

(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2015-533859

(P2015-533859A)

(43) 公表日 平成27年11月26日 (2015. 11. 26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/10 (2006.01)	C08G 18/10	4 J 0 0 2
C08G 18/40 (2006.01)	C08G 18/40	4 J 0 3 4
C08G 18/74 (2006.01)	C08G 18/74	Z
C08L 75/00 (2006.01)	C08L 75/00	
C08K 9/04 (2006.01)	C08K 9/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-524384 (P2015-524384)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月23日 (2013. 7. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年3月6日 (2015. 3. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/051634
 (87) 国際公開番号 W02014/018509
 (87) 国際公開日 平成26年1月30日 (2014. 1. 30)
 (31) 優先権主張番号 61/674, 593
 (32) 優先日 平成24年7月23日 (2012. 7. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 515012594
 アクロン大学
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44325
 -2103 アクロン ブッチテル アベ
 ニュー 302
 (74) 代理人 100063842
 弁理士 高橋 三雄
 (74) 代理人 100118119
 弁理士 高橋 大典
 (72) 発明者 ケネディー ヨセフ
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44302
 アクロン セント アンドリュース ド
 ライブ 510

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機修飾モンモリロナイトを含有するポリイソブチレン系ポリウレタン

(57) 【要約】

本発明は一般に、ポリイソブチレン系のポリウレタン、ポリ尿素、及び／又はポリウレタン - ポリ尿素、並びにこのような化合物を作製するためのプロセスに関する。一実施形態では、ポリイソブチレン系のポリウレタン、ポリ尿素、及び／又はポリウレタン - ポリ尿素は、少なくとも1種のフレキシブル水素結合受容体鎖延長剤 (HACE) も含む。別の実施形態では、アミンテレケリック及びヒドロキシルテレケリックポリイソブチレンが少なくとも1種のフレキシブル水素結合受容体鎖延長剤 (HACE) とともに利用されて、様々な所望の酸化安定性 / 加水分解安定性と組み合わせて、様々な所望の機械的性質を有するポリウレタン - ポリ尿素が生成される。

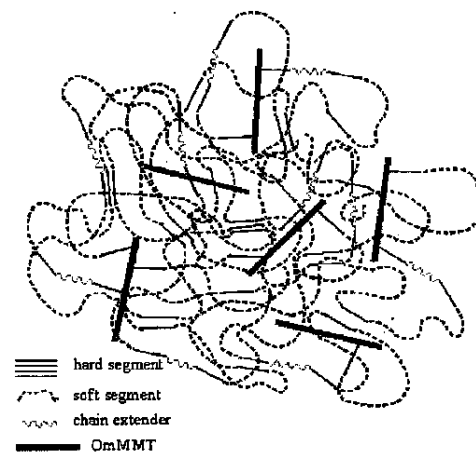


FIG. 7b

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ジオール及び / 又はジアミン、
 (b) 化学量論的に過剰量のジイソシアネート、並びに
 (c) アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して 1 重量パーセント未満の層状粘土
 の反応生成物を含むポリウレタンプレポリマー。

【請求項 2】

前記ジオールが、HO-PIB-OH 及び HO-PTMO-OH からなる群から選択され、各ジオールが、少なくとも 1000 g/mol の分子量を有する、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

10

【請求項 3】

前記ジアミンが、H₂N-PIB-NH₂ 及び H₂N-PTMO-NH₂ からなる群から選択され、各ジアミンが、少なくとも 1000 g/mol の分子量を有する、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 4】

前記ジイソシアネートが、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI) 及び / 又は 4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(HMDI) からなる群から選択される、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

20

【請求項 5】

前記層状粘土が、2:1 のフィロシケート-ス멕タイト群、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F-)ヘクトライト、スチープンサイト、パーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びテウリンサイトからなる群から選択される、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 6】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.001 ~ 0.9 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 7】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.01 ~ 0.8 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 6 に記載のポリウレタンプレポリマー。

30

【請求項 8】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.1 ~ 0.7 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 7 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 9】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.4 ~ 0.6 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 8 に記載のポリウレタンプレポリマー。

40

【請求項 10】

(1) 請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー、及び
 (2) 鎖延長剤
 の反応生成物を含むポリウレタン。

【請求項 11】

前記鎖延長剤が、HDO、BDO、HDA、及び水素受容性鎖延長剤(HACE) からなる群から選択される、請求項 10 に記載のポリウレタン。

【請求項 12】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有

50

機四級アンモニウム塩で剥離された層状粘土を反応剤として全く含まないポリウレタンと比較して、増大した引っ張り、伸び率、及び靱性を有する、請求項10に記載のポリウレタン。

【請求項13】

請求項10に記載のポリウレタンを含有する医療用具。

【請求項14】

(a) ジオール及び/又はジアミン、

(b) 化学量論的に過剰量のジイソシアネート、

(c) アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土、並びに

10

(d) 鎖延長剤

の反応生成物を含むポリウレタン。

【請求項15】

前記ジオールが、 $HO-PIB-OH$ 及び $HO-PTMO-OH$ からなる群から選択され、各ジオールが、少なくとも1000g/molの分子量を有する、請求項14に記載のポリウレタン。

【請求項16】

前記ジアミンが、 $H_2N-PIB-NH_2$ 及び $H_2N-PTMO-NH_2$ からなる群から選択され、各ジアミンが、少なくとも1000g/molの分子量を有する、請求項14に記載のポリウレタン。

20

【請求項17】

前記ジイソシアネートが、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)及び/又は4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(HMDI)からなる群から選択される、請求項14に記載のポリウレタン。

【請求項18】

前記層状粘土が、2:1のフィロシリケート-ス멕タイト群、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F-)ヘクトライト、スチープンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びテウリンサイトからなる群から選択される、請求項14に記載のポリウレタン。

30

【請求項19】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.001~0.9重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項14に記載のポリウレタン。

【請求項20】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.01~0.8重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項19に記載のポリウレタン。

【請求項21】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.1~0.7重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項20に記載のポリウレタン。

40

【請求項22】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.4~0.6重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項21に記載のポリウレタン。

【請求項23】

前記鎖延長剤が、HDO、BDO、HDA、及び水素受容性鎖延長剤(HACE)からなる群から選択される、請求項14に記載のポリウレタン。

【請求項24】

50

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された層状粘土を反応剤として全く含まないポリウレタンと比較して、増大した引っ張り、伸び率、及び靱性を有する、請求項14に記載のポリウレタン。

【請求項25】

請求項14に記載のポリウレタンを含有する医療用具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願データ

本特許出願は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている、「Minute Amounts of Organically-Modified Montmorillonite Improves the Properties of PIB-Based Polyurethanes」という表題で2012年7月23日に出願された米国仮特許出願第61/674,593号の利益を主張する。

【0002】

本発明は一般に、新規ポリウレタンプレポリマー及びポリウレタンに関する。より具体的には、ポリウレタンプレポリマー及びポリウレタンは、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、非常に少量の、すなわち、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土を含む。このような層状粘土は、とりわけ、有機修飾モンモリロナイトでもよい。

【背景技術】

【0003】

モンモリロナイト(MMT)などの様々な安価な層状ケイ酸塩又は粘土を添加することによって、多くの種類のポリマー(例えば、様々なゴム、ポリエステル、ポリスチレン、ポリエポキシドなど)のいくつかの性質を増強し、これらのコストを低減できることが公知である。しかし、このようなポリマーとこれらの極性無機固体の使用の間で適合性の問題がある。したがって、これらの極性無機固体を、有機ポリマーとのこれらの適合性を増強し、したがって、性質が改善されたコンポジットを得るために、有機化学物質で修飾することが当技術分野で公知である。

【0004】

これらの無機固体の有機修飾の進歩の一つが、相対的に長い炭化水素置換基(例えば、 $+NR_3-C_{16}$)を有する四級アンモニウム陽イオンの使用である。これらの陽イオンは特に、MMTの膨張剤及び修飾剤としての使用によく適している。修飾剤陽イオンの $-NR_3^+$ 官能基は、粘土にイオニックに結合し、その層状構造を乱し、したがって、粘土の層の中間(ギャラリー)にポリマーが侵入すること(インターカレーション)を可能にする。修飾剤の相対的に長い炭化水素置換基は、粘土を本質的に有機物親和性にし、上記のものなどの合成ポリマーとの粘土の適合性を増強する。粘土の層が本質的に完全に乱され、個々の層が分離するとき、剥離が起こる。

【0005】

層状粘土のポリマーとのブレンドは、粘土の層の寸法の少なくとも1つがナノメートルの寸法にあるため、「ナノコンポジット」と呼ばれることが多い。このようなナノコンポジットの性質は、バージンポリマーより優れていることが多い。このようなナノコンポジットの調製、特性決定、及び試験に向けた相当な研究及び開発が実施されている。

【0006】

Shuoら、J. Appl. Polym. Sci.、94巻、534頁、(2004年)は、有機修飾モンモリロナイト(OmMMT)を使用することによるポリウレタンナノコンポジットの調製を主張している。MMTは、1,6-ヘキサメチレンジアミン($NH_2-(CH_2)_6-NH_2$)によって修飾されている。この参考文献は、このOmMMTが、ポリウレタンを調製するための従来の鎖延長剤、1,2-プロパンジアミン(NH_2

