、200psiより大きいラップせん断強度および一部の例では少なくとも400psiのラップせん断強度を示す、硬化生成物、例えばシーラントなどを提供する。

【0149】

ある一定の実施形態において、本開示により提供される組成物を含む硬化シーラントは、AMS 3277で規定されるような航空宇宙用シーラントに対する要件に合致するかまたはそれを上回る。

【0150】

10

20

30

40

50

さらに、本開示により提供される組成物を利用して開口部を密封するための方法が提供される。これらの方法は、例えば、開口部を密封するために本開示により提供される組成物を表面に適用することと、この組成物を硬化させることと、を含む。ある一定の実施形態において、周囲条件下で組成物が硬化され得るが、この場合、周囲条件とは、20 から 25 の温度および大気湿度を指す。ある一定の実施形態において、0 から 100 の温度および 0 % RH から 100 % RH の湿度を包含する条件下で組成物が硬化され得る。ある一定の実施形態において、組成物が、少なくとも 30 、少なくとも 40 などのより高い温度で、ある一定の実施形態において、少なくとも 50 で硬化され得る。ある一定の実施形態において、室温、例えば 25 で組成物が硬化され得る。ある一定の実施形態において、紫外線などの化学線への曝露のときに組成物が硬化され得る。同様に理解され得るとおり、本方法は、航空宇宙ビークルの開口部を密封するために使用され得る。

10

【実施例】

【0151】

本開示により提供される実施形態は、ポリチオエーテルポリオールおよびそれらのプレポリマー、ポリホルマルポリオールおよびそれらのプレポリマーならびに前述のものの何れかの組成物の合成、特性および使用について述べる、次の実施例を参照することによりさらに説明される。当業者にとって当然のことながら、本開示の範囲から逸脱することなく、多くの変更が、材料および方法の両方に対して行われ得る。

【0152】

(実施例 1)

20

ポリホルマルポリオール

チオジグリコール (1, 833 g)、パラホルムアルデヒド (純度 95%) (360 g)、AMBERLYST (登録商標) 15 (319 g、Dow Chemical Company より入手可能) およびトルエン (1, 000 mL) を 5 リットルの 4 口丸底フラスコに入れた。加熱マントル、熱電対、温度制御装置ならびに、還流冷却器、滴下漏斗および窒素陽圧用のインレットを取り付けたディーン・スタークアダプターをフラスコに装備した。窒素下で反応物質を攪拌し、118 に加熱し、118 でおよそ 7 時間維持した。この時間中、回収した水をディーン・スタークアダプターから一定時間ごとに除去した。次に、反応混合物を室温まで冷却し、フリット上に直径 9.0 cm の Whatman GF/A ろ紙を入れた粗フリット (coarse-fritted) プフナー漏斗 (容積 600 mL) を通してろ過した。フラスコおよびろ過ケーキを 500 mL トルエンで洗浄した。ろ液を得た。次に、2 L の丸底フラスコを用いて真空下でろ液を乾燥させ (ロータリーエバポレーター、7 トル最終真空圧、90 水浴)、黄色の粘性のあるポリマー (1, 456 g) を得た。得られたチオジグリコールポリホルマルポリオールは、ヒドロキシル数が 34.5 であり、粘度が 92 ポイズであった。

30

【0153】

(実施例 2)

H₁₂MDI が末端にあるポリホルマル-イソシアナートプレポリマー

実施例 1 のチオジグリコールポリホルマルポリオール (450 g) を 1, 000 mL の 4 口丸底フラスコに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよび機械式スターラー (PTFE パドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。およそ 200 rpm でポリホルマルポリオールを攪拌し、76.6 (170 °F) に加熱し、続いて DESMODUR (登録商標) W (H₁₂MDI) (99.5 g) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチルスズの 0.01 % 溶液 (5.50 g) を添加した。反応混合物を 76.6 で 7 時間維持し、次いで室温まで冷却した。次に、メチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベンジルの 1 % 溶液 (5.50 g) を反応混合物に添加した。得られたチオジグリコールポリホルマル-イソシアナートプレポリマーのイソシアナート含量は 3.73 % であり、粘度は 356 ポイズであった。

40

【0154】

(実施例 3)

