

(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2004-522840

(P2004-522840A)

(43) 公表日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 18/65

F I

C08G 18/65

Z

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2002-564983 (P2002-564983)	(71) 出願人	501375489 ノベオン・アイピー・ホールディングズ・ コーポレーション アメリカ合衆国 オハイオ州 44141 -3247 クリーブランド、ブレックス ビル・ロード 9911
(86) (22) 出願日	平成14年1月30日 (2002.1.30)	(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月11日 (2003.8.11)	(72) 発明者	ケマル・オンダー アメリカ合衆国 オハイオ州 44141 ブレックスビル、タイバー・トレイル 8476
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/002584		
(87) 国際公開番号	W02002/064656		
(87) 国際公開日	平成14年8月22日 (2002.8.22)		
(31) 優先権主張番号	09/781,791		
(32) 優先日	平成13年2月12日 (2001.2.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2級ヒドロキシル基含有率の高いポリオールから調製される高分子量熱可塑性ポリウレタン

## (57) 【要約】

2級ヒドロキシル基含有率の高いポリオールと、ジイソシアネートと、連鎖延長剤と、触媒とから熱可塑性ポリウレタン組成物を調製する。得られるポリウレタンは高い分子量を有し、一工程で調製することができる。すなわち、これら反応物質と、任意の他の所望の成分とを、同時または実質的に同時に混ぜ合わせて反応させる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

熱可塑性ポリウレタンであって、  
ランダム重合ポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基の総数に基づいて約 20 ~ 約 100 % の高い 2 級ヒドロキシル基含有率を有する前記ポリエーテルポリオールを含んでなるポリオール成分と、  
ポリイソシアネートと、  
連鎖延長剤と、  
オブションとして、ポリウレタン触媒と、  
の反応生成物を含んでなる前記熱可塑性ポリウレタン。

10

## 【請求項 2】

前記熱可塑性ポリウレタンは実質的に線状であり、約 75,000 ~ 約 400,000 の重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 3】

前記ポリオール成分は、約 600 ~ 約 5,000 の数平均分子量および約 1.8 ~ 約 2.2 のヒドロキシル官能価を有する、請求項 2 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 4】

前記ポリオール成分は 2 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを約 50 重量 % 以下の量で含有し、そして前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールはダブルメタルシアニド触媒の存在下において得られる、請求項 3 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

20

## 【請求項 5】

前記ポリオール成分および連鎖延長剤のヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は約 0.95 ~ 約 1.10 である、請求項 4 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 6】

前記ポリイソシアネートは、ジフェニルメタン - 4,4' - ジイソシアネート (MDI)、メチレンビス (4 - シクロヘキシルイソシアネート)、またはこれらの組み合わせから成り、そして前記連鎖延長剤は、1,4 - ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6 - ヘキサジオール、1,4 - シクロヘキサジメタノール (HQEE)、1,4 - ベンゼンジメチロール、またはこれらの組み合わせから成る、請求項 5 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

30

## 【請求項 7】

前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが、約 51 ~ 約 100 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有する、請求項 6 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 8】

前記熱可塑性ポリウレタンが約 125,000 ~ 約 300,000 の分子量を有し、前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが約 40 ~ 約 70 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、そして前記ポリオール成分および連鎖延長剤のヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は約 0.98 ~ 約 1.03 である、請求項 3 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

40

## 【請求項 9】

前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが約 51 ~ 約 100 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが少なくとも 60 重量 % のプロピレンオキシド繰返し単位を有するプロピレンオキシド共重合体であり、そして前記ポリオール成分が約 1.95 ~ 約 2.05 のヒドロキシル官能価を有する、請求項 2 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 10】

前記ポリオール成分が前記 2 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを 15 重量 % 以下の量で含有し、そして前記ポリウレタン触媒は、前記ポリイソシアネートと、前記ポリオ

50

ール成分と、前記連鎖延長剤との総重量の100万重量部当たり約20～約500重量部の量で存在する、請求項7に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項11】

前記熱可塑性ポリウレタンが約150,000～約250,000の分子量を有する、請求項7に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項12】

前記ポリウレタンが、厚さが約0.5～約10ミリインチのフィルムの形態である、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項13】

前記ポリウレタンフィルムが2,000グラム/m<sup>2</sup>/日を上回る水蒸気透過速度を有する、請求項12に記載の熱可塑性ポリウレタン。 10

【請求項14】

前記ポリウレタンが、厚さが約0.5～約10ミリインチのフィルムの形態である、請求項7に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項15】

前記ポリウレタンフィルムが2,000グラム/m<sup>2</sup>/日を上回る水蒸気透過速度を有する、請求項14に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項16】

ポリウレタン組成物であって、  
ランダム重合ポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシ基の総数に基づいて約20～約100%の高い2級ヒドロキシ基含有率を有する前記ポリエーテルポリオールを含んでなるポリオール成分と、  
ポリイソシアネートと、  
連鎖延長剤と、  
オプションとして、ポリウレタン触媒とを含んでなり、  
前記ポリウレタンは実質的に架橋の無い熱可塑性物質である、  
ことを特徴とする前記ポリウレタン組成物。 20

【請求項17】

前記熱可塑性ポリウレタンは実質的に線状であり、約75,000～約400,000の重量平均分子量を有する、請求項16に記載のポリウレタン組成物。 30

【請求項18】

前記ポリオール成分は、約600～約5,000の数平均分子量および約1.8～約2.2のヒドロキシ官能価を有する、請求項17に記載のポリウレタン組成物。

【請求項19】

前記ポリオール成分は2級ヒドロキシ基含有率の低いポリオールを約50重量%以下の量で含有し、そして前記2級ヒドロキシ基含有率の高いポリエーテルポリオールはダブルメタルシアニド触媒の存在下において得られる、請求項18に記載のポリウレタン組成物。

【請求項20】

前記ポリオール成分および連鎖延長剤の全ヒドロキシ官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は約0.95～約1.10である、請求項19に記載のポリウレタン組成物。 40

【請求項21】

前記ポリイソシアネートは、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、またはこれらの組み合わせから成り、そして前記連鎖延長剤は、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール(HQEE)、1,4-ベンゼンジメチロール、またはこれらの組み合わせから成る、請求項20に記載のポリウレタン組成物。

【請求項22】

前記ランダムポリエーテルポリオールが、約 51 ~ 約 100 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有する、請求項 21 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 23】

前記熱可塑性ポリウレタンが約 125,000 ~ 約 300,000 の分子量を有し、前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが約 40 ~ 約 70 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、そして前記ポリオール成分および連鎖延長剤の全ヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は約 0.98 ~ 約 1.03 である、請求項 18 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 24】

前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが約 51 ~ 約 100 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが少なくとも 60 重量 % のプロピレンオキシド繰返し単位を有するプロピレンオキシド共重合体であり、そして前記ポリオール成分が約 1.95 ~ 約 2.05 のヒドロキシル官能価を有する、請求項 17 に記載のポリウレタン組成物。 10