10

20

30

40

50

- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$) を部分的に置き換える鎖延長剤として使用されることを開示している。Shuoらは、水性HCl中に $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ を溶解させ、そのように形成された $^+\text{NH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ の四級頭部基が(a)負に帯電したMMT⁻に静電的に結合し、(b)イソシアネート基と反応もして、尿素連結： $\text{MMT}^- - \text{NH}_2^+ - \text{CONH} -$ を生成すると想定した。彼らは、(非四級化) - NH_2 末端基が別のイソシアネート基と反応し、さらなる尿素連結： $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} -$ を生じるとさらに仮定した。言い換えれば、Shuoらは、彼らのOmMMTをMMT繫留鎖延長剤とみなしている。この著者らは、彼らの提案を化学反応式で例示した(Shuoらの参考文献におけるスキーム2を参照)。しかし、相対的に高度に酸性の $-\text{NH}_3^+$ がMMT中の塩基性 $-\text{SiO}-$ 部位を優先的にプロトン化し($-\text{NH}_3^+ + -\text{SiO}- = -\text{NH}_2 + -\text{SiOH}^+ -$)、修飾剤とMMTとの間のイオン性結合は、仮に起こるとしても、減少することになる(すなわち、有機アミンは、恐らくMMTに結合しないであろう)ので、この提案には欠陥がある。実際に、Shuoらは、ポリマーを彼らのナノコンポジットから溶媒抽出によって回収した。それは、MMTと彼らの修飾剤との間の結合の欠如を示す。さらに、Shuoらは、例えば、分光学的分析又は他の手段によってMMTと修飾剤との間の直接的な結合を実証することに失敗している。

【0007】

Tien及びWei、Macromolecules、34巻、904頁(2001年)は、ポリウレタンの性質を増強するために同様の戦略を使用している。その参考文献では、Tien及びWeiは、モノ - 、ジ - 、及びトリ - ヒドロキシルアミノアルコール(3 - アミノ - 1 - プロパノール、3 - アミノ - 1, 2 - プロパンジオール、及びトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン)をHClで四級化し、これらの四級化アミンをMMTとともに膨張(剥離)剤として使用した。 $-\text{NH}_3^+$ 基はMMTにイオンの接合し、遊離 $-\text{OH}$ 基はイソシアネートと反応すると想定された。しかし、これらのシステムでは、Shouらのシステムと全く同様に(上記を参照)、 $-\text{NH}_3^+$ がMMT中の塩基性 $-\text{SiO}-$ 部位を優先的にプロトン化し、そのため、修飾剤とMMTとの間のイオン性連結は、全く消失することはないとしても、激しく減少することになる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、ポリウレタンの機械的性質を改善するために有機修飾MMT又は他の層状粘土を使用するポリウレタンナノコンポジットを製造する必要性が当技術分野で存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は一般に、通常製造されるポリウレタン又はポリウレタンプレポリマーに対して機械的性質が改善されたポリウレタン又はポリウレタンプレポリマーに関する。用語「ポリウレタン」の一般に認識されている理解は、ポリウレタン、ポリ尿素、及びポリウレタン/ポリ尿素を含むことが理解されるであろう。したがって、本開示全体にわたって、用語「ポリウレタン」が使用される場合、この用語が、サブグループのポリウレタンが論じられていることが明らかでない限り、これらのサブグループの3つすべてを含むというこの認識になる。サブグループのポリウレタンは、ジイソシアネートとともにジオールを使用することに関連していることが理解されるであろう。サブグループのポリ尿素は、ジイソシアネートとともにジアミンを使用することに関連していることが理解されるであろう。そしてポリウレタン/ポリ尿素のサブグループは、 $-\text{OH}$ 基と $-\text{NH}_2$ 基の組合せに関連することになる。その一般に認識された形態での用語「ポリウレタン」は、本明細書で上述した用語「ナノコンポジット」の定義に基づいたポリウレタンナノコンポジットを含むことも理解されるであろう。

【0010】

用語「プレポリマー」は、確定数のマー単位を有し、反応生成物中に鎖延長剤を全く含

まない短鎖組成物の生成物を指す。すなわち、本発明のポリウレタンを製造するのに、本質的に2つの選択肢がある。第一に、二工程法として、プレポリマーを調製し、次いで鎖延長剤をプレポリマーと反応させてポリウレタンを形成することができる。本発明が化学量論的に過剰のジイソシアネートを想定していることを考慮すると、ジイソシアネート基がプレポリマーの末端に供給され、鎖延長剤がイソシアネート末端基の1つ又は複数と反応することを可能にすることになる。又は第二に、ポリウレタンが一工程法で製造されるように、初期のポリマー反応中に鎖延長剤を含めることができる。やはり、化学量論的に過剰のジイソシアネートを考慮すると、ジオール/ジアミンが利用可能なイソシアネートの一部と反応し、OMMTの $-NH_2$ 末端基が利用可能なイソシアネートの一部と反応し、鎖延長剤が利用可能なイソシアネートの一部と反応することになる。

10

【0011】

本発明の新規ポリウレタン及びポリウレタンプレポリマーは、OMMTなどの有機修飾層状粘土を含む。MMTなどの層状粘土は、より長いアルキル置換基の少なくとも1つは $-NH_2$ 基を保持する有機四級アンモニウム塩で膨潤され、最終的に剥離されることが判明した。このような有機四級アンモニウム塩の一例は、トリメチル-1-プロピルアンモニウムヨード、 $I^- \cdot N(CH_3)_3 - CH_2CH_2CH_2 - NH_2$ である。この塩及び同様の塩を使用することによって、 $-NR_3^+$ とMMT又は他の層状粘土との間で静電氣的結合が起こり、一方、遊離 $-NH_2$ 基がポリウレタン合成中にイソシアネートと反応する。高度に酸性の $-NH_3^+$ 基と対照的に、はるかに低い酸性の有機 $-NR_3^+$ 基は、層状粘土又はMMT中の $-SiO-$ をアルキル化せず、層状粘土又はMMTにイオンの結合された状態になる。したがって、これらの有機修飾MMTは、鎖延長剤として作用し、剥離されたMMT層は、ポリウレタン分子の一体部分となる。ポリウレタン中の静電氣的に結合したMMTは、ポリウレタンナノコンポジットの性質を著しく増強させる。

20

【0012】

一実施形態では、本発明は、ジオール及び/又はジアミン、化学量論的に過剰量のジイソシアネート、並びにアルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土の反応生成物を含むポリウレタンプレポリマーに関する。

30

【0013】

別の実施形態では、本発明は、上記に示したポリウレタンプレポリマー及び鎖延長剤の反応生成物を含むポリウレタンに関する。

【0014】

さらに別の実施形態では、本発明は、ジオール及び/又はジアミン、化学量論的に過剰量のジイソシアネート、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土、並びに鎖延長剤の反応生成物を含むポリウレタンに関する。

【0015】

上記実施形態のいずれにおいても、ジオールは、 $HO-PIB-OH$ 及び $HO-PTMO-OH$ からなる群から選択することができ、各ジオールは、少なくとも1000g/molの分子量を有する。

40

【0016】

上記実施形態のいずれにおいても、ジアミンは、 $H_2N-PIB-NH_2$ 及び $H_2N-PTMO-NH_2$ からなる群から選択することができ、各ジアミンは、少なくとも1000g/molの分子量を有する。

【0017】

上記実施形態のいずれにおいても、ジイソシアネートは、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)及び/又は4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(HMDI)からなる群から選択することができる。

50

【 0 0 1 8 】

上記実施形態のいずれにおいても、層状粘土は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F-)ヘクトライト、スチープンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びテウリンサイト(teuringite)からなる任意の2:1のフィロシリケート-スメクタイト群から選択することができる。

【 0 0 1 9 】

鎖延長剤が上記実施形態のいずれかにおいて使用される場合、鎖延長剤は、HDO、BDO、HDA、及び水素受容性鎖延長剤(HACE)からなる群から選択することができる。

【 0 0 2 0 】

10

特に、少量の有機修飾層状粘土を含むポリウレタンは、いずれの修飾層状粘土も含まない、ジオール及び/又はジアミン、並びにジイソシアネートの反応生成物を含むポリウレタンと比較して、改善された機械的性質、例えば、増大した引っ張り、伸び率及び/又は靱性を有することが判明した。このような改善された機械的性質のために、これらのポリウレタンは、純粋なバージンポリウレタンより強く、強靱であることを考慮して、医療用具の製造で使用するのに特に適していると見られている。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【図1】層状粘土(例えば、MMT)のギャラリー内への一タイプの修飾性有機四級アンモニウム塩($I^{-} + N(CH_3)_3 - CH_2CH_2CH_2 - NH_2$)の挿入の略図であり、負に帯電した横長のボックスは、層状粘土である。

20

【図2】(a)NaMMT及び(b)OmMMTのXRDディフラクトグラムを示すグラフである。

【図3】52%のPIB及び12%のPTMOのソフト共セグメントを含有する比較ポリウレタンのFTIRスペクトルである。

【図4】52%のPIB及び12%のPTMOのソフト共セグメントを含有する0.5%のOmMMTを含む本発明のポリウレタンナノコンポジットのFTIRスペクトルである。

【図5a】52%のPIB及び12%のPTMOのソフト共セグメントを含有するポリウレタンのTGAサーモグラムである。

30

【図5b】0.5%のOmMMTを含み、52%のPIB及び12%のPTMOのソフト共セグメントを含有する本発明のポリウレタンナノコンポジットのTGAサーモグラムである。

【図6a】52%のPIB及び12%のPTMOのソフト共セグメントを含有するポリウレタンのDSCサーモグラムである。

【図6b】0.5%のOmMMTを含み、52%のPIB及び12%のPTMOのソフト共セグメントを含有する本発明のポリウレタンナノコンポジットのDSCサーモグラムである。

【図7a】バージンポリウレタンの理想的なモルフォロジーの略図である。

【図7b】OmMMTを含有するポリウレタンの理想的なモルフォロジーの略図である。

40

【図8】本発明のPIB系ポリウレタンナノコンポジットを製造するための合成スキームである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

本発明は一般に、純粋なバージンポリウレタンの性質と比べて性質が大いに改善された光学的に透明なポリウレタンフィルムを製造するための、非常に少量の有機修飾モンモリロナイト(OmMMT)などの有機修飾層状粘土を含有するポリウレタン又はポリウレタンプレポリマーの製造に関する。このようなポリウレタンは、医療用具での使用に特に適していると考えられる。