50

HDI - ウレチジオン (U r e t i d i o n e) が末端にあるポリホルマール - イソシアナートプレポリマー

実施例 1 のチオジグリコールポリホルマールポリオール (1 0 1 g) を 5 0 0 m L の 4 口丸底フラスコに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよび機械式スターラー (P T F E パドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。およそ 2 0 0 r p m でポリホルマールポリオールを攪拌し、7 6 . 6 (1 7 0 ° F) に加熱し、続いて D E S M O D U R (登録商標) X P - 2 7 3 0 (H D I - ウレチジオン脂肪族ポリイソシアナート) (3 3 . 4 g) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチルスズの 0 . 0 1 % 溶液 (1 . 4 g) を添加した。反応混合物を 7 6 . 6 でおよそ 7 時間維持し、次いで室温まで冷却した。次に、メチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベンジルの 1 % 溶液 (1 . 4 g) を反応混合物に添加した。得られたプレポリマーのイソシアナート含量は 3 . 4 1 % であり、粘度は 6 9 5 ポイズであった。

【 0 1 5 5 】

(実施例 4)

HDI - ウレチジオンが末端にあるポリホルマール - イソシアナートプレポリマー

実施例 1 のチオジグリコールポリホルマールポリオール (4 0 0 g) を 1 , 0 0 0 m L の 4 口丸底フラスコに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよび機械式スターラー (P T F E パドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。およそ 2 0 0 r p m でポリホルマールポリオールを攪拌し、7 6 . 6 (1 7 0 ° F) に加熱し、続いて D E S M O D U R (登録商標) N - 3 4 0 0 (1 3 7 g) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチルスズの 0 . 0 1 % 溶液 (5 . 5 0 g) を添加した。反応混合物を 7 6 . 6 でおよそ 7 時間維持し、次いで室温まで冷却した。次に、メチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベンジルの 1 % 溶液 (5 . 5 g) を反応混合物に添加した。得られたチオジグリコールポリホルマール - イソシアナートプレポリマーのイソシアナート含量は 3 . 3 1 % であり、粘度は 6 9 7 ポイズであった。

【 0 1 5 6 】

(実施例 5)

HDI - ウレチジオンが末端にあるポリホルマール - イソシアナートプレポリマー

実施例 1 のチオジグリコールポリホルマールポリオール (5 0 4 g) を 1 , 0 0 0 m L の 4 口丸底フラスコに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよび機械式スターラー (P T F E パドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。およそ 2 0 0 r p m でポリホルマールポリオールを攪拌し、7 6 . 6 (1 7 0 ° F) に加熱し、続いて D E S M O D U R (登録商標) N - 3 4 0 0 (5 2 1 g) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチルスズの 0 . 0 1 % 溶液 (1 0 . 3 g) を添加した。反応混合物を 7 6 . 6 でおよそ 7 時間維持し、次いで室温まで冷却した。次に、メチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベンジルの 1 % 溶液 (1 0 . 4 g) を反応混合物に添加した。得られたチオジグリコールポリホルマール - イソシアナートプレポリマーのイソシアナート含量は 8 . 9 4 % であり、粘度は 4 6 ポイズであった。

【 0 1 5 7 】

(実施例 6)

イソホロンが末端にあるポリホルマール - イソシアナートプレポリマー

実施例 1 のチオジグリコールポリホルマールポリオール (3 2 5 g) を 5 0 0 m L の 4 口丸底フラスコに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよび機械式スターラー (P T F E パドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。およそ 2 0 0 r p m でポリホルマールポリオールを攪拌し、7 6 . 6 (1 7 0 ° F) に加熱し、続いて D E S M O D U R (登録商標) I (6 2 . 5 g) (I P D I) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチルスズの 0 . 0 1 % 溶液 (4 g) を添加した。反応混合物を 7 6 . 6 でおよそ 7 時間維持し、次いで室温まで冷却した。次に、メチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベンジルの 1 % 溶液 (4 g) を反応混合物に添加した。得られたチオジグリコールポリホルマール - イソシアナートプレポリマーのイ

ソシアナート含量は 3.51% であり、粘度は 229 ポイズであった。

【0158】

(実施例 7)