【請求項 25】

前記ポリオール成分が前記 2 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを 15 重量 % 以下の量で含有し、そして前記ポリウレタン触媒は、前記ポリイソシアネートと、前記ポリオール成分と、前記連鎖延長剤との総重量の 100 万重量部当たり約 20 ~ 約 500 重量部の量で存在する、請求項 22 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 26】

前記熱可塑性ポリウレタンが約 150,000 ~ 約 250,000 の分子量を有する、請求項 22 に記載のポリウレタン組成物。 20

【請求項 27】

前記ポリウレタンは、厚さが約 0.5 ~ 約 10 ミリインチのフィルムに形成されている、請求項 16 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 28】

前記ポリウレタンフィルムが 2,000 グラム / m<sup>2</sup> / 日を上回る水蒸気透過速度を有する、請求項 27 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 29】

前記ポリウレタンは、厚さが約 0.5 ~ 約 10 ミリインチのフィルムに形成されている、請求項 22 に記載のポリウレタン組成物。 30

【請求項 30】

前記ポリウレタンフィルムが 2,000 グラム / m<sup>2</sup> / 日を上回る水蒸気透過速度を有する、請求項 22 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 31】

熱可塑性ポリウレタン組成物を調製するための方法であって、

a) ランダム重合ポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基の総数に基づいて約 20 ~ 約 100 % の高い 2 級ヒドロキシル基含有率を有する前記ポリエーテルポリオールを含んでなるポリオール成分と、

ポリイソシアネートと、

連鎖延長剤と、

オブションとして、ポリウレタン触媒と、

を含有する組成物を実質的に一工程で反応させることを特徴とする前記方法。 40

【請求項 32】

前記熱可塑性ポリウレタンは実質的に線状であり、約 75,000 ~ 約 400,000 の重量平均分子量を有する、請求項 31 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

【請求項 33】

前記ポリオール成分は、約 600 ~ 約 5,000 の数平均分子量および約 1.8 ~ 約 2.2 のヒドロキシル官能価を有する、請求項 32 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。 50

## 【請求項 3 4】

前記ポリオール成分は 2 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを約 5 0 重量 % 以下の量で含有し、そして前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールはダブルメタルシアニド触媒の存在下において得られる、請求項 3 3 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 3 5】

前記ポリオール成分および連鎖延長剤の全ヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は約 0 . 9 5 ~ 約 1 . 1 0 である、請求項 3 4 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 3 6】

前記ポリイソシアネートは、ジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート ( M D I ) 、メチレンビス ( 4 - シクロヘキシルイソシアネート ) 、またはこれらの組み合わせから成り、そして前記連鎖延長剤は、1 , 4 - ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1 , 6 - ヘキサジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール ( H Q E E ) 、1 , 4 - ベンゼンジメチロール、またはこれらの組み合わせから成る、請求項 3 5 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 3 7】

前記ランダムポリエーテルポリオールが、約 5 1 ~ 約 1 0 0 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有する、請求項 3 6 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 3 8】

前記熱可塑性ポリウレタンが約 1 2 5 , 0 0 0 ~ 約 3 0 0 , 0 0 0 の分子量を有し、前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが約 4 0 ~ 約 7 0 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、そして前記ポリオール成分および連鎖延長剤の全ヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は約 0 . 9 8 ~ 約 1 . 0 3 である、請求項 3 7 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 3 9】

前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが約 5 1 ~ 約 1 0 0 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが少なくとも 6 0 重量 % のプロピレンオキシド繰返し単位を有するプロピレンオキシド共重合体であり、そして前記ポリオール成分が約 1 . 9 5 ~ 約 2 . 0 5 のヒドロキシル官能価を有する、請求項 3 8 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 4 0】

前記ポリオール成分が前記 2 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを 1 5 重量 % 以下の量で含有し、そして前記ポリウレタン触媒は、前記ポリイソシアネートと、前記ポリオール成分と、前記連鎖延長剤との総重量の 1 0 0 万重量部当たり約 2 0 ~ 約 5 0 0 重量部の量で存在する、請求項 3 9 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 4 1】

前記熱可塑性ポリウレタンが約 1 5 0 , 0 0 0 ~ 約 2 5 0 , 0 0 0 の分子量を有する、請求項 4 0 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 4 2】

前記ポリウレタンは、厚さが約 0 . 5 ~ 約 1 0 ミリインチのフィルムに形成されている、請求項 4 1 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 4 3】

前記ポリウレタンフィルムが 2 , 0 0 0 を上回る水蒸気透過速度を有する、請求項 4 2 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 4 4】

前記ポリウレタンは、厚さが約 0 . 5 ~ 約 1 0 ミリインチのフィルムに形成されている、請求項 4 3 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 4 5】

前記ポリウレタンフィルムが 2 , 0 0 0 グラム / m<sup>2</sup> / 日を上回る水蒸気透過速度を有す

10

20

30

40

50

る、請求項 4 4 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性ポリウレタンおよびフィルム、並びに、これらから得られる数々の成品に関する。さらに詳しくは、本発明は、2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリオールから得られる高分子量線状熱可塑性ポリウレタンに関する。本発明の熱可塑性ポリウレタンは優れた物理的特性を有し、例えば押出機の内部等でワンショット連続重合法によって調製することができる。

【背景技術】

【0002】

従来、熱可塑性ポリウレタンポリマーは、通常、主に 1 級ヒドロキシル基を有するポリオールを用いて調製されていた。

【0003】

S c h o l z に対するカナダ出願第 2 , 2 3 3 , 6 6 4 号は、( a ) イソシアネートと、( b ) イソシアネートと反応する、分子量が 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / m o l の化合物とを、( c ) 分子量が 5 0 0 g / m o l 未満の連鎖延長剤、( d ) 触媒および/または ( c ) 慣用の助剤および添加剤の存在下または非存在下において反応させることによって熱可塑性ポリウレタンを調製する方法に関する。使用する成分 ( b ) は、ポリオキシプロピレン単位とポリオキシエチレン単位とを含んで成り、かつ、5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / m o l の分子量と、0 . 0 7 m e q / g 未満の不飽和度と、8 0 ~ 1 0 0 % の 1 級ヒドロキシル基含有率とを有する少なくとも 1 種のポリエーテルポリアルコール ( b 1 ) を含んでなる。B o n k らに対する米国特許第 4 , 2 0 2 , 9 5 7 号は、熱可塑性であり、リサイクル可能であり、しかも射出成形による加工を可能にする高い耐熱性を有するポリウレタンポリエーテル系エラストマーに関する。前記エラストマーは、4 , 4 ' - メチレンビス ( フェニルイソシアネート ) と、特定の種類のポリプロピレンオキシド - ポリエチレンオキシドブロック共重合体と、連鎖延長剤 [ 直鎖脂肪族ジオール  $C_2 \sim 6$ 、またはヒドロキノンもしくはレゾルシノールのビス ( 2 - ヒドロキシエチルエーテル ) ] との反応生成物である。前記ブロック共重合体は、少なくとも 5 0 % の 1 級ヒドロキシル基と、4 . 5 ~ 9 の p H と、2 5 p p m 未満のアルカリ金属イオン含有率と、1 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 の分子量とを有する。特に好ましい実施態様では、前記エラストマーは、前記連鎖延長剤の最大 2 5 等量 % を特定のジオール ( 分子量が 1 , 5 0 0 以下のポリエチレングリコールが好ましい ) で置き換えることによって調製される。3 番目の欄の 1 4 ~ 2 0 行目に示されているように、前記ポリエーテルジオールは、まずプロピレンオキシドを重合した後、得られたポリオキシプロピレングリコールをエチレンオキシドと多段階プロセスにおいて反応させることによって得られるポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロック共重合体グリコールである。前記ポリエーテルジオールを得るための多段階プロセスは、3 番目の欄の 2 1 ~ 3 3 行目に示されているように、塩基性触媒を用いて実施される。