【 0 0 2 3 】

50

一実施形態では、ポリウレタンプレポリマーは、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土と一緒に、ジオール及び化学量論的に過剰のジイソシアネートの反応生成物から作製されうる。ポリウレタンの製造のために当技術分野で知られ、使用されている任意のジオールを使用することができる。このようなジオールの例としては、PIB系ジオール、例えば、 $HO-PIB-OH$ 若しくは $HO-PTMO-OH$ 、又は2つの組合せなどがある。一実施形態では、各ジオールは、少なくとも 750 g/mol 、より具体的には、少なくとも 1000 g/mol の分子量を有する。

【0024】

別の実施形態では、ポリウレタンプレポリマーは、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土と一緒に、ジアミン及び化学量論的に過剰のジイソシアネートの反応生成物から作製されうる。ポリ尿素的製造のために当技術分野で知られ、使用されている任意のジアミンを使用することができる。このようなジアミンの例としては、PIB系ジアミン、例えば、 $H_2N-PIB-NH_2$ 若しくは $H_2N-PTMO-NH_2$ 、又は2つの組合せなどがある。一実施形態では、各ジアミンは、少なくとも 750 g/mol 、より具体的には、少なくとも 1000 g/mol の分子量を有する。

【0025】

別の実施形態では、ポリウレタンプレポリマーは、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土と一緒に、ジアミン及びジオール及び化学量論的に過剰のジイソシアネートの反応生成物から作製されうる。ポリウレタン/ポリ尿素的製造において当技術分野で知られ、使用されているジアミン及びジオールを有する任意の化合物を使用することができる。このようなジアミン及びジオールの例としては、PIB系化合物、例えば、 $HO-PIB-NH_2$ 若しくは $HO-PTMO-NH_2$ 、又は2つの組合せなどがある。一実施形態では、各ジアミン/ジオール化合物は、少なくとも 750 g/mol 、より具体的には、少なくとも 1000 g/mol の分子量を有する。

【0026】

上記3つすべての主な実施形態では、ポリウレタンプレポリマーは、化学量論的に過剰のジイソシアネートを含む。すなわち、ジイソシアネートに対するジオール/ジアミンのモル比は、ジイソシアネートがプレポリマーの末端に残されることを保証するように、わずかにより多いジイソシアネートが供給され、過剰に残存するようにすべきである。ポリウレタンの製造において当技術分野で知られ、使用されている任意のジイソシアネートを使用することができる。このようなジイソシアネートの例としては、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)及び/又は4,4'-メチレンジクロヘキシルジイソシアネート(HMDI)がある。重ねて、化学量論的に過剰のジイソシアネートが使用される。しかし、一般に、且つ一実施形態では、総ポリマー組成物に対して約50～約25重量パーセントのジイソシアネートが使用され、一方、総ポリマー組成物に対して約50～約75重量パーセントのジオール、ジアミン、又はアミン/アルコール末端基化合物が使用される。他の実施形態では、総ポリマー組成物に対して約35～約48重量パーセントのジイソシアネートが使用され、一方、総ポリマー組成物に対して約52～約65重量パーセントのジオール、ジアミン、又はアミン/アルコール末端基化合物が使用される。

【0027】

ポリウレタンプレポリマーの製造に関する3つすべての実施形態では、層状粘土が使用される。層状粘土は、ポリマー、すなわちポリウレタンの機械的性質を増大させるのに適しており、増大させることが知られている当技術分野で知られ、使用されている任意の層

10

20

30

40

50

状粘土でもよい。このような層状粘土は、2 : 1 のフィロシリケート - スメクタイト群を含みうる。一実施形態では、層状粘土は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F -) ヘクトライト、スチーブンサイト、パーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びテウリンサイトから選択されうる。別の実施形態では、層状粘土は、モンモリロナイトである。

【0028】

上記3つすべての実施形態では、層状粘土は、有機修飾されている。すなわち、層状粘土は、より長いアルキル置換基の少なくとも1つは - NH₂ 基、好ましくは末端基を有する有機四級アンモニウム塩で膨潤され、最終的に剥離される。このような有機四級アンモニウム塩の一例は、トリメチル - 1 - プロピルアミンアンモニウムヨードである。一実施形態では、- NH₂ 基は、一級アミンである。別の実施形態では、- NH₂ 基は、二級アミンである。一実施形態では、最長のアルキル置換基は、4 ~ 10 個の炭素原子を有する。別の実施形態では、最長のアルキル置換基は、直鎖、分枝状、又は環式でもよい。他の実施形態では、アルキル置換基の最短のものは、1 ~ 4 個の炭素原子を有する。粘土は負に帯電しており、塩は - NR₃⁺ 官能基において正に帯電しているので、有機四級アンモニウム塩は、層状粘土にイオンの又は静電的に結合していることが理解されるであろう。1つ又は複数の実施形態では、層状粘土は、ナノクレイであり、粘土の一寸法がナノ範囲内にあることを意味する。

【0029】

一実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが - NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された 0.001 ~ 0.9 重量パーセントの層状粘土が使用される。別の実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが - NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された 0.01 ~ 0.8 重量パーセントの層状粘土が使用される。さらに別の実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが - NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された 0.1 ~ 0.7 重量パーセントの層状粘土が使用される。さらに別の実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが - NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された 0.4 ~ 0.6 重量パーセントの層状粘土が使用される。

【0030】

プレポリマーが生成されると、これは、本発明の所望のポリウレタンを製造するために、鎖延長剤と一緒に反応生成物として使用することができる。プレポリマーと反応することができる任意の鎖延長剤を使用することができる。少なくとも1つの実施形態では、鎖延長剤は、イソシアネートと反応してプレポリマー鎖を形成し、ポリウレタンポリマーを形成する。適当な鎖延長剤の例としては、1, 4 - ブタンジオール (BDO)、1, 6 - ヘキサジオール (HDO)、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン (HDA)、及び水素受容性鎖延長剤 (HACE) がある。このような HACE 鎖延長剤は一般に、1000 g / mol 未満の分子量を有し、一実施形態では、700 g / mol 未満の分子量を有する。一般に、約 0.1 ~ 約 30 重量パーセントの鎖延長剤が使用される。一実施形態では、約 2 ~ 約 20 重量パーセントの鎖延長剤が使用される。

【0031】

生成した上記ポリウレタンは、機械的性質が改善されている。具体的には、このポリウレタンは、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが - NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された層状粘土を反応剤として全く含まないポリウレタンと比較して、増大した引っ張り、伸び率、及び靱性を有することが判明した。すなわち、このポリウレタンは、純粋のバージンポリウレタンと比較して増大した機械的性質を呈する。

【0032】

本発明の別の実施形態では、ポリウレタンは、ジオール、化学量論的に過剰のジイソシアネート、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが - NH₂ 基を保持

10

20

30

40

50

する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土、及び鎖延長剤の反応生成物から作製されうる。ポリウレタンの製造のために当技術分野で知られ、使用されている任意のジオールを使用することができる。このようなジオールの例としては、PIB系ジオール、例えば、HO-PIB-OH若しくはHO-PTMO-OH、又は2つの組合せなどがある。一実施形態では、各ジオールは、少なくとも750 g/mol、より具体的には、少なくとも1000 g/molの分子量を有する。

【0033】

別の実施形態では、ポリウレタンは、ジアミン、化学量論的に過剰のジイソシアネート、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが-NH₂基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土、及び鎖延長剤の反応生成物から作製されうる。ポリウレタンの製造のために当技術分野で知られ、使用されている任意のジアミンを使用することができる。このようなジアミンの例としては、PIB系ジアミン、例えば、H₂N-PIB-NH₂若しくはH₂N-PTMO-NH₂、又は2つの組合せなどがある。一実施形態では、各ジアミンは、少なくとも750 g/mol、より具体的には、少なくとも1000 g/molの分子量を有する。

【0034】

別の実施形態では、ポリウレタンは、ジアミン及びジオール、化学量論的に過剰のジイソシアネート、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが-NH₂基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して1重量パーセント未満の層状粘土、並びに鎖延長剤の反応生成物から作製されうる。ポリウレタン/ポリウレタンの製造において当技術分野で知られ、使用されているジアミン及びジオールを有する任意の化合物を使用することができる。このようなジアミン及びジオールの例としては、PIB系化合物、例えば、HO-PIB-NH₂若しくはHO-PTMO-NH₂、又は2つの組合せなどがある。一実施形態では、各ジアミン/ジオール化合物は、少なくとも750 g/mol、より具体的には、少なくとも1000 g/molの分子量を有する。

【0035】

ポリウレタンに関する上記3つすべての主な実施形態では、ポリウレタンは、化学量論的に過剰のジイソシアネートを含む。すなわち、ジイソシアネートに対するジオール/ジアミンのモル比は、ジイソシアネートがプレポリマーの末端に残されることを保証するように、わずかにより多いジイソシアネートが供給され、過剰に残存するようにすべきである。ポリウレタンの製造において当技術分野で知られ、使用されている任意のジイソシアネートを使用することができる。このようなジイソシアネートの例としては、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)及び/又は4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(HMDI)がある。重ねて、化学量論的に過剰のジイソシアネートが使用される。しかし、一般に、且つ一実施形態では、総ポリマー組成物に対して約50~約25重量パーセントのジイソシアネートが使用され、一方、総ポリマー組成物に対して約50~約75重量パーセントのジオール、ジアミン、又はアミン/アルコール末端基化合物が使用される。他の実施形態では、総ポリマー組成物に対して約35~約48重量パーセントのジイソシアネートが使用され、一方、総ポリマー組成物に対して約52~約65重量パーセントのジオール、ジアミン、又はアミン/アルコール末端基化合物が使用される。

【0036】

ポリウレタンの製造に関する3つすべての実施形態では、層状粘土が使用される。層状粘土は、ポリマー、すなわちポリウレタンの機械的性質を増大させるのに適しており、増大させることが知られている当技術分野で知られ、使用されている任意の層状粘土でもよい。このような層状粘土は、2:1のフィロシリケート-スメクタイト群を含みうる。一実施形態では、層状粘土は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナ

10

20

30

40

50

イト、(F-)ヘクトライト、スチーブンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びテウリンサイトから選択されうる。別の実施形態では、層状粘土は、モンモリロナイトである。