H₁₂MDI が末端にあるポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマーチオールが末端にあるポリチオエーテルは、米国特許第 6,172,179 号の実施例 1 に従い調製した。2 L フラスコにおいて、524.8 g (3.32 mol) のジエチレングリコールジビニルエーテル (DEG-DVE) および 706.7 g (3.87 mol) のジメルカプトジオキサオクタン (DMDO) を 19.7 g (0.08 mol) のトリアシルシアヌレート (TAC) と混合し、77 に加熱した。反応混合物に 4.6 g (0.024 mol) のアゾビスニトリルフリーラジカル触媒 (VAZO (登録商標) 67、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)) を添加した。反応は実質的に進行し、2 後に完了し、T_g が -68 で粘度が 65 ポイズである、1,250 g (0.39 mol、収率 100%) の液体の、チオールが末端にあるポリチオエーテル樹脂を得た。この樹脂は僅かに黄色であり、低臭であった。

10

【0159】

1 L の 4 口丸底フラスコにマントル、熱電対、温度制御装置、窒素ライン、機械式スターラーおよび滴下漏斗を装着した。このフラスコに、米国特許第 6,172,179 号の実施例 1 に従い (前出の段落参照) 調製した、チオールが末端にあるポリチオエーテル (652.30 g) を入れた。フラスコを窒素下で 71 に加熱し、300 rpm で撹拌した。滴下漏斗を介して 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (47.40 g) および VAZO-67 (1.19 g) の混合物を 1 時間、フラスコに添加した。反応混合物を 71 でおおよそ 41 時間維持し、この時点で反応が完了した。その後、次に反応装置に真空ラインを装着し、生成物を 94 に加熱した。真空下で 1.3 時間にわたり加熱を続けた。真空処理後、淡黄色の粘性のあるポリチオエーテルポリオール (678.80 g) を得た。ポリチオエーテルポリオールのヒドロキシル数は 31.8 であり、粘度は 77 ポイズであった。

20

【0160】

次に、ポリチオエーテルポリオール (300.03 g) を 500 mL の 4 口丸底フラスコに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよび機械式スターラー (PTFE パドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。おおよそ 200 rpm でポリチオエーテルポリオールを撹拌し、76.6 (170 °F) に加熱し、続いて DESMODUR (登録商標) W (H₁₂MDI) (82.90 g) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチルスズの 0.01% 溶液 (3.90 g) を添加した。反応混合物を 76.6 でおおよそ 7 時間維持し、次いで室温まで冷却した。次に、メチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベンジルの 1% 溶液 (3.80 g) を反応混合物に添加した。得られた H₁₂MDI が末端にあるポリチオエーテルプレポリマーのイソシアナート含量は 4.47% であり、粘度は 282 ポイズであった。

30

【0161】

(比較例 8)

H₁₂MDI が末端にあるポリ(テトラヒドロフラン)プレポリマー TERAETHANE (登録商標) T-2000 (ポリ(テトラヒドロフラン)) (400 g) を 1,000 mL の 3 口丸底フラスコに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよび機械式スターラー (PTFE パドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。TERAETHANE (登録商標) T-2000 を 76.6 (170 °F) に加熱し、撹拌した。DESMODUR (登録商標) W (H₁₂MDI) (137.2 g) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチルスズの 0.01% 溶液 (3.3 g) をフラスコに添加した。混合物を 76.6 (170 °F) でおおよそ 6 時間反応させ、その時点でメチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベンジルの 1% 溶液 (3.3 g) を添加した。得られたポリ(テトラヒドロフラン)-イソシアナートプレポリマーのイソシアナート含量は 4.67% であり、粘度は 479 ポイズであっ

40

50

た。

【0162】

(比較例9)

H₁₂MDIが末端にあるポリブタジエンプレポリマー
KRASOL (登録商標) LBH-P2000 (ヒドロキシルが末端にあるポリブタジ
エン) (200g) およびKRASOL (登録商標) HLBH-P2000 (水素化ヒド
ロキシルが末端にあるポリオレフィン) (200g) を1,000mLの3口丸底フラス
コに入れた。マントル、熱電対、温度制御装置、窒素陽圧を与えるためのインレットおよ
び機械式スターラー (PTFEパドルおよび軸受) をフラスコに取り付けた。混合物を7
6.6 (170°F) に加熱し、攪拌した。DESMODUR (登録商標) W (H₁₂
MDI) (137.4g) およびメチルエチルケトン中に溶解させたジラウリン酸ジブチ
ルスズの0.01%溶液 (5.4g) をフラスコに添加した。混合物を76.6 (17
0°F) でおよそ6時間反応させ、その時点でメチルエチルケトン中に溶解させた塩化ベン
ジルの1%溶液 (5.4g) を反応混合物に添加した。得られたポリブタジエン-イソ
シアナートプレポリマーのイソシアナート含量は5.34%であり、粘度は892ポイズ
であった。