【0004】

1 級ヒドロキシル基含有率の高いポリオールを用いて調製された熱可塑性ポリウレタンは、相当量の 2 級ヒドロキシル基を有するポリオールを用いる本発明の組成物よりも高価である。

【0005】

1 級ヒドロキシル基含有ポリオールと 2 級ヒドロキシル基含有ポリオールとの混合物は従来から使用されていたが、前記混合物は、これまで主に、高分子量および有用な特性が化学的架橋によってのみ得られるという被覆剤、封止剤および発砲体等における熱硬化性ポリウレタンにのみ用いられてきた。

【0006】

反対に、本発明のポリウレタンは熱硬化性物質ではなく、実質的に線状であり、かつ、架橋の無い熱可塑性物質である。

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールと、少なくとも1種のポリイソシアネートと、少なくとも1種の連鎖延長剤と、オプションとして少なくとも1種の触媒とからなる反応物質から調製される。前記ポリウレタン組成物は、実質的に線状であり、実質的に非熱硬化性であるので実施的に架橋が無く、そして本発明のポリオールと比べて製造や使用が比較的高価である1級ヒドロキシル基含有率の高いポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）ポリオールに匹敵する優れた機械的特性を示す高分子量を有する。

10

## 【0008】

本願明細書に記載されるポリウレタンは、ワンショット重合法によって調製することができる。前記方法では、すべての反応物質を同時にまたは実質的に同時に混ぜ合わせて反応させる。前記ワンショット法は押出機内で実施されることが好ましい。

## 【0009】

前記熱可塑性ポリウレタンは、チューブ、ケーブル外被、および屋根膜や家屋包装用途等の利用目的のための通気性フィルムに加工することができる。本発明によって調製されたフィルムは優れた水蒸気透過性を有することが分かった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明の熱可塑性ポリウレタンポリマーは、ポリエーテルをベースとしたポリオールと、ポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートと、連鎖延長剤と、オプションとして触媒との反応生成物からなる。

20

## 【0011】

ポリオール

本発明は、2級ヒドロキシル基含有率は高く、1級ヒドロキシル基含有率は低いポリエーテルポリオールを含有するポリオール成分を用いることが有利である。前記ポリエーテルポリオールはシングルステップ法で生成される。前記方法では、ダブルメタルシアニド触媒を用いて、すべてのモノマーを同時または実質的に同時に反応させる。この方法によって生成されたポリエーテルポリオールはランダム重合され、低い不飽和度と2に近い官能価とを有する。これらの特性により、前記ポリエーテルポリオールは、分子量の高い、線状の熱可塑性ポリウレタンを製造するのに好適となる。慣用の塩基触媒ウレタンポリエーテルポリオールを用いたときのように塩基の中和および触媒の精製および除去を行う必要が全くないので、前記高2級ヒドロキシル基含有率/低1級ヒドロキシル基含有率ポリエーテルポリオールの製造法は価格競争力がある。前記2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールは実質的に単官能の不純物を含有しないことが重要であり、これは分子量の高い、線状の熱可塑性ウレタンを調製する上での必要条件である。

30

## 【0012】

いくつかの異なる種類のポリオールを、本発明のポリウレタンのポリオール成分に用いることができる。本発明の全ポリオール成分の少なくとも1部がポリアルキレンオキシドから調製される。前記ポリアルキレンオキシドは、2級ヒドロキシル基（-OH）含有率の高いまたは1級ヒドロキシル基含有率の低いポリエーテルポリオールになる。本発明の重要な特徴は、前記ポリエーテルポリオールが、前記2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオール中のヒドロキシル基の総数に基づいて、一般に約20、30または35～約95または100%、望ましくは約40、51、53または65～約80、85または90、好ましくは約50、51または52～約55、60、65、80または85%の2級ヒドロキシル基を含有しているということである。

40

## 【0013】

2級ヒドロキシル基含有率の高い本発明のポリエーテルポリオールは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのとき炭素数が2～約6である1種以上

50

のアルキレンオキシドから調製される。望ましくは、前記ポリエーテルポリオールは、エチレンオキシドのごとき少なくとも1種の他のアルキレンオキシドとのポリプロピレンオキシド共重合体であることが多い。プロピレンオキシドの量は、前記共重合体の少なくとも約60重量%であることが望ましく、少なくとも約75～約100重量%であることが好ましい。ブチレンオキシドを用いることもできるが、コストが高い上に水蒸気透過性も低いため、通常は好ましくない。前記ポリエーテルポリオールは、プロピレングリコールのごときグリコールと、プロピレンオキシドと、エチレンオキシドとを反応させることによって生成することができる。

#### 【0014】

前記2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールは、コネティカット州チェシャーのOlin Corporation社からPoly-Lとして、ドイツのレバークーゼンにあるBayer AG社からArcol R-2835として市販されている。前記2級ヒドロキシル基含有率の高いポリオールは、通常、各種触媒、望ましくはダブルメタルシアニド触媒の存在下において調製される。Arch Chemical社製の亜鉛ヘキサシアノメタレートのごときダブルメタルシアニド触媒の使用、および、それを用いた高分子量ポリオールの調製は、当該技術分野において周知である。例えば、General Tire & Rubber Company社に譲渡された米国特許第3,829,505号には、ダブルメタルシアニド触媒を用いた高分子量のジオール、トリオール等の調製が開示されている。本発明のポリエーテルポリオールの数平均分子量は、一般に約600～約5,000、望ましくは約700～約2,500、好ましくは約800～約1,500である。