【0037】

上記ポリウレタンに関する3つすべての実施形態では、層状粘土は、有機修飾されている。すなわち、層状粘土は、より長いアルキル置換基の少なくとも1つは $-NH_2$ 基、好ましくは末端基を有する有機四級アンモニウム塩で膨潤され、最終的に剥離される。このような有機四級アンモニウム塩の一例は、トリメチル-1-プロピルアミンアンモニウムヨードである。一実施形態では、 $-NH_2$ 基は、一級アミンである。別の実施形態では、 $-NH_2$ 基は、二級アミンである。一実施形態では、最長のアルキル置換基は、4~10個の炭素原子を有する。別の実施形態では、最長のアルキル置換基は、直鎖、分枝状、又は環式でもよい。他の実施形態では、アルキル置換基の最短のものは、1~4個の炭素原子を有する。粘土は負に帯電しており、塩は $-NR_3^+$ 官能基において正に帯電しているので、有機四級アンモニウム塩は、層状粘土にイオンの又は静電的に結合していることが理解されるであろう。1つ又は複数の実施形態では、層状粘土は、ナノクレイであり、粘土の一寸法がナノ範囲内にあることを意味する。

10

【0038】

一実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された0.001~0.9重量パーセントの層状粘土が使用される。別の実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された0.01~0.8重量パーセントの層状粘土が使用される。さらに別の実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された0.1~0.7重量パーセントの層状粘土が使用される。さらに別の実施形態では、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された0.4~0.6重量パーセントの層状粘土が使用される。

20

【0039】

ポリウレタンに関する上記3つすべての実施形態では、鎖延長剤が本発明を製造するのに使用される。ジイソシアネートと反応することができる任意の鎖延長剤を使用することができる。少なくとも1つの実施形態では、鎖延長剤は、イソシアネートと反応してポリマー鎖を形成する。適当な鎖延長剤の例としては、1,4-ブタンジオール(BDO)、1,6-ヘキサジオール(HDO)、1,6-ヘキサメチレンジアミン(HDA)、及び水素受容性鎖延長剤(HACE)がある。このようなHACE鎖延長剤は一般に、1000g/mol未満の分子量を有し、一実施形態では、700g/mol未満の分子量を有する。一般に、約0.1~約30重量パーセントの鎖延長剤が使用される。一実施形態では、約2~約20重量パーセントの鎖延長剤が使用される。

30

【0040】

生成した上記ポリウレタンは、機械的性質が改善されている。具体的には、このポリウレタンは、アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された層状粘土を反応剤として全く含まないポリウレタンと比較して、増大した引っ張り、伸び率、及び靱性を有することが判明した。すなわち、このポリウレタンは、純粋のバージンポリウレタンと比較して増大した機械的性質を呈する。

40

【0041】

以下の実施例は、性質上例示的であり、本発明は、必ずしもそれに限定される必要はない。むしろ、上述したように、本発明は、改善された機械的性質、及び非常に少量の有機修飾層状粘土を有する様々なポリウレタン及びポリウレタンブレポリマーの製造に関する。

【0042】

50

以下の実施例において、有機修飾層状粘土（例えば、OmMMT）は、市販のナトリウムモンモリロナイト（ $\text{Na}^+ \text{MMT}^-$ ）を $-\text{NH}_2$ 官能基を保持する三級アミンの四級アンモニウム塩（例えば、 $\text{I}^- \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2$ ）と反応させることによって調製した。正に帯電した四級アミン末端基は、負に帯電したMMT層に静電的に結合し、それによって層を落とし、一方、遊離 $-\text{NH}_2$ 基は、ジイソシアネートと反応し、ポリウレタンの合成で使用される追加の連鎖移動剤として作用する。したがって、OmMMTがポリウレタンの合成用にアSEMBLされた成分の混合物（すなわち、ジオール、ジイソシアネート、及び鎖延長剤）に添加される場合、この修飾された粘土は、ポリウレタンポリマーの一体部分となる。機械的性質の改善を確認するための一例として、 $\text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2$ で修飾された約 0.5 % のMMTをポリイソブチレン（PIB）系ポリウレタンに添加すると、無修飾PIB系ポリウレタンのものと比べて、引張強度、伸び率、靱性、及び応力緩和が著しく増強された光学的に透明なフィルムが生成されることが判明した。

【0043】

実験

1. OmMMTの調製

修飾剤 $\text{I}^- \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ を、0 で、THF / H_2O (1 : 1) 混合物 40 mL 中に、ドイツの Aldrich Chemical から入手可能な 3 - ジメチルアミノ - 1 - プロピルアミン（DMPA）25 g（0.2 モル）を溶解させ、やはりドイツの Aldrich Chemical から入手可能なヨウ化メチル（ CH_3I ）15 mL（0.24 モル）をこの溶液に滴下することによって、 N_2 雰囲気下で合成した。2 時間後に形成された生成沈殿物を濾過によって単離した。ヨウ化物イオンの完全な除去を保証するために、沈殿物を THF で繰り返し洗淨し、真空下で、室温で 24 時間乾燥させた。四級塩の構造を ^1H NMR 分光法によって確認した。特徴的なメチルプロトンが DMPA のスペクトルの 2.05 ppm で出現した。修飾剤中での 3.05 ppm へのこの共鳴のシフトは、三級 N 原子に結合したメチルプロトンの存在（ $\text{N}-\text{CH}_3$ ）を示した。

【0044】

引き続き、NaMMT（Nanofil 1080、Süd Chemie、ドイツ、カチオン交換能 1000 meq / 100 g）2 g を THF / H_2O (1 : 1) 混合物 200 mL 中に分散させ、活発に攪拌した。活発に掻き混ぜられた粘土分散液に、THF / H_2O (1 : 1) 100 mL 中の $\text{I}^- \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ 1 g の溶液を徐々に添加し、系の体積を、THF / H_2O (1 : 1) を添加することによって 400 mL に増やし、この系を 1 時間攪拌した。OmMMT を濾過によって回収し、フィルターケーキを THF / H_2O (1 : 1) で繰り返し洗淨して過剰のイオンを除去した。最後に生成物を、真空オープン内で、50 で 48 時間乾燥させた。

【0045】

図 1 の概略図は、層状粘土、MMT のギャラリー中への四級アンモニウム塩の挿入を表現する。挿入の程度は、XRD によって判定することができる。NaMMT 及び OmMMT の回折パターンを図 2 に示す。7.04° から 6.20° への回折角（2 θ ）の減少は、それぞれ 1.24 nm 及び 1.35 nm の NaMMT 及び OmMMT プレートレットの間隔に対応し、修飾剤のインターカレーションによるギャラリーの拡大を示す。

【0046】

2 a. 52 % の PIB と 12 % の PTMO のソフト共セグメントを含有するポリウレタンの調製及び特性決定

52 % のポリイソブチレン（PIB）及び 12 % のポリ（テトラメチレンオキシド）（PTMO）ソフト共セグメントを含有する代表的なポリウレタンを比較目的で調製した。PIB 系ポリウレタン中に適度の量の PTMO を化学的に組み込むと、引張強度及び伸び率（それぞれ約 19.2 MPa 及び 230 %）などの機械的性質が劇的に改善されることが以前に判明していたので、この組成物を選択した。さらに、より多い量の PIB（60

10

20

30

40

50

%超)の存在下で、これらのポリウレタンは、市販のポリウレタンよりはるかに優れた酸化安定性/加水分解安定性/酵素安定性を呈することが判明した。

【0047】

HO-PIB-OH ($M_n = 4000 \text{ g/mol}$) 0.8 g 及び HO-PTMO-OH ($M_n = 1000 \text{ g/mol}$) 0.2 g を乾燥 THF 3 mL 中に溶解させ、水素化メレンジイソシアネート (hydrogenated methylene diisocyanate、HMDI) 0.440 g (1.6×10^{-3} モル) 及びジブチルスズラレート触媒 (乾燥 THF 中 0.5%) 一滴を N_2 のブランケット下で添加した。系を 65 で 3 時間掻き混ぜた。3 時間攪拌してプレポリマーを形成させた後、1,6-ヘキサジオール (HDO) 0.116 g (9.3×10^{-4} モル) を THF 1 mL 中に溶解させ、65 で添加した。この溶液を 16 時間活発に攪拌した。高度に粘性の系を乾燥 THF 約 5 mL で希釈し、7 × 7 cm のテフロン型に注いだ。溶媒を室温で徐々に (約 4 日) 蒸発させ、フィルムを、型内で 60 で 2 日間加熱し、重量不変に到達するまで 50 で真空乾燥させることによってさらに乾燥させた。最後に、120 で 1 日間加熱することによってフィルムをアニールした。

【0048】

生成物を FTIR 分光法及び GPC によって特性決定した。図 3 に示した FTIR スペクトルは、水晶振動子上に堆積させた薄い溶液キャストフィルムを使用して、Nicolet 7600 ATR 計測器によって得た。64 スキャンを、 2 cm^{-1} の解像度で各スペクトルについて取得した。スペクトルは、H 結合 C=O ウレタンに一般的な 1699 cm^{-1} での吸収を示す。 1720 cm^{-1} の C=O バンドの非存在は、遊離カルボニルの非存在を示す。 3330 cm^{-1} の吸収は、本質的にすべての NH 基が、H が結合していることを示す。 3480 cm^{-1} での吸収の非存在は、NH 基が、完全に H が結合していることを示す。 2225 cm^{-1} ピークの非存在は、反応が完了したことを示す。

【0049】

GPC クロマトグラムは、Styragel Columns (HR 0.5、HR 1、HR 3、HR 4、HR 5、HR 6) を備えた Waters 計測器、及び屈折率検出器 (Optilab Wyatt Technology) で得た。試料を THF 中に溶解させ、流量は、THF 1 mL / 分であった。分子量は、ポリスチレン校正標準を使用して計算した。GPC は、 $MW = 4200 \text{ g/mol}$ から 50,200 g/mol への単峰ピークのシフトを示した。これは、高分子量ポリウレタンの形成と一致する。