10

【0163】

(実施例10)

H₁₂MDIが末端にあるポリホルマールプレポリマーの硬化組成物
12 x 12 in² ポリエチレンシートを平坦な12 x 12 x 0.25 in³ ステンレス
鋼プレート上に置いた。4枚の12 x 1 x 0.125 in³ スペーサをポリエチレンシ
ートの端部に置いた。実施例2のポリホルマール-イソシアナートプレポリマー (90g)
、ペラルゴン酸 (1.1g) およびETHACURE (登録商標) 300 (8.15g、
Albemarle Corporation) をプラスチック容器に添加した。材料を
最初に手で混合し、次いでミキサー (DAC 600 FVZ) 中で2,300rpm
で60秒間混合した。

20

【0164】

ポリエチレンシート上、スペーサとスペーサの間に混合した組成物を均一に注いだ。第
二の12 x 12 in² ポリエチレンシートを組成物の上面に置き、第二のポリエチレンシ
ートが第一のポリエチレンシートから0.125-inスペーサによって分離されるよう
にした。第二の12 x 12 x 0.125 in³ 厚のステンレス鋼プレートを第二のポリエ
チレンシートの上面においた。2枚のポリエチレンシート間に挟んだ組成物を室温で48
時間、続いて140°Fで24時間硬化させた。最後に、このポリエチレンシートを取り
はずし、平坦なおよそ0.125-in厚の硬化ポリマーシートを得た。

30

【0165】

ポリマーシートの硬度、引張強度および伸び、引裂強度、体積膨潤および耐水性を表1
で示す。硬化ポリマーの硬度は、ASTM D2240に従い測定し；引張強度および伸
びは、ASTM D412に従い測定し；引裂強度はASTM D624 Die Cに
従い測定した。重量損失は、SAE AS 5127 / 1B § 7.4に従い測定し、体積膨
潤は、SAE AS 5127 / 1B § 7.5に従い測定した。

40

【0166】

(実施例11)

HDI-ウレチジオンが末端にあるポリホルマールプレポリマーの硬化組成物
実施例3のポリホルマール-イソシアナートプレポリマー (HDI-ウレチジオン末端
) (50g)、ペラルゴン酸 (0.55g) およびETHACURE (登録商標) 300
(4.13g) を含有する組成物に対して実施例10に記載のように、硬化ポリマーシ
ートを調製した。硬化シラントの特性を表1で与える。

【0167】

(実施例12)

HDI-ウレチジオンが末端にあるポリホルマールプレポリマーの硬化組成物

50

実施例 4 のポリホルマール - イソシアナートプレポリマー (HDI - ウレチジオン末端) (50 g)、ペラルゴン酸 (0.55 g) および ETHACURE (登録商標) 300 (4.02 g) を含有する組成物に対して実施例 10 に記載のように、硬化ポリマーシートを調製した。硬化シーラントの特性を表 1 で与える。

【0168】

(実施例 13)

HDI / IPDI - ウレチジオンが末端にあるポリホルマールプレポリマーの硬化組成物

実施例 5 の HDI - ウレチジオンが末端にあるポリホルマール - イソシアナートプレポリマー (12 g)、実施例 6 の IPDI が末端にあるポリホルマールイソシアナートプレポリマー (48 g)、ペラルゴン酸 (0.72 g) および ETHACURE (登録商標) 300 (6.69 g) を含有する組成物に対して、実施例 10 に記載のように、硬化ポリマーシートを調製した。硬化シーラントの特性を表 1 で与える。

10

【0169】

(比較例 14)

H₁₂MDI が末端にあるポリ(テトラヒドロフラン)の硬化組成物

比較例 8 の H₁₂MDI が末端にあるポリ(テトラヒドロフラン)プレポリマー (50 g)、ペラルゴン酸 (0.6 g) および ETHACURE (登録商標) 300 (5.67 g) を含有する組成物に対して、実施例 10 で記載のように、硬化ポリマーシートを調製した。硬化シーラントの特性を表 1 で与える。

20

【0170】

(比較例 15)