#### 【0015】

2級ヒドロキシル基含有率の高い本発明のポリエーテルポリオールは、一般に2級ヒドロキシル基含有率が高くない、すなわち、全ポリオール成分(2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールおよび2級ヒドロキシル基含有率の低い他のポリオール)に基づいて一般に50重量%以下、望ましくは40、30または25重量%以下、好ましくは15重量%以下の量で2級ヒドロキシル基を含有する他の種類のポリオールとブレンドすることができる。そのような他の種類のポリオールとしては、ヒドロキシル末端封止ポリエステル、2級ヒドロキシル基含有率の低いヒドロキシル末端封止ポリエーテル、ヒドロキシル末端封止ポリカーボネートおよびヒドロキシル末端封止ポリカプロラクタムが挙げられる。

#### 【0016】

前記ヒドロキシル末端封止ポリエステルの種類は一般にポリエステルであり、線状ポリエステルであることが多く、少なくとも500、通常は10,000程度の数平均分子量 $M_n$ を有することによって前記ポリウレタンに硬質セグメントと軟質セグメントの分布を与える。前記ヒドロキシル末端封止ポリエステルの数平均分子量は、通常は約700～約5,000であるが、約700～約4,000であることが多い。前記数平均分子量は、例えば、所定の重量のポリマーについての末端官能基の数を分析することによって求めることができる。好適なヒドロキシル末端封止ポリエステルは、一般に、1.3以下、通常は0.8以下の酸価を有する。酸価とは、前記ヒドロキシル末端封止ポリエステル1グラムを中和するのに必要とされる水酸化カリウムのミリグラム数を意味する。好適なヒドロキシル末端封止ポリエステルは、例えばニュージャージー州パースアンボイのWitco Corp.社、ペンシルバニア州フィラデルフィアのInolex Chemical Co.社およびニューヨーク州ヒックスヴィルのRuco Polymer Corp.社のごとき会社から市販されている。

#### 【0017】

前記ヒドロキシル末端封止ポリエステルポリマーは、例えば、(1)1種以上のグリコールを用いた1種以上のジカルボン酸もしくは無水ジカルボン酸のエステル化反応、または(2)1種以上のグリコールを用いた1種以上のジカルボン酸エステルのエステル交換反応によって生成することができる。末端ヒドロキシル基が多い(preponderant



c e) 直鎖を得るためには、一般に酸、無水物またはエステルに対してグリコールのモル数が1を超えるようなモル比が好ましい。

【0018】

ヒドロキシル末端封止ポリエステル中間体を調製するのに好適なジカルボン酸は、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸が挙げられる。1種のジカルボン酸のみを用いてもよいし、2種以上のジカルボン酸を組み合わせ用いてもよい。通常、ジカルボン酸の炭素原子の総数は4～約15である。好適なジカルボン酸の例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。前記ジカルボン酸の無水物、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸なども用いることができる。アジピン酸は、よく用いられるジカルボン酸である。

10

【0019】

前記ヒドロキシル末端封止ポリエステルの形成するのに前記エステル交換手段を用いるのであれば、前記ジカルボン酸のエステルを用いることができる。通常、これらのエステルは、対応する酸官能価の酸性水素の代わりに、通常1～6個の炭素原子を有するアルキル基を含有する。

【0020】

反応して前記ヒドロキシル末端封止ポリエステル中間体を形成するグリコールは、脂肪族グリコール、芳香族グリコール、またはこれらの組み合わせでもよい。前記グリコールの炭素原子の総数は通常2～12である。好適なグリコールの例としては、エチレングリコール、1,2-プロパングジオール、1,3-プロパングジオール、1,3-ブタングジオール、1,4-ブタングジオール、1,5-ペンタングジオール、1,6-ヘキサングジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパングジオール、1,4-シクロヘキサングジメタノール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどが挙げられる。よく用いられるグリコールは、1,4-ブタングジオールと1,6-ヘキサングジオールである。

20

【0021】

前記2級ヒドロキシル基含有率の低いポリエーテルポリオールは、炭素原子の総数が2～約15であるジオールまたはポリオールから誘導される。2級ヒドロキシル基含有率が低いということは、前記ポリエーテルポリオールが、前記2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールについて規定された範囲よりも低い2級ヒドロキシル基含有率を有することを意味している。例えば、アルキルジオールまたはグリコールは、炭素数が2～6であるアルキレンオキシドのごときエーテルと反応することができる。好適なアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはこれらの混合物が挙げられる。好適なヒドロキシル末端封止ポリエーテルは、例えば、デラウェア州ウィルミントンのE. I. DuPont de Nemours Co., Inc. 社、ニュージャージー州パーシパニーのBASF Corp. 社およびインディアナ州ラフィエットのGreat Lakes Chemical Corp. 社のごとき会社から市販されている。

30

【0022】

一般に、前記2級ヒドロキシル基含有率の低いポリエーテルポリオールの数平均分子量は約500～約5,000である。前記2級ヒドロキシル基含有率の低いポリエーテルポリオールの数平均分子量は約700～約3,000であることが多い。

40

【0023】

ヒドロキシル末端封止ポリカーボネートは、例えば、イリノイ州シカゴのC. P. Hall Co. 社のごとき会社から市販されている。好適なヒドロキシル末端封止ポリカーボネートは、グリコールとカーボネートを反応させることによって調製することができる。本願明細書に引用されて援用される米国特許第4,131,731号には、ヒドロキシル末端封止ポリカーボネート、その調製、およびその利用用途について記載されている。そのようなポリカーボネートは通常は線状である。前記ヒドロキシル末端封止ポリカーボ

50

ネートの数平均分子量は、一般的には少なくとも約 500、通常は 3,000 以下である。

#### 【0024】

ヒドロキシル末端封止ポリカプロラク톤は、例えば、コネティカット州ダンペリーの Union Carbide Corp. 社のごとき会社から市販されている。ヒドロキシル末端封止ポリカプロラク톤は、カプロラク톤とグリコールとの反応によって形成することができる。好適なカプロラク톤としては、 $\epsilon$ -カプロラク톤およびメチル- $\epsilon$ -カプロラク톤が挙げられる。好適なグリコールの例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどが挙げられる。ヒドロキシル末端封止ポリカプロラク톤の調製法は、一般に当業者らに周知である。

10

#### 【0025】

本発明のポリオール成分は、当業者らに周知の方法によって測定してみると、ポリオール当たり、一般に 0.05 meq / gram (milliequivalents per gram) 未満、望ましくは約 0.02 または 0.03 meq / gram 未満、好ましくは約 0.015 meq / gram 未満の不飽和含有量を有する。前述のように異なる複数のポリオールを含んでなり得る本発明のポリオール成分の数平均分子量は、一般に約 600 ~ 約 5,000、望ましくは約 700 ~ 約 2,500、好ましくは約 800 ~ 約 1,500 である。前記ポリオール成分の平均ヒドロキシル官能価は、一般に約 1.8 ~ 約 2.2、望ましくは約 1.90 ~ 約 2.10、好ましくは約 1.95 ~ 約 2.00 または 2.05 である。

20

#### 【0026】

前述のように、本発明のポリオール成分は、2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールと、2級ヒドロキシル基含有率の低いまたは2級ヒドロキシル基を全く含有しないポリオールとの混合物を含有していてもよい。そのような混合物は、有益または必要な特性を低下させることなく製品のコストを最小限に押さえるために用いられることが多い。