【0050】

2b. 52% の PIB 及び 12% の PTMO のソフト共セグメントを含有するポリウレタンナノコンポジットの調製

このナノコンポジットの調製は、追加の OmMMT を除いて実施例 2a に記載の同じ成分、量、及び手順を使用することによって実施した。NH₂ 基は、HMDI の NCO 基と反応して尿素連結を生じるので、化学量論比は、HMDI のおよそ半分が OmMMT と先に反応するように手配した。したがって、THF 2 mL 中の OmMMT 0.0078 g (0.5% の装填) と HMDI 0.220 g (0.8×10^{-3} モル) との混合物を、最初に 2 時間超音波処理した後、プレポリマー溶液に添加した。ポリウレタンナノコンポジットに関して、2 つのさらなる組成物を、OmMMT 0.0156 g 及び 0.078 g (これらは、およそ 1% 及び 5% の装填をもたらす) を使用することによって調製した。

【0051】

図 4 は、ナノコンポジットの代表的なスペクトルを示す。このスペクトルによれば、吸収の位置及び強度は、バージンポリウレタンの観察されたものと本質的に同一であり (図 3)、ポリウレタンの全体的な化学構造は、0.5% の OmMMT の存在によって変化しなかったことを示す。

【0052】

3a. 64% の PIB ソフトセグメントを有するバージンポリウレタンの調製

以前の研究によれば、60% 超の PIB を含有するポリウレタンは、前例のない酸化安

10

20

30

40

50

定性を呈するので、このポリウレタン組成物を選択した。この対照試料の合成は、PTMOの非存在下を除いて実施例2aに記載の手順によって実施した。この試料の分子構造は、FTIR分光法及びGPCによって分析した。得られたデータは、生成物が以前の組成物（実施例2a）と本質的に同じであることを示した。

【0053】

3b. 64%のPIBを含有するポリウレタンナノコンポジットの調製

このポリウレタンナノコンポジットの合成は、OmMMT 0.0078 g (0.5%) を実施例2bに記載の出発成分に添加したことを除いて実験3aに記載の手順によって実施した。ナノコンポジットのFTIR及びGPCの特性決定は、生成物が以前に得た組成物（実施例2b）と同一の結果を有することを示した。

10

【0054】

4. グリセリンの存在下での64%のPIBを含有するポリウレタンナノコンポジットの調製

この実験は、-OH濃度が理論的な2.0より15%低かったHO-PIB-OHを使用することによってPIB系ポリウレタン及びこれらのナノコンポジットを調製するために設計した。この欠損は、3つの-OH官能基を有する分子であるグリセリンを使用することによって補償されると考えられた。この分岐分子は、せん断薄化によって系の粘度を低減することがさらに予期された。グリセリンの非存在下及び存在下での64%のPIBを含有するナノコンポジットの合成は、それぞれ実施例3a及び3bに記載の手順によって実施した。グリセリンの量は、以下の式によって計算した：

20

$$G = P \times 2 / 3 \times 0.15$$

式中、G = グリセリンのモル、P = PIBのモル、0.15は、OH官能基の欠損を示す。したがって、グリセリン2.3 mg (2.5×10^{-5} モル) を実施例3a及び3bに示したレシピにおいて使用した。グリセリンを添加すると、プレポリマー中に十分に分散したOmMMTが生じることが判明した。したがって、HO-PIB-OH及びOmMMTを室温で24時間最初に混合し、次いでグリセリンを添加した。合成の各段階で、溶液は、透明なままであり、ポリマーは、完全に可溶性（ゲル無し）であった。FTIR及びGPCの特性決定は、ナノコンポジットが以前の組成物（実施例2b）と同一であることを示した。

30

【0055】

5. 溶液中で70%のPIBを含有するナノコンポジットポリウレタンの調製

ナノコンポジットの可能な調製法の中で（in-situ、溶液、融液）、溶液法が最も容易（しかし効率がより低いもの）であることが公知である。この技法では、ポリマー溶液及びケイ酸塩分散液を単純に物理的に混合することを伴う。相対的に弱いファンデルワールス相互作用が分散液の成功を決定するので、意味のある機械的パフォーマンスを有するために、相対的に高い装填（従来のコンポジットと同様に最大30%）が必要である。この実験では、溶液法によって調製されるポリウレタンナノコンポジットのパフォーマンスに対するOmMMTの効果を探索した。

【0056】

70%のPIBを含有する以前に調製したポリウレタン試料2 g及びOmMMT 0.010 g (0.5%) を乾燥THF 8 mL中に入れた。混合物を室温で2日間攪拌し、引き続いて2時間超音波処理して捕捉されたガスを除去した。引き続いて、粘性溶液を7 × 7 cmのテフロン型に注ぎ、THFを室温で徐々に（約4日）蒸発させ、フィルムを、型内で、60 °Cで2日間加熱することによって乾燥させ、重量不変になるまで50 °Cで真空乾燥させた。最後に、120 °Cで1日間加熱することによってフィルムをアニールした。

40

【0057】

6. ポリウレタン及びナノコンポジットの物理的性質

A. ポリウレタン中へのOmMMTの化学的組込み

ポリウレタン中への剥離したOmMMT層の化学的組込みは、その開示が参照により本

50

明細書に組み込まれている J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 33 巻、1047 頁、(1995 年) に示された Messersmith 及び Gianelli の逆イオン交換技法によって分析した。この技法によれば、LiCl の使用による逆イオン交換を、ナノコンポジットの無機部分から結合したポリマーを分離するのに使用することができる。したがって、磁気攪拌機を備えた 50 mL のフラスコ内で、52 % の PIB 及び 12 % の PTMO のソフト共セグメントを含有するポリウレタンのナノコンポジット 0.2 g を THF 2 mL 中に溶解させ、室温で 2 時間攪拌させた。別個に、THF 中の 1 % の LiCl の原液を調製し、ナノコンポジット溶液を LiCl 原液 4 mL に滴下し、室温で 48 時間攪拌した。生じた不透明な溶液を 3000 rpm で 5 分間遠心分離し、ほとんど透明な上清溶液をデカントし、固体残渣を THF で 2 回洗浄した。上清を大過剰 (50 mL) のメタノール中に沈殿させ、白色粉末状固体を濾別し、真空下で、室温で 24 時間乾燥させた。回収されたポリウレタンの量を判定するために、試料溶液を濾過する試みを行ったが、これらの試みは、試料がフィルターに詰まったため失敗した。試料を濾過することができなかったという事実は、ポリウレタンへの OMMT の組込み及び結合の直接的な証拠である。

10

【0058】

B. 熱的性質

代表的なポリウレタン及びナノコンポジット試料の熱安定性を、TA Instruments Q500 TGA を使用して熱重量分析 (TGA) によって分析した。図 5 a 及び図 5 b は、実施例 2 a 及び 2 b に記載の手順によって得た生成物の TGA トレースを示す。TGA の実行は、N₂ 下で、10 / 分の加熱速度で 20 から 600 に加熱した試料約 8 mg で実施した。

20

【0059】

ポリウレタンの熱劣化は、2 段階で起こる。第 1 段階は、ハードセグメント (例えば、ジイソシアネート) の劣化によって支配され、一方、第 2 段階は、ソフトセグメント (例えば、ポリイソブチレン) の切断に関連する。図 5 a は、第 1 及び第 2 劣化段階中のこれらのピーク温度を示す。

【0060】

ハード相の複数の劣化温度の存在は、複数の劣化機構をもたらす、それぞれジイソシアネートの NCO 基及び NH₂ 基と OMMT との間の強い尿素連結の形成を示す。ソフト相の劣化温度のわずかな上昇 (約 4) は、実験的な変動に起因しうる。

30

【0061】

C. 熱転移

熱転移の評価は、ポリマー材料の構造の有益な洞察をもたらす。図 6 a 及び図 6 b は、52 % の PIB 及び 12 % の PTMO のソフト共セグメントを含有するバージンポリウレタン、並びに 0.5 % の OMMT を含有する同じポリウレタンの DSC トレースを示す。トレースは、TA Instruments Q2000 DSC で得た。アルミニウムパン内に密閉された 5 ~ 10 mg の試料を 100 から 250 に 10 / 分で加熱した。図 6 a 中のバージンポリウレタンの DSC サーマグラムは、予期された 2 つの主な転移: -58 における PIB ソフト相のガラス転移温度、及び 55 ~ 65 におけるハード相のガラス転移温度を示す。重要なことに、ナノコンポジットの DSC トレース (図 6 b) は、ソフト相についてはるかにより低い T_g (-62) 及びいくつかの中程度の高温吸熱を示す。以前の試験は、PTMO を添加すると、ハードセグメント内の水素結合構造を乱すことによってハード相吸熱ピークの強度が低減することを示した。ハードセグメントとソフトセグメントとの間の拡散した中間相は、連続的なソフト相から分散したハード相への応力転移を促進し、ポリウレタンの機械的性質を増強する。本例では、複数の吸熱の存在は、イソシアネートと OMMT の表面の -OH 基又は -NH₂ 基のいずれかとの反応によるハード相内の様々な水素結合構造の形成に起因する可能性が高い。これらの結果は、TGA によって観察されたハード相の複数の劣化機構とよく一致している (図 5 b を参照)。約 220 における小さい結晶融解ピークは、OMMT の -NH₂ 基及び

40

50

イソシアネートに起因する尿素連結の形成に起因しうる。つまり、O m M M T の存在下で、相同土間の様々な強い相互作用が起こり、それにより中間相が拡散し、したがって機械的性質が改善されることが明白である。