ヒドロキシルが末端にあるポリブタジエン / 水素化ヒドロキシルが末端にあるポリオレフィンプレポリマーの硬化組成物

比較例 9 の H₁₂MDI が末端にあり、ヒドロキシルが末端にあるポリブタジエン / 水素化ヒドロキシル末端ポリオレフィンプレポリマー (50 g)、ペラルゴン酸 (0.6 g) および ETHACURE (登録商標) 300 (6.48 g) を含有する組成物に対して、実施例 10 で記載のように、硬化ポリマーシートを調製した。硬化シーラントの特性を表 1 で与える。

30

【0171】

(実施例 16)

H₁₂MDI が末端にあるポリチオエーテルプレポリマーおよび H₁₂MDI が末端にあるポリホルマールプレポリマーの硬化組成物

実施例 2 のポリホルマール - イソシアナートプレポリマー (H₁₂MDI 末端) (32 g)、実施例 7 の H₁₂MDI が末端にあるポリチオエーテルプレポリマー (18 g)、ペラルゴン酸 (0.6 g) および ETHACURE (登録商標) 300 (4.85 g) を含有する組成物に対して、実施例 10 に記載のように、硬化ポリマーシートを調製した。硬化シーラントの特性を表 1 で与える。

【0172】

(実施例 17)

ポリホルマール - イソシアナートプレポリマー、ポリチオエーテル - イソシアナートプレポリマーおよびアミン硬化剤を用いて調製した硬化組成物

実施例 10 に従い、硬化組成物 A - K を調製した。組成物 A - K は、表 2 で与えられるような成分を含有し、この硬化組成物の特性を表 3 から 6 で与える。表 2 において、イソシアナート含量とは、プレポリマーの % イソシアナートを指し、イソシアナートプレポリマー重量とは、本組成物を得るために反応させたイソシアナートプレポリマーのグラム単位での重量を指す。N3400 は、DESMODUR (登録商標) N3400 を指し、H₁₂MDI は、DESMODUR (登録商標) W であった。ポリホルマール - イソシアナートプレポリマーを形成させるために、実施例 2 に記載のように、実施例 1 に従い調製したチオジグリコールポリホルマールを DESMODUR (登録商標) N3400 または D

40

50

ESMODUR（登録商標）Wと反応させた。ポリチオエーテル・イソシアナートプレポリマーを形成させるために、実施例7におけるように調製したポリチオエーテルポリオールを、実施例7に記載のようにDESMODUR（登録商標）Wと反応させた。

【0173】

【表1】

組成物／特性	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例14	比較例15	実施例16
乾燥引張強度、psi	1170	640	616	1382	5062	2166	1011
乾燥伸び、%	466	146	79	363	601	293	576
乾燥引裂強度、pli	178	84	75	144	438	206	172
乾燥硬度、シヨア	82	75	70	80	80	81	64
JRF引張強度*、psi	918	493	447	872	1674	263	731
JRF伸び*、%	393	119	64	374	588	135	567
JRF引裂強度*、pli	158	32	25	76	11	16	117
JRF硬度*、シヨア	79	67	70	67	55	76	64
JRF体積膨潤、*%	24	14	14	17	116	185	16
耐水性**	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

*7日間にわたり140°Fでジェット基準液(Jet Reference Fuel)タイプI中に試料を浸漬した後、試験。

**7日間にわたり200°Fで水中に試料を浸漬した後、試験。

【0174】

【表 2】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
ポリホルマール-イソシアナートプレポリマー1											
イソシアナート	N-3400	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI				H ₁₂ MDI		H ₁₂ MDI		
イソシアナート含量 (%)	8.91	4.74	4.74				4.74		4.74		
イソシアナートプレポリマー重量(g)	10.5	57.6	44.1				33		6.65		
ポリホルマール-イソシアナートプレポリマー2											
イソシアナート		H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI					H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI		
イソシアナート含量 (%)		2.67	3.73					3.73	3.73		
イソシアナートプレポリマー重量(g)		32.4	44.1					32	18.35		
ポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマー1											
イソシアナート	H ₁₂ MDI			H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI			H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI
イソシアナート含量 (%)	2.67			4.47	4.47			4.47	4.47	4.47	4.47
イソシアナートプレポリマー重量(g)	39.5			60	27			18	11.25	27	60
ポリチオエーテル-イソシアナートプレポリマー2											
イソシアナート					H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI		H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI
イソシアナート含量 (%)					3.63	3.63	3.63		3.63	3.63	3.63
イソシアナートプレポリマー重量(g)					33	60	17		13.75	33	
ETHACURE ^(登録商標) 300(g)	4.83	8.72	0.97	6.51	5.83	5.27	4.85	4.85	4.85	5.83	6.51
ペラルゴン酸(g)	0.6	1.08	0.72	0.72	0.72	0.66	0.6	0.6	0.6	0.72	0.72
カーボンブラック(g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7.2	7.2
DUALITE ^(商標) (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.8	6.8