#### 【0027】

#### ポリイソシアネート

本発明のポリウレタンはイソシアネート成分も含有する。大きな線状ポリウレタン鎖を形成するには2官能以上のイソシアネートが用いられるが、ジイソシアネートが好ましいとされる。好適なポリイソシアネートは、ドイツのレバークーゼンの Bayer AG 社、ニュージャージー州パーシパニーの The BASF Corporation 社、ミシガン州ミッドランドの The Dow Chemical Company 社およびユタ州の Huntsman Chemical 社のごとき会社から市販されているが、これらに限定されるわけではない。本発明のポリイソシアネートは一般に式  $R(NCO)_n$  を有する。前記式中、 $n$  は通常 2 ~ 4 の整数であり、好ましくは約 2 である。R は、炭素数が 2 ~ 20 である芳香族化合物、脂環式化合物、脂肪族化合物、またはこれらの組み合わせのいずれでもよい。ポリイソシアネートの例としては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、トルエン-2,4-ジイソシアネート(TDI)、トルエン-2,6-ジイソシアネート(TDI)、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)( $H_{12}$ MDI)、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネート(IPDI)、1,6-ヘキサンジイソシアネート(HDI)、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(PMDI)、 $m$ -キシレンジイソシアネート(XDI)、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート(CHDI)、イソホロンジイソシアネート、並びにこれらの異性体および混合物または組み合わせが挙げられるが、これらに

30

40

50

限定されるわけではない。好ましいイソシアネートは、高分子MDIを含むジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、および薄い黄色のポリウレタンを生成するH<sub>12</sub>MDIである。

【0028】

#### 連鎖延長剤

連鎖延長剤は、一般に本発明のポリウレタン配合物の分子量を高める目的で前記配合物に用いられることが望ましいとされ、当該技術分野および文献において周知である。一般に、好適な連鎖延長剤としては、アルカンジオール、芳香族ジオール、アルキル芳香族ジオールなどのとき、炭素原子の総数が2～約20である有機ジオールまたはグリコールが挙げられる。炭素原子の総数が約2～約6であるアルカンジオールが用いられることが多く、その例としては、エタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールが挙げられるが、1,4-ブタンジオールが好ましいとされる。ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールのときジアルキレンエーテルグリコールを用いることもできる。好適な芳香族グリコールの例としては、1,4-ベンゼンジメチロールベンゼングリコール、1,2-シクロペンタンジオールなどが挙げられる。好適なアルキル芳香族グリコールの例としては、ビスエトキシヒドロキノン、ベンゼングリコール、p-ジメチロールベンゼンなどが挙げられる。さらに他の好適な連鎖延長剤としては、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)のとき脂環式グリコールおよび1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(HQEE)のとき芳香脂肪族グリコールが挙げられる。前記連鎖延長剤の混合物を用いることもできる。

10

20

【0029】

本発明の好ましい連鎖延長剤としては、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(HQEE)および1,4-ベンゼンジメチロールが挙げられる。用いられる1種以上の連鎖延長剤の量は、熱可塑性ポリウレタンを形成する成分、すなわち、連鎖延長剤、ポリオール成分およびポリイソシアネートの総重量に基づく。用いられる連鎖延長剤の量は、前記ポリオール成分および前記ポリイソシアネートの総重量に基づいて、一般に約3～約50重量%、望ましくは約4～約25重量%、好ましくは約5～約15重量%である。

30

【0030】

前記ポリオール成分および連鎖延長剤の全ヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は、一般に約0.95～約1.10、好ましくは約0.98～約1.03である。

【0031】

#### 触媒

触媒はオプションであるが、本発明のポリウレタン反応混合物に用いられることが好ましい。イソシアネートと反応性水素含有化合物との反応を触媒するのに慣用的に用いられてきた、当該技術分野および文献において周知であるあらゆる触媒をこの目的に用いることができる。そのような触媒としては、ビスマス、スズ、鉄、アンチモン、コバルト、トリウム、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、セリウム、モリブデン、バナジウム、銅、マンガンおよびジルコニウムの有機および無機酸塩および有機金属誘導体、並びに、ホスフィンおよび第3級有機アミンが挙げられる。代表的な有機スズ触媒としては、第一スズオクトアート、ジブチルスズジオクトアート、ジブチルスズジラウレートなどが挙げられる。代表的な第3級有機アミン触媒としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルグアニジン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミンなどが挙げられる。

40

【0032】

50

用いられる触媒の量は、一般に、前記ポリイソシアネート、ポリオール成分および連鎖延長剤の総重量の100万重量部当たり約20～約500重量部である。前記触媒の混合物も同様に用いることができる。副反応を最小限に抑えるために最少量の触媒を用いることが望ましい。好ましい触媒としては、第一スズオクトアート、ジブチルスズジオクトアートおよびジブチルスズジラウレートが挙げられる。

#### 【0033】

前記成分に加えて、本発明のポリウレタン組成物は、各種添加剤、顔料、染料、充填剤などを、当該技術分野および文献において周知である慣用の量で含有していてもよい。

#### 【0034】

一般に、各種酸化防止剤、各種紫外線抑制剤、アミドワックスやエステルワックスのごときワックス、増粘剤などのごとき、熱可塑性ポリウレタンに所望の特性を付与する添加剤が用いられる。充填剤としては、無機であるミネラル充填剤が一般に用いられ、粉碎雲母、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、ワラストナイト、中空ガラスマイクロスフィア、ガラス、炭素繊維、グラファイト繊維；亜鉛、チタン、ジルコニウムなどのごとき各種金属酸化物；粉碎石英、各種ケイ酸金属塩；鉛、アルミニウム、青銅などのごとき金属粉末が挙げられる。

10

#### 【0035】

本発明のポリウレタン組成物に着色が施されていることが望ましいのであれば、任意の慣用の顔料または染料を慣用の量で用いることができる。従って、各種ウレタン反応を妨げないのであれば、例えば二酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなどのごとき当該技術分野および文献において周知である任意の顔料並びに各種染料を用いることができる。

20

#### 【0036】

本発明の熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、2段階プレポリマー法または好ましくはワンショット（マスターバッチ）法のごとき、ポリウレタンエラストマーを合成するのに当該技術分野において慣用である方法によって調製することができるが、これらの方法に限定されるわけではない。前記2段階法では、前記ポリオール成分と、前記ポリイソシアネート成分とを反応させることによってイソシアネート末端封止プレポリマーを形成した後、前記プレポリマーを連鎖延長する。好ましいワンショット法では、すべての反応物質を混ぜ合わせ、同時にまたは実質的に同時に反応させる。前記ワンショット法は、例えば一軸または二軸（望ましい）の押出機内で実施されることが好ましい。この方法では、形成成分、すなわち、ポリオール、ポリイソシアネート、連鎖延長剤、触媒および所望により任意の他の添加剤などを個別にあるいは混合物として前記押出機に投入し、一般に約100～約300、望ましくは約150～約250、好ましくは約150～約240の温度で反応させる。