【 0 0 6 2 】

D . ポリウレタンマトリックス中の有機物親和性粘土の分散

ポリウレタンマトリックス中の有機物親和性層状粘土 (O m M M T) の分散を、X R D 分析によって調査した。様々な量の有機粘土を装填した組成物の X R D パターンを図 7 に示す。X R D パターンによれば、0 . 5 の O m M M T を有するポリウレタンナノコンポジットのみが O m M M T の d 0 0 1 回折ピークの新存在を示し (図 7 中の丸で囲んだ範囲を参照)、それは、ポリウレタンマトリックスのシリカ層の完全な層間剥離又は剥離を実証する。1 ~ 5 % の装填の O m M M T を含有する試料では、O m M M T ピークの元の位置が広がった。これは、ギャラリー間へのポリウレタン鎖のインターカレーションの尺度を示す。理論に束縛されることなく、インターカラントの - N H ₂ 基同士の相互作用が尿素結合をもたらし、それはひいては完全な剥離をもたらすと考えられる。しかし、より高い装填率では、インターカラントと層の縁部 / 表面の - O H 基との間の相互作用により、ほぼ確実にギャラリーから鎖が除外され、インターカレーションのみが生じる。

10

【 0 0 6 3 】

7 . 機械的性質

表 1 は、代表的なバージンポリウレタン、及び本質的に同じポリウレタンで形成されているが、様々な量の O m M M T が添加されたポリウレタンナノコンポジットの機械的性質データを示す。

20

【 0 0 6 4 】

【表 1】

様々なポリウレタンナノコンポジットの機械的性質データ

番号	試料*	引張強度 MPa	破断点伸び率 %	弾性係数 MPa	靱性 J
1	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HDO=36%	34	360	32	1.16
2	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HDO=36%+N0.5%	38	460	19	2.13
3	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HDO=36%+N1%	14	228	20	0.22
4	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HDO=36%+N2%	12	147	40	0.16
5	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HDO=36%+N5%	15	130	55	0.14
6	HO-PIB--OH(4k-64%)HMDI+HDO=36%	14	320	12	0.68
7	HO-PIB--OH(4k-64%)HMDI+HDO=36%+N0.5%	24	400	15	1.04
8	HO-PIB-OH(4k-70%)HMDI+HDO=30%	17	480	-	-
9	HO-PIB-OH(4k-70%)HMDI+HDO=30%+N0.5 (溶液中)	19	588	9.2	2.90

・試料の略語は一般に、上記記載に示されている。ナノコンポジット中のOmMMTの存在は、Nとその後のOmMMTのwt%を示す数値によって示されている。

【0065】

データを検査すると、PIB系ポリウレタンの機械的性質に対するOmMMTの強い有益な効果が示唆される。具体的には、様々な組成のバージンPIB系ポリウレタン（対照）と、同じ組成であるが、0.5%のOmMMTを含有するポリウレタンとの性質の比較（すなわち、試料1と2、試料6と7、及び試料8と9の比較）は、意外にも少量のOmMMTが機械的性質を著しく増強することを示す。非常に少量のOmMMT（1%未満）は、活性官能基の存在に起因してハードドメインの構成を変化させることも判明した。

【0066】

やはり上記表1に示したように、機械的性質に対する様々な量のOmMMTの効果を探

索する実験を実施した（試料 1 ～ 5）。予想外に、改善は、最低量、すなわち 0.5% の OmMMT で得られ、一方、1.0、2.0、及び 5.0% の OmMMT は、急峻に性質を低下させた。64% 及び 70% の PIB を含有する PIB 系ポリウレタン（試料 6 及び 8）（すなわち、圧倒的な酸化安定性及び加水分解安定性を呈するポリウレタン）に 0.5% の OmMMT を添加すると、極限引張強度及び伸び率が相当に増大する（試料 7 及び 9）ことは、相当に実用的に興味深い。

【0067】

引張強度、伸び率、及び靱性に対する OmMMT の有益な効果は、合成が *in situ* 技法によって実施されても、溶液中で実施されても（試料 8 及び 9）明らかである。高度に強靱な材料は、有効な制振材であるので、靱性の増大は、特に興味深い。OmMMT を含有するすべての試料が光学的に透明であったことも興味深い。

10

【0068】

制振は、 $\tan \delta$ 値に密接に関係することも周知である。低温におけるソフト相緩和の $\tan \delta$ は、それほど変化しないが、より高い温度におけるハード相緩和の $\tan \delta$ は、ナノ層添加で増大する。0.5% の OmMMT の存在下で、 $\tan \delta$ は、0.1 から 0.2 への最大の倍加を示す。理論によって束縛されることなく、これは、ハードドメインで主に起こり、0.5% の OmMMT がより硬い材料をもたらす変化に起因しうる。高い制振（すなわち、高い $\tan \delta$ ）は、機械的検査によって見出された高い靱性と一致する（表 1 を参照）。

20

【0069】

8. 時間依存性

A. 応力緩和性

代表的なバージンポリウレタン及び 0.5% の OmMMT を含有する同じポリウレタン（試料 1 及び 2、表 1）の応力緩和を判定した。応力緩和は、摂動後に熱力学的平衡に到達するための構造の再編成のプロセスである。応力緩和及びクリープ（後に続く）はともに、軟質 / ゴム状材料の巻き戻し / ほぐしに密接に関連し、粘弾性材料の時間依存変形に関して本質的に同一のデータを生じる。

【0070】

応力緩和実験では、試験される材料を一定の歪みに曝露し、初期応力を解放するのに必要な時間を判定する。定義によって、緩和時間は、応力がその初期値の 36.8% に減少するのに要求される時間である。

30

【0071】

応力緩和実験は、1% の歪み振幅で T A Dynamic Mechanical Analyzer (RSA3) を使用することによって実施した。表 2 は、0.5% の OmMMT の非存在下及び存在下でのポリウレタンの応力緩和時間を示す。

【0072】

【表 2】

ポリウレタン及びナノコンポジットの代表的な応力緩和データ

番号	試料*	初期時間 分	初期応力 $\times 10^5$ Pa	応力 $\times 10^5$ Pa	時間 分	緩和時間 分
1	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HDO=36%	0.001	2.00	1.26	0.12	0.12
2	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HDO=36%+N0.5%	0.001	1.46	0.92	0.23	0.23

10

【0073】

0.5%のOmMMTで修飾されたポリウレタンの緩和時間は、バージンポリウレタン（対照）の緩和時間のほとんど2倍である。理論によって束縛されることなく、非常に少量のOmMMTを添加すると、ミクロ相分離の程度が増強されると考えられる。言い換えれば、ハードセグメント含量を減少させることによって、ソフト相の柔軟性が増大し、それにより、より低い緩和がもたらされる。

20

【0074】

B. クリープ

クリープは、降伏応力より低い応力下で起こる別の時間依存性塑性変形である。低い応力緩和率は、低いクリープを示し、一方、高い緩和率は、高いクリープを示す。

【0075】

試料に対して室温で1MPaの一定クリープ応力下で引張クリープコンプライアンス対試験継続時間の試験を行った際、PIB系ポリウレタンは、相対的に高いコンプライアンスを呈した。対照的に、0.5%のOmMMTは、この負荷でクリープ歪みを著しく低減した。このナノコンポジットは、はるかにより低い初期クリープ率及び非常に高い寸法安定性を呈した。したがって、非常に少量（すなわち、1%未満）のOmMMTは、クリープ歪みを低減するだけでなく、長時間一定の負荷を印加されることによって引き起こされる永続的な変形の量も減少させる。

30

【0076】

9. 化学的及び形態学的考慮事項

本開示に記載の知見は、新規ナノコンポジットのモルフォロジーの変化によって説明される。図7a及び図7bは、バージンPU及びOmMMTを含有するPUの理想的なモルフォロジーを示す。

【0077】

バージンポリウレタンは、連続的なソフトドメイン内に分散した結晶性（又は半結晶性）ハードドメインを含有し、一方、ナノコンポジットは、ポリウレタン構造に化学的に（共有結合的に、及びイオンの）結合した、剥離したOmMMTナノシートを含む。修飾剤の四級アミン基は、層状粘土ナノシートにイオンの結合しており、修飾剤の-NH₂基は、ジイソシアネートプレポリマーと反応する。バージンポリウレタン（図7a）の従来の構造と対照的に、ナノコンポジット（図7b）は、より小さく、より多く分散したハードドメインを含有する。中間相の量の増大は、より均質な応力分布をもたらし、機械的パフォーマンスを改善することが予期される。

40

【0078】

図8は、有機修飾層状粘土の存在下で合成（PIBジオール、ジイソシアネート、及び

50

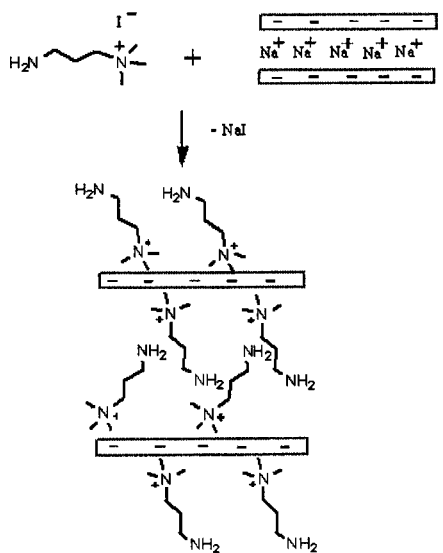
鎖延長剤を伴う)中に起こる化学反応を略述する。この合成では、プレポリマー(ジイソシアネート)の形成を伴い、これは、従来の鎖延長剤及び $-NH_2$ 含有鎖延長剤として作用するOmMMTで鎖延長を受ける。後者は、ジイソシアネートプレポリマーと併せて、強い尿素連結を生じさせる。このようにして、OmMMT部分は、ハードセグメントに化学的に結合することができ、ポリウレタン分子の一体部分となる。十分に分散したOmMMTナノシートは、最終的な構造物の強度に寄与する。伸び率の増大は、四級アルキル部分によって発揮される可塑化効果に起因しう。