【 0 1 7 5 】

【表 3】

試験	特性	A	B	C
乾燥	T/E [†] (psi/%)	963/272	1227/551	1233/612
	硬度(A)	78	82	75
水**	引裂(pli)	165	308	177
	T/E(psi/%)	183/109	330/186	321/146
	硬度(A)	42	64	54
	引裂(pli)	32	76	53
JRF*	VS%/WL% [§]	4.2/3.5	2.7/2.3	3.6/2.5
	T/E(psi/%)	731/233	1072/593	1264/656
	硬度(A)	50	-	69
	引裂(pli)	145	247	127
	VS%/WL% [§]	16.9/1.9	16.3/1.3	15.8/3.0

*7日間にわたり140° Fでジェット基準液タイプI中に試料を浸漬した後、試験。

**7日間にわたり200° Fで水中に試料を浸漬した後、試験。

†引張強度(psi)／伸び(%)

§体積膨潤(%)／重量損失(%)

【表 4】

組成物／特性	D	E	F
ポットライフ(時間)	>2	>2	>2
乾燥T/E(psi/%); 硬度(シヨア)	2060/792、73A	2023/866、70A	1645/771、70A
JRF*T/E(psi/%); 硬度(シヨア)	1318/726、66A	1343/795、62A	924/649、62A
水**T/E(psi/%); 硬度(シヨア)	202/213、50A	150/245、40A	116/266、30A
乾燥引裂(pli)	270	263	217
JRF*引裂(pli)	136	132	119
水**引裂(pli)	59	44	37
JRF*VS%/WL%	20.7/2.6	21.0/2.7	22.4/1.9
水**VS%/WL%	4.9/3.6	5.9/3.3	5.0/3.4

*7日間にわたり140° Fでジェット基準液タイプ中に試料を浸漬した後、試験。

**7日間にわたり200° Fで水中に試料を浸漬した後、試験。

10

20

30

40

表4

【 0 1 7 7 】

表5

【 0 1 7 8 】

【 表 5 】

組成物／特性	G	H	I
乾燥T/E(psi/%) ; 硬度(シヨアA)	1825/770、75A	1011/576、70A	1440/743、76A
JRF*T/E(psi/%) ; 硬度(シヨアA)	1143/533、64A	731/567、64A	916/584、68A
水**T/E(psi/%) ; 硬度(シヨアA)	263/322、49A	203/147、49A	236/216 50A
乾燥引裂(pli)	259	172	155
JRF*引裂(pli)	139	117	139
水**引裂(pli)	68	40	54
JRF*VS%/WL%	18.8/2.7	16.1/3.3	16.5/3.11
水**VS%/WL%	4.7/3.2	3.5/3.3	3.9/3.2

*7日間にわたり140° Fでジェット基準液タイプI中に試料を浸漬した後、試験。

**7日間にわたり200° Fで水中に試料を浸漬した後、試験。

10

20

30

40

【表 6】

組成物/特性	J	K
比重	0.8	0.8
乾燥T/E(psi/%); 硬度(シヨアA)	873/461、70A	765/321、76A
JRF*T/E(psi/%); 硬度(シヨアA)	748/536、60A	673/460、64A
水**T/E(psi/%); 硬度(シヨアA)	139/107、50A	170/75、54A
乾燥引裂(pli)	147	143
JRF*引裂(pli)	100	99
水**引裂(pli)	40	44
JRF*VS%/WL%	11.6/1.6	13.0/1.5
水**VS%/WL%	-9.3/3.0	-9.6/2.8
水27日間	43A	63A