30

#### 【0037】

得られる本発明のポリウレタンの重量平均分子量は、ポリスチレン基準に対してゲル透過クロマトグラフィーによって測定すると、一般に約75,000～約400,000、望ましくは約125,000～約300,000、好ましくは約150,000～約250,000である。一般に、前記ポリウレタンは、約65 Shore A～約70 Shore Dの硬度を有する。前記ポリウレタンは本質的に線状であり、分岐点当たりの数平均分子量が5,000～10,000以上である。前記ポリマー中のポリイソシアネートの重量％は、前記ポリウレタン組成物の総重量に基づいて、一般に約10～約60重量％、好ましくは約15または20～約50重量％である。

40

#### 【0038】

得られた熱可塑性ポリウレタンは、任意の所望の最終製品または形態に押出成形することもできるし、冷まして粒状にしてから保存またはばら積輸送することもできる。押出物を押出直後にさらに加工することによって所望の最終用途製品を得ることもできる。

#### 【0039】

有利なことに、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、膜、家屋包装に用いることのできる通気性フィルムまたはシート、屋根材料または膜、チューブ、ワイヤおよびケーブル外被、

50

成形部品、ホース、ラミネーション用フィルム、ウェストバンド並びに弾性構造物を初めとする数多くの用途に好適である。本発明の熱可塑性ポリウレタンの用途は、前記列挙した用途に限定されるわけではない。

#### 【0040】

本発明のポリウレタン組成物から形成されたシートまたはモノリシックフィルムは、有利なことに、一方の面からもう一方の面へ水蒸気を通過させるので、「家屋包装」として好適に利用される。本発明のポリウレタンシートには切れ目が無く、開口や穿孔が無いことが好ましい。前記ポリウレタンシートおよびフィルムは通気性があり、水（ $H_2O$ ）蒸気分子に対して高い親和性を有する。前記高い親和性は、前記ポリウレタンの主鎖に組み込まれた前記ポリオール成分からのエチレンオキシドユニットによるものと思われる。この高い親和性により、水蒸気分子が引き寄せられ、位置エネルギーレベルの差により、水蒸気分子が互いに付着し合ったりフィルムに付着する。その後、水蒸気は、一般的には水素結合によって、フィルム内を拡散通過し、蒸気圧の低い方のフィルム面に出る。このように、前記シートまたはフィルムは選択的に水蒸気を通過させるが、大量の水分を通過させることはない。

10

#### 【0041】

本発明のポリウレタンフィルムおよびシートの水蒸気透過率は、一般的には1日当たり2,000  $g/m^2$ よりも大きく、望ましくは1日当たり2,500  $g/m^2$ よりも大きく、好ましくは1日当たり3,000または4,000  $g/m^2$ よりも大きい。

#### 【0042】

これまで家屋包装用途に用いられてきたフィルムとしては、通気性のある織物または通気性を持つように穿孔された多孔性のポリオレフィンフィルムがあった。有利なことに、前述のように、本発明のシートおよびフィルムは、穿孔されなくても通気性がある。本発明のシートおよびフィルムは任意の所望の厚みにすることができ、家屋包装などの用途に用いられる場合、その厚さは一般に約0.5～約10ミリインチ、好ましくは約1～約4ミリインチである。本発明のシートおよびフィルムには裏打層を設けてもよい。前記裏打層は、紙またはセルロース製品のごとき任意の織または不織支持層、および、ポリエチレンまたはポリエステルのごときポリマー裏打層でもよい。

20

#### 【0043】

前述のように、本発明のフィルムには可撓性があり、特に現行の微孔性フィルムによく見られる水漏れに対して優れた物理的特性を有する。

30

#### 【0044】

本発明は下記実施例によってさらによく理解できるが、これらの実施例は本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0045】

実施例1： 74.8%の高い2級ヒドロキシル基含有率を有するポリオールからの高分子量TPUの調製

1,360の分子量と、25.2%の1級ヒドロキシル基含有率とを有するポリエーテルポリオール Arcol-2835を、加熱（90）および攪拌したタンクに投入した。別の予熱（50）したタンクに連鎖延長剤である1,4-ブタンジオールを投入した。さらに別の予熱（55）および攪拌したタンクにジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI）を投入した。3つのタンクの内容物を、ニュージャージー州ラムセイのWerner & Pfleiderer社製の40ミリ2軸同時回転押出機の口に計量しながら投入した。前記押出機は、190～205に加熱された11バレル部分を有していた。前記押出機の末端は、スクリーンパックを備えたダイの後の水中ペレタイザーに連結されていた。熱可塑性ポリウレタン（TPU）の調製は、33.368部のMDIと、8.169部の1,4-ブタンジオールと、57.958部のArcol-2835ポリエーテルポリオールとを秤量し、そして50ppmのスズオクトアート触媒を用いて、1501bs/hrの全押出量で、連続して行われ、水中でペレットにし、加熱（1

40

50

0.5)したサイロに回収し、そして得られた生成物を仕上げ処理し、3時間乾燥させた。このようにして生成されたポリマーをニュージャージー州ペローナのKillion社製の直径が1インチの1軸押出機で押出成形し、2ミリインチのフィルムおよび厚さ30ミリインチのシートを得た。そして、押出成形されたフィルムおよびシートを切断して試験片を作成し、ASTMに従って特性を試験することによって、下記表1に示す結果が得られた。水蒸気透過速度(MVT)は、ASTM法#E96-95による乾燥法を用いて、厚さ2ミリインチのフィルムについて測定した。これらのフィルムを障壁構造のための膜として用いる建設業界は、2,500 g/m<sup>2</sup>/日よりも大きい値は適切であると考えている。前記配合物は、家屋包装、屋根膜および通気性のある積層織物のごとき膜には少なくとも好適である。

10

【0046】

【表1】

220, 885	
84	
30ミリインチ	2ミリインチ
620	840
770	980
970	1270
1350	1590
1980	2180
2960	3230
5130	4180
620	560
---	4520
---	0. 25
13	
420	
1. 1480	
100	
0	
44	
---	
70	