【0079】

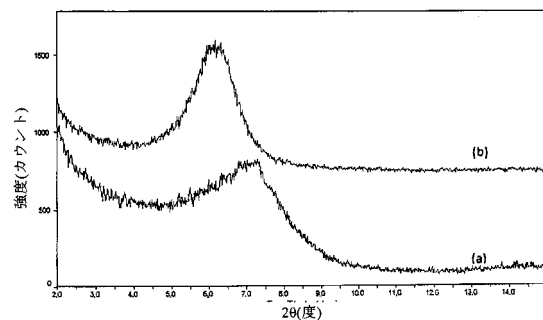
本発明は、特に、本明細書に詳述したある種の実施形態に関して詳細に説明してきたが、他の実施形態も同じ結果を実現することができる。本発明の変更及び改変は、当業者には明白であろうが、すべてのこのような改変及び均等物を、本発明は、添付の特許請求の範囲において包含することを意図している。

10

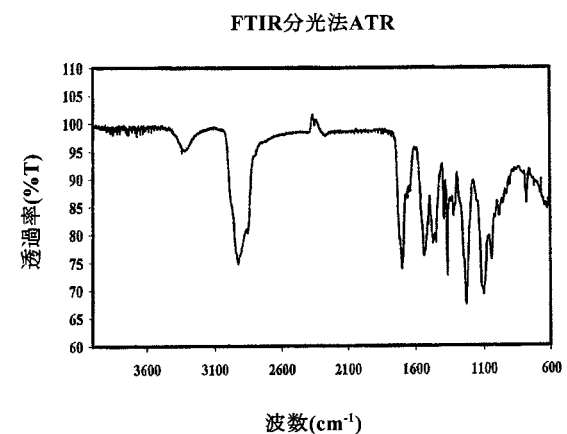
【図1】



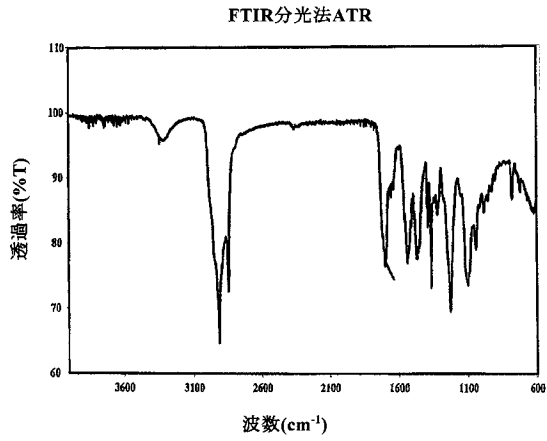
【図2】



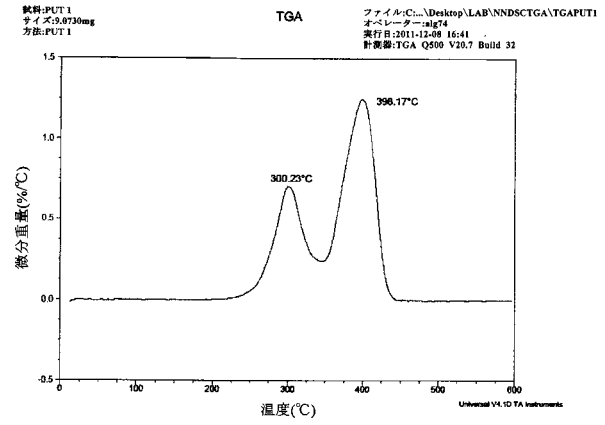
【図3】



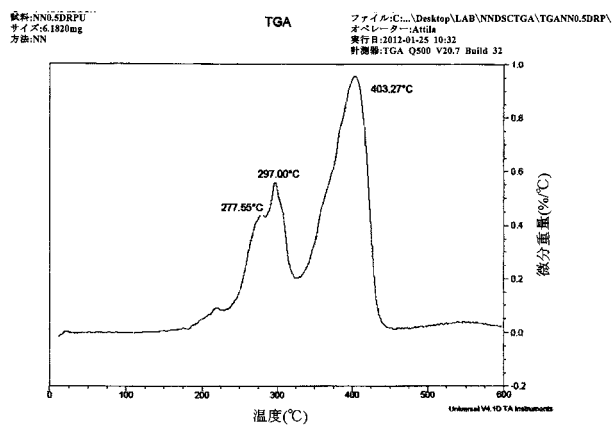
【図 4】



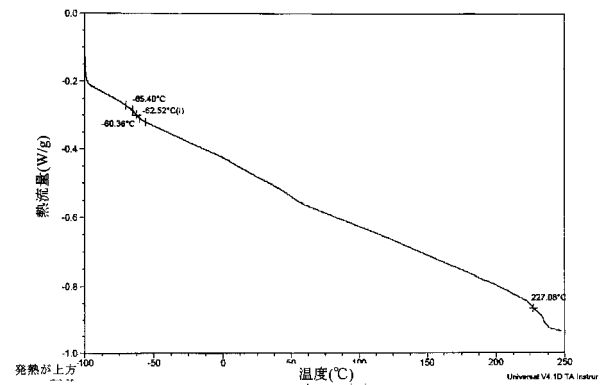
【図 5 a】



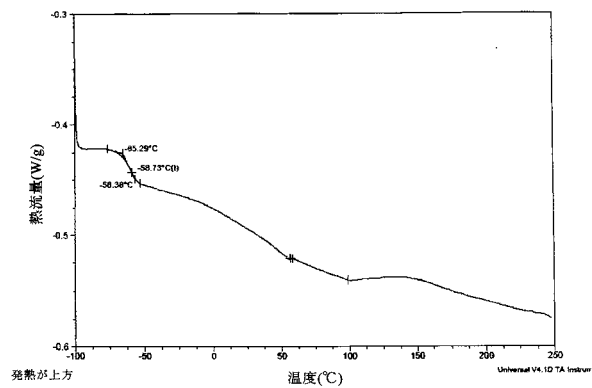
【図 5 b】



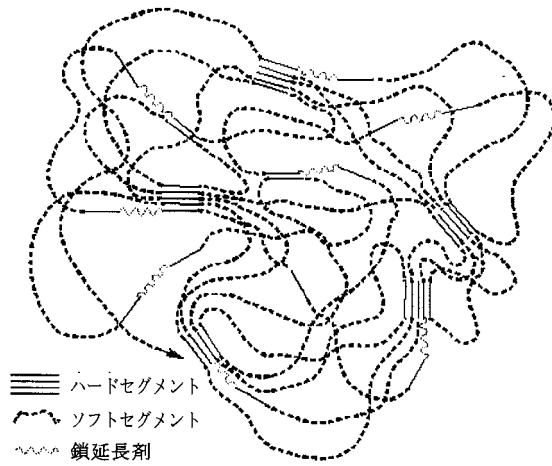
【図 6 b】



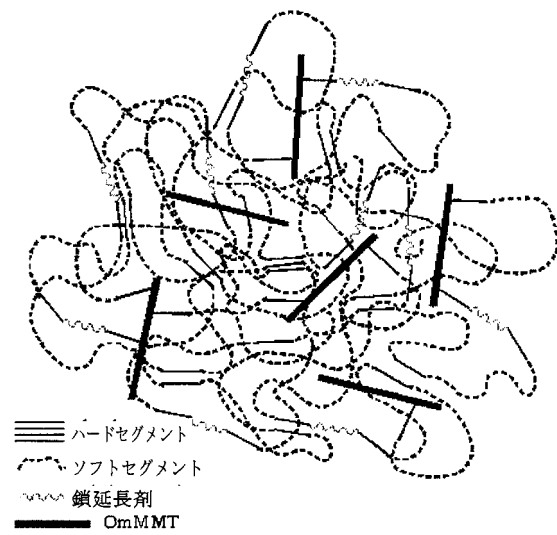
【図 6 a】



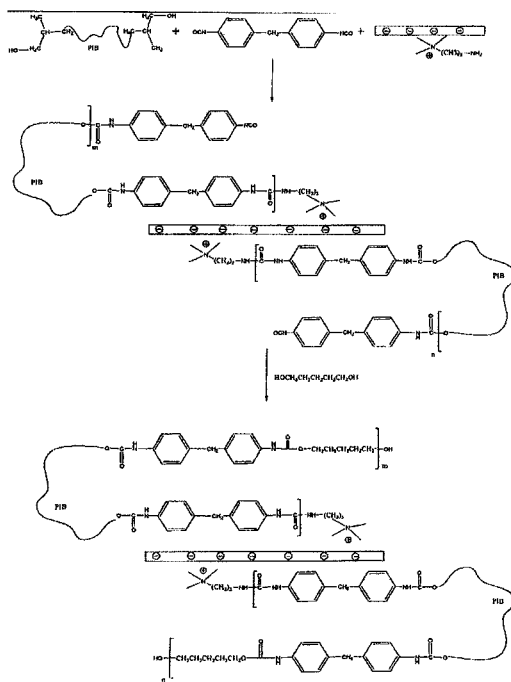
【図 7 a】



【図 7 b】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成27年8月21日(2015.8.21)

【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) ジオール及び / 又はジアミン、

(b) 化学量論的に過剰量のジイソシアネート、並びに

(c) アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して 1 重量パーセント未満の層状粘土の反応生成物を含むポリウレタンプレポリマー。

【請求項 2】

前記ジオールが、HO-PIB-OH 及び HO-PTMO-OH からなる群から選択され、各ジオールが、少なくとも 1000 g/mol の分子量を有する、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 3】

前記ジアミンが、H₂N-PIB-NH₂ 及び H₂N-PTMO-NH₂ からなる群から選択され、各ジアミンが、少なくとも 1000 g/mol の分子量を有する、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 4】

前記ジイソシアネートが、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI) 及び / 又は 4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(HMDI) からなる群から選択される、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 5】

前記層状粘土が、2:1 のフィロシケート-ス멕タイト群、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F-)ヘクトライト、スチーブンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及び チューリンゲン からなる群から選択される、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 6】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.001 ~ 0.9 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 7】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.01 ~ 0.8 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 6 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 8】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.1 ~ 0.7 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 7 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 9】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.4 ~ 0.6 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 8 に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 10】