*7日間にわたり140°Fでジェット基準液タイプ中に試料を浸漬した後、試験。

**7日間にわたり200°Fで水中に試料を浸漬した後、試験。

表6

最後に、本明細書中で開示される実施形態を実施する代替的な方法があることに留意されたい。従って、本実施形態は、例示とみなされるべきものであり、限定するものではない。さらに、特許請求の範囲は、本明細書中で与えられる詳細に限定されるべきものではなく、その完全な範囲およびその同等物が認められる。

10

20

30

40

【 図 1 】

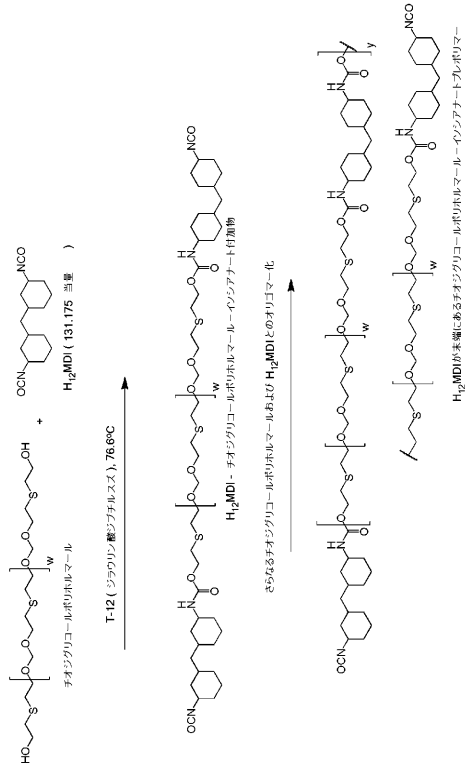


FIGURE 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/029447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/52 C08G18/56 C08G18/75 C08G18/79 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3 647 766 A (BERTOZZI EUGENE R) 7 March 1972 (1972-03-07) column 1, lines 11-38, 55-61; example 2 column 5, lines 22-48 column 3, lines 38-45, 51-57; example 2 -----	1-3,19 4-18,20
X A	US 3 136 830 A (HARALD OERTEL ET AL) 9 June 1964 (1964-06-09) column 1, lines 11-14 column 2, lines 18-36; example 1 -----	1,2 3-20
X A	EP 1 103 571 A2 (ROHM & HAAS [US]) 30 May 2001 (2001-05-30) paragraphs [0001], [0006], [0007], [0023]; examples ----- -/--	1-3,19 4-18,20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 September 2012		Date of mailing of the international search report 04/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Eigner, Markus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/029447

X(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/184899 A1 (RAO CHANDRA B [US] ET AL) 22 July 2010 (2010-07-22)	1-6,19
A	paragraphs [0001], [0028], [0052], [0058], [0110]; examples -----	7-18,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/029447

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3647766	A	07-03-1972	DE 2119550 A1	04-11-1971
			GB 1324744 A	25-07-1973
			JP 49048198 B	19-12-1974
			US 3647766 A	07-03-1972
			ZA 7102047 A	29-12-1971

US 3136830	A	09-06-1964	BE 602370 A1	31-07-1961
			DE 1262500 B	07-03-1968
			GB 917146 A	30-01-1963
			US 3136830 A	09-06-1964

EP 1103571	A2	30-05-2001	EP 1103571 A2	30-05-2001
			JP 3845835 B2	15-11-2006
			JP 2001207156 A	31-07-2001
			US 6383324 B1	07-05-2002

US 2010184899	A1	22-07-2010	US 2010184899 A1	22-07-2010
			WO 2011126834 A2	13-10-2011

フロントページの続き

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

(72)発明者 カイ, ジュエシャオ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 3 8 1, スティーブンソン ランチ, ブルックス サ
ークル 2 6 5 0 4

(72)発明者 イトウ, マーフィ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 0 2 3 2, カルバー シティー, シェボーン ドライブ
3 3 1 5

(72)発明者 リン, レネ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 3 8 1, スティーブンソン ランチ, ウォートン ド
ライブ 2 5 4 4 0

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA15 CC12 CC22 CD08 DA01 DB04 DD01 DG02 DG27
DJ02 DJ03 DJ10 DJ11 HA01 HA07 HA08 HC03 HC17 HC22
HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 JA41 JA42 KA01 KB01 KB02
KC08 KC17 KC18 KC23 KD02 KD05 KD11 KD12 QB11 RA07
RA08