10

20

30

40

50

実施例 2 : 74.8%の高い2級ヒドロキシル(OH)基含有率を有するポリオールからの高分子量TPUの調製

1,360の分子量と、25.2%の1級ヒドロキシル基含有率とを有するポリエーテルポリオール Arcol-2835を、加熱(90)および攪拌したタンクに投入した。別の予熱(50)したタンクに連鎖延長剤である1,4-ブタンジオールを投入した。さらに別の予熱(55)および攪拌したタンクにジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)を投入した。3つのタンクの内容物を、ニュージャージー州ラムセイのWerner & Pfleiderer社製の40ミリ2軸同時回転押出機の口に計量しながら投入した。前記押出機は、375~400°Fに加熱された11バレル部分を有していた。前記押出機の末端は、スクリーンパックを備えたダイの後の水中ペレタイザーに連結されていた。熱可塑性ポリウレタン(TPU)の調製は、37.461部のMDIと、10.037部の1,4-ブタンジオールと、51.997部のAcol-2835ポリエーテルポリオールとを秤量し、そして50ppmのスズオクトアート触媒を用いて、1501lb/hの全押出量で、連続して行われ、水中でペレットにし、加熱(105)したサイロに回収し、そして得られた生成物を仕上げ処理し、乾燥させた。このようにして生成されたポリマーをニュージャージー州ペローナのKillion社製の直径が1インチの1軸押出機で押出成形し、厚さ30ミリインチのシートを得た。そして、押出成形されたシートを切断して試験片を作成し、ASTM法#E96-95に従って特性を試験することによって、下記表2に示す結果が得られた。

10

【0048】

実施例2のポリマーを、チュービングダイを取り付けた直径が2.5インチの1軸Killion押出機を用いて押出成形し、外径が8mm、肉厚が1mmの可撓性空気チューブを得た。前記押出機は5つの独立した加熱領域を有し、前記加熱領域はいずれも195~210の温度に保たれていた。トランジションアダプターおよびチュービングダイの温度は226に設定した。押出率は25RPMの軸速度において841lb/hであった。前記組成物は、少なくともケーブル、ホース、チューブおよび汎用ライナーに好適な配合物である。

20

【0049】

【表2】



特性	PTMEGベースの慣用のTPU (100%の1級ヒドロキシル含有率／0%の2級ヒ ドロキシル含有率のポリオール) <sup>A</sup>	実施例2による TPU	実施例2による TPU
GPCによる分子量		373, 264	179, 564
ショアA硬度	89	89	89
フィルムの引張り強さ	30ミリインチ	30ミリインチ	30ミリインチ
歪50%における応力 (psi)	---	880	850
歪100%における応力 (psi)	1201	1080	1040
歪200%における応力 (psi)	1530	1400	1350
歪300%における応力 (psi)	1978	2030	1940
歪400%における応力 (psi)	2589	3190	2950
歪500%における応力 (psi)	3300	5310	4680
破断応力 (psi)	4080	6230	5280
破断歪 (%)	600	530	530
歪200%における張力設定 (%)	27	---	17
グレーズ破断 (lbf/in)	541	412	487
比重		---	1.1626
トラウザー破断 (lbf/in)		200	109
テーパー磨耗			
CS-17 磨耗輪	5	---	2
H-22 磨耗輪	---	---	64
Vicat <sup>3</sup> (°C)	96	---	98

<sup>A</sup> The B. F. Goodrich Company社から入手可能なEstane 58887

10

20

30

40

50

実施例 3 : 74.8%の高い2級ヒドロキシル基含有率を有するポリオールからの高分子量TPUの調製

1,360の分子量と、25.2%の1級ヒドロキシル基含有率とを有するポリエーテルポリオール Arcol-2835を、加熱(90)および攪拌したタンクに投入した。別の予熱(50)したタンクに連鎖延長剤である1,4-ブタンジオールを投入した。さらに別の予熱(55)および攪拌したタンクにジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)を投入した。3つのタンクの内容物を、ニュージャージー州ラムセイのWerner & Pfleiderer社製の40ミリ2軸同時回転押出機の口に計量しながら投入した。前記押出機は、190~205に加熱された11バレル部分を有していた。前記押出機の末端は、スクリーンパックを備えたダイの後の水中ペレタイザーに連結されていた。熱可塑性ポリウレタン(TPU)の調製は、41.7部のMDIと、12.06部の1,4-ブタンジオールと、45部のAcol-2835ポリエーテルポリオールとを秤量し、そして50ppmのスズオクトアート触媒を用いて、150lbs/hrの全押出量で、連続して行った。得られた熱可塑性ポリウレタンを水中でペレットにし、加熱(105)したサイロに回収し、そして得られた生成物を仕上げ処理し、乾燥させた。前記生成物は、210/3800gにおいて41g/10分のメルトフローインデックスを有していた。このようにして生成されたポリマーをニュージャージー州ペローナのKillion社製の直径が1インチの1軸押出機で押出成形し、厚さ30ミリインチのシートを得た。そして、押出成形されたシートを切断して試験片を作成し、ASTM法#E96-95に従って特性を試験することによって、下記表3に示す結果が得られた。前記組成物は、少なくともケーブル、ホース、チューブおよび汎用ライナーに好適な配合物である。

10

20

【0051】

【表3】

特性	PTMEGベースの慣用のTPU (100%の1級ヒドロキシル含有率/0%の2級ヒドロキシル含有率のポリオール) <sup>A</sup>	実施例3による TPU	実施例3による TPU
GPCによる分子量		285650	263126
ショアA硬度	92	89	90
フィルムの引張り強さ	30ミリインチ	30ミリインチ	
歪50%における応力 (psi)	---	1250	1270
歪100%における応力 (psi)	1500	1480	1510
歪200%における応力 (psi)	---	1860	1890
歪300%における応力 (psi)	3000	2480	2530
歪400%における応力 (psi)	---		
歪500%における応力 (psi)	---	4960	5270
破断応力 (psi)	6200	5230	5460
破断歪 (%)	500	510	510
比重	1.14	1.16	151
トラウザー破断 (lbf/in)		139	
テーパー磨耗		2	
CS-17 磨耗輪	5		
H-22 磨耗輪	---	116	
Vicat <sup>3</sup> (°C)	96	98	

<sup>A</sup> The B. F. Goodrich Company社から入手可能なEstane 58212

10

20

30

40

50

実施例 3 のポリマーも、チュービングダイを取り付けた直径が 2 . 5 インチの 1 軸 K i l l i o n 押出機を用いて押出成形し、外径が 8 m m、肉厚が 1 m m の可撓性空気チューブを得た。前記押出機は 5 つの独立した加熱領域を有し、前記加熱領域はいずれも 1 9 3 ~ 2 0 5 の温度に保たれていた。トランジションアダプターおよびチュービングダイの温度は 2 0 5 に設定した。押出率は 3 0 r p m の軸速度において 1 1 0 l b / h r であった。

【 0 0 5 3 】

フィルムの通気性は、2 級ヒドロキシル基含有率が高く 1 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールのエチレンオキシド含有率と、硬度 ( T P U ポリマーのポリオール含有率 ) との強い影響を受ける。実施例 1 のポリマーの水蒸気透過速度 ( M V T ) は一般的な建設膜用途に合わせて調節されるが、ポリオールのエチレンオキシド含有率と、T P U ポリマーのポリオール含有率とを調節することによって増減させることができる。

10

【 0 0 5 4 】

特許法に従って最良の形態および好ましい実施態様を説明してきたが、本発明の範囲はこれらに限定されるわけではなく、むしろ添付の請求の範囲によって限定されるものである。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/064656 A2

(51) International Patent Classification: C08G 18/00

GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KI, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/02584

(22) International Filing Date: 30 January 2002 (30.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/781,791 12 February 2001 (12.02.2001) US

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(71) Applicant: NOVEON IP HOLDINGS CORP. [US/US]; 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH 44141-3247 (US).

Declarations under Rule 4.17:  
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations  
as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

(72) Inventor: ONDER, Kemal; 8476 Tiber Trail, Brecksville, OH 44141 (US).

(74) Agents: POWELL, Joe, A. et al.; Noveson, Inc., Legal Dept., 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH 44141-3247 (US).

Published:  
without international search report and to be republished upon receipt of that report

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/064656 A2

(54) Title: HIGH MOLECULAR WEIGHT THERMOPLASTIC POLYURETHANES MADE FROM POLYOLS HAVING HIGH SECONDARY HYDROXYL CONTENT

(57) Abstract: Thermoplastic polyurethane compositions are prepared from polyols having high secondary hydroxyl content, diisocyanates, chain extenders and catalysts. The resulting polyurethanes have high molecular weight and can be prepared by a one-shot process wherein the reactants and any additional desired components are brought together and reacted simultaneously or substantially simultaneously.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

1

**HIGH MOLECULAR WEIGHT THERMOPLASTIC POLYURETHANES MADE  
FROM POLYOLS HAVING HIGH SECONDARY HYDROXYL CONTENT****FIELD OF THE INVENTION**

5

The present invention relates to thermoplastic polyurethanes and films and numerous articles which can be made therefrom. More particularly, the invention relates to linear thermoplastic polyurethanes having high molecular weight that are made from polyols having high secondary hydroxyl content. The thermoplastic polyurethanes of the present invention have excellent physical properties and can be made by a one-shot continuous polymerization method such as in an extruder.

10

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

15

Heretofore, thermoplastic polyurethane polymers were typically formulated with polyols having predominantly primary hydroxyl groups.

20

Canadian Application No. 2,233,664 to Scholz relates to a process for preparing thermoplastic polyurethanes by reacting (a) isocyanates with (b) compounds reactive toward isocyanates and having a molecular weight of from 500 to 10,000 g/mol. in the presence or absence of (c) chain extenders having a molecular weight of less than 500 g/mol. (d) catalysts and/or (e) customary auxiliaries and additives, the component (b) used comprises at least one polyether polyalcohol (b1) comprising polyoxypropylene and polyoxyethylene units and having a molecular weight of from 500 to 10,000 g/mol, an unsaturation of less than 0.07 meq/g and a primary hydroxyl group content of from 80 to 100%.

25

WO 02/064656

PCT/US02/02584

2

U. S. Patent No. 4,202,957 to Bonk et al. relates to polyurethane polyether-based elastomers which are thermoplastic, recyclable and have increased high temperature resistance which permits fabrication by injection molding. The elastomers are the product of reaction of 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate), a particular group of polypropylene oxide-polyethylene oxide block copolymers and an  
5       extender [straight chain aliphatic diols C<sub>2-6</sub> or the bis(2-hydroxyethyl ether) of hydroquinone or resorcinol]. The block copolymers have at least 50 percent primary hydroxyl groups, a pH in the range of 4.5 to 9, a content of alkali metal ion less than 25 ppm and a molecular weight of 1000 to 3000. In a particularly  
10       preferred embodiment the elastomers are prepared by replacing up to 25 percent by equivalents of the extender by certain diols (polyethylene glycols up to 1500 M.W. preferred). The polyether diols are polyoxypropylene polyoxyethylene, block copolymeric glycols which are obtained by first polymerizing propylene oxide and then reacting the resulting polyoxypropylene glycol with ethylene oxide in a multi-  
15       step process, see column 3, lines 14-20. The multi-step process for performing the polyether diols is performed using a basic catalyst, see column 3, lines 21-33.

Thermoplastic polyurethanes formulated with polyols having high primary hydroxyl group content are more costly than the compositions of the present invention which utilize polyols having a substantial amount of secondary hydroxyl  
20       groups.

Although mixtures of primary and secondary hydroxyl group containing polyols are not new, previously they have primarily only been used in thermoset

WO 02/064656

PCT/US02/02584

3

polyurethanes such as in coatings, sealants and foams where high molecular weights and useful properties can only be achieved by chemical cross-linking.

Antipodally, the polyurethanes of the present invention are not thermosets, but instead are thermoplastics which are substantially linear and free of cross-links.

5

**SUMMARY OF THE INVENTION**

The thermoplastic polyurethanes of the present invention are prepared from reactants comprising polyether polyols having high secondary hydroxyl content, at least one polyisocyanate, at least one chain extender and optionally, at least one catalyst. The polyurethane compositions are substantially linear, substantially non-thermoset and hence substantially free of cross-links, and have high molecular weights which display excellent mechanical properties comparable to high primary hydroxyl containing polytetramethylene ether glycol (PTMEG) polyols which are relatively more expensive to produce and utilize than the polyols of the present invention.

15

Polyurethanes as described herein can be prepared by a one-shot polymerization process, wherein all of the reactants are brought simultaneously or substantially simultaneously and reacted. The one-shot process is preferably performed in an extruder.

20

The thermoplastic polyurethanes can be formed into tubings, cable jacketing, and breathable films for such uses as roofing membranes and house wrap applications. It has been found that the films prepared by the invention have excellent water vapor transmissibility.



WO 02/064656

PCT/US02/02584

4

**DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

The thermoplastic polyurethane polymers of the present invention, comprise the reaction product of polyether-based polyols, polyisocyanates, preferably diisocyanates, chain extenders, and optionally, catalyst.

**Polyols**

The present invention advantageously utilizes a polyol component including polyether polyols of high secondary/low primary hydroxyl group content which are produced in a single step process, wherein all of the monomers are reacted at simultaneously or substantially the same time using double metal cyanide catalysts. Polyether polyols produced by this method are randomly polymerized and possess low unsaturation with functionality approaching two, making them suitable for the manufacture of high molecular weight, linear thermoplastic polyurethanes. Since no base neutralization and catalyst purification/removal are necessary, such as with the conventional base catalyzed urethane polyether polyols, the manufacturing process of the high secondary/low primary hydroxyl content polyethers polyols is cost competitive. The high secondary content polyether polyols importantly are substantially free of monofunctional impurities, which is a requirement for making high molecular weight linear thermoplastic urethanes.

Several different classes of polyols can be used in the polyol component of the polyurethanes of the present invention. At least a portion of the total polyol component of the present invention is prepared from polyalkylene oxides which result in polyether polyols having high secondary hydroxyl group (-OH) content or

WO 02/064656

PCT/US02/02584

5

low primary hydroxyl group content. An important feature of the present invention is that the polyether polyol contains generally about 20, 30 or 35 to about 95 or 100 percent, desirably from about 40, 51, 53