(1) 請求項 1 に記載のポリウレタンプレポリマー、及び

(2) 鎖延長剤

の反応生成物を含むポリウレタン。

【請求項 1 1】

前記鎖延長剤が、HDO、BDO、HDA、及び水素受容性鎖延長剤（HACE）からなる群から選択される、請求項 1 0 に記載のポリウレタン。

【請求項 1 2】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された層状粘土を反応剤として全く含まないポリウレタンと比較して、増大した引っ張り、伸び率、及び韌性を有する、請求項 1 0 に記載のポリウレタン。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 に記載のポリウレタンを含有する医療用具。

【請求項 1 4】

(a) ジオール及び / 又はジアミン、

(b) 化学量論的に過剰量のジイソシアネート、

(c) アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、総ポリマー組成物に対して 1 重量パーセント未満の層状粘土、並びに

(d) 鎖延長剤

の反応生成物を含むポリウレタン。

【請求項 1 5】

前記ジオールが、HO - PIB - OH 及び HO - PTMO - OH からなる群から選択され、各ジオールが、少なくとも 1000 g / mol の分子量を有する、請求項 1 4 に記載のポリウレタン。

【請求項 1 6】

前記ジアミンが、H₂N - PIB - NH₂ 及び H₂N - PTMO - NH₂ からなる群から選択され、各ジアミンが、少なくとも 1000 g / mol の分子量を有する、請求項 1 4 に記載のポリウレタン。

【請求項 1 7】

前記ジイソシアネートが、4, 4' - メチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）及び / 又は 4, 4' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート（HMDI）からなる群から選択される、請求項 1 4 に記載のポリウレタン。

【請求項 1 8】

前記層状粘土が、2 : 1 のフィロシケート - スメクタイト群、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F -) ヘクトライト、スチープンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びチューリンゲンからなる群から選択される、請求項 1 4 に記載のポリウレタン。

【請求項 1 9】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.001 ~ 0.9 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 1 4 に記載のポリウレタン。

【請求項 2 0】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.01 ~ 0.8 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 1 9 に記載のポリウレタン。

【請求項 2 1】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも 1 つが -NH₂ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.1 ~ 0.7 重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項 2 0 に記載のポリウレタン。

【請求項 2 2】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された、0.4～0.6重量パーセントの層状粘土が使用される、請求項21に記載のポリウレタン。

【請求項23】

前記鎖延長剤が、HDO、BDO、HDA、及び水素受容性鎖延長剤(HACE)からなる群から選択される、請求項14に記載のポリウレタン。

【請求項24】

アルキル置換基を有し、アルキル置換基の少なくとも1つが $-NH_2$ 基を保持する、有機四級アンモニウム塩で剥離された層状粘土を反応剤として全く含まないポリウレタンと比較して、増大した引っ張り、伸び率、及び靱性を有する、請求項14に記載のポリウレタン。

【請求項25】

請求項14に記載のポリウレタンを含有する医療用具。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

上記実施形態のいずれにおいても、層状粘土は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F-)ヘクトライト、スチーブンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びチューリンゲンからなる任意の2:1のフィロシリケート-スメクタイト群から選択することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

ポリウレタンプレポリマーの製造に関する3つすべての実施形態では、層状粘土が使用される。層状粘土は、ポリマー、すなわちポリウレタンの機械的性質を増大させるのに適しており、増大させることが知られている当技術分野で知られ、使用されている任意の層状粘土でもよい。このような層状粘土は、2:1のフィロシリケート-スメクタイト群を含みうる。一実施形態では、層状粘土は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F-)ヘクトライト、スチーブンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びチューリンゲンから選択されうる。別の実施形態では、層状粘土は、モンモリロナイトである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

ポリウレタンの製造に関する3つすべての実施形態では、層状粘土が使用される。層状粘土は、ポリマー、すなわちポリウレタンの機械的性質を増大させるのに適しており、増大させることが知られている当技術分野で知られ、使用されている任意の層状粘土でもよい。このような層状粘土は、2:1のフィロシリケート-スメクタイト群を含みうる。一実施形態では、層状粘土は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、(F-)ヘクトライト、スチーブンサイト、バーミキュライト、パラゴナイト、クリノクロア、及びチューリンゲンから選択されうる。別の実施形態では、層状粘土は、モ

ンモリロナイトである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

C．熱転移

熱転移の評価は、ポリマー材料の構造の有益な洞察をもたらす。図 6 a 及び図 6 b は、52%のPIB及び12%のPTMOのソフト共セグメントを含有するバージンポリウレタン、並びに0.5%のOmMMTを含有する同じポリウレタンのDSCトレースを示す。トレースは、TA Instruments Q2000 DSCで得た。アルミニウムパン内に密閉された5~10mgの試料を-100から250に10/分で加熱した。図 6 a 中のバージンポリウレタンのDSCサーモグラムは、予期された2つの主な転移：-58におけるPIBソフト相のガラス転移温度、及び55~65におけるハード相のガラス転移温度を示す。重要なことに、ナノコンポジットのDSCトレース（図 6 b）は、ソフト相についてははるかにより低いT_g（-62）及びいくつかの中程度の高温吸熱を示す。以前の試験は、PTMOを添加すると、ハードセグメント内の水素結合構造を乱すことによってハード相吸熱ピークの強度が低減することを示した。ハードセグメントとソフトセグメントとの間の拡散した中間相は、連続的なソフト相から分散したハード相への応力転移を促進し、ポリウレタンの機械的性質を増強する。本例では、複数の吸熱の存在は、イソシアネートとOmMMTの表面の-OH基又は-NH₂基のいずれかとの反応によるハード相内の様々な水素結合構造の形成に起因する可能性が高い。これらの結果は、TGAによって観察されたハード相の複数の劣化機構とよく一致している（図 5 bを参照）。約220における小さい結晶融解ピークは、OmMMTの-NH₂基及びイソシアネートに起因する尿素連結の形成に起因しうる。つまり、OmMMTの存在下で、相同土間の様々な強い相互作用が起こり、それにより中間相が拡散し、したがって機械的性質が改善されることが明白である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

D．ポリウレタンマトリックス中の有機物親和性粘土の分散

ポリウレタンマトリックス中の有機物親和性層状粘土（OmMMT）の分散を、XRD分析によって調査した。様々な量の有機粘土を装填した組成物のXRDパターンを図7に示す。XRDパターンによれば、0.5%のOmMMTを有するポリウレタンナノコンポジットのみがOmMMTのd001回折ピークの非存在を示し、それは、ポリウレタンマトリックスのシリカ層の完全な層間剥離又は剥離を実証する。1~5%の装填のOmMMTを含有する試料では、OmMMTピークの元の位置が広がった。これは、ギャラリー間へのポリウレタン鎖のインターカレーションの尺度を示す。理論に束縛されることなく、インターカラントの-NH₂基同士の相互作用が尿素結合をもたらし、それはひいては完全な剥離をもたらすと考えられる。しかし、より高い装填率では、インターカラントと層の縁部/表面の-OH基との間の相互作用により、ほぼ確実にギャラリーから鎖が除外され、インターカレーションのみが生じる。

【 国際調査報告 】

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference UOA990PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US13/51634	International filing date (day/month/year) 23 July 2013 (23.07.2013)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 23 July 2012 (23.07.2012)
Applicant The University of Akron		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed.
☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (see Box No. II).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No. III).

4. With regard to the **title**,

- ☐ the text is approved as submitted by the applicant.
☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

POL YISOBUTYLENE-BASED POLYURETHANES CONTAINING ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILLONITE

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 7B
☒ as suggested by the applicant.
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US13/61634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C08K 3/34, 9/00, 9/04 (2013.01)

USPC - 524/445, 449, 589

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)

IPC(8): C08K 3/34, 9/00, 9/04; C08G 18/08, 69/02 (2013.01)

USPC: 524/445, 449, 589; 523/216, 333, 113

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)

MicroPatent (US Granted, US Applications, EP-A, EP-B, WO, JP, DE-G, DE-A, DE-T, DE-U, GB-A, FR-A); Google Scholar; ProQuest; IP.com - aliphatic, amine group, clay, diamide, diisocyanate, diol, elongation, exfoliate, intercalate, layer, medical device, montmorillonite, phyllosilicate, polyurethane, poly(tetramethylene oxide), polyisobutylene, quaternary, reactive amine, tensile, tough

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/0072991 A1 (JANA, SC et al.) 29 March 2007; figure 2(a)-(b); tables 1, 5; paragraphs [0002], [0036]-[0037], [0054]-[0056], [0065]-[0066], [0072], [0089], [0099]-[0100]	1-25
Y	US 2009/0326132 A1 (LIN, JJ et al.) 31 December 2009; figure 1; paragraphs [0021], [0022], [0037]	1-25
Y	US 2008/0281016 A1 (MARTIN, DJ) 13 November 2008; paragraph [0007], [0035], [0040], [0041], [0072], [0079], [0098]	2-3, 15-16
Y	US 2007/0249754 A1 (LYU, S et al.) 25 October 2007; abstract; paragraphs [0005], [0006], [0010], [0022], [0040]	13, 25
A	US 2005/0137288 A1 (MARUO, K et al.) 23 June 2005; abstract; paragraphs [0032], [0033], [0036]-[0039], [0060]	1-25
A	US 5421876 A (JANOSKI, RJ) 06 June 1995; abstract; column 13, lines 46-50	1-25
A	US 2003/0093107 A1 (PARSONAGE, E et al.) 15 May 2003; abstract; claims 19, 23	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2013 (18.12.2013)

Date of mailing of the international search report

02 JAN 2014

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Shane Thomas

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

4J034	BA08	CA04	CA05	CA14	CA15	CC03	DA01	DA03	DB04	DG06
	DP02	DP04	DP12	HA01	HA02	HA06	HA07	HB07	HB09	HC12
	HC17	HC22	HC46	HC52	HC64	HC67	HC71	JA42	KA01	KB02
	KC17	KD02	KE02	MA04	MA14	QA01	QA02	QA03	QA05	QB08
	QB14	RA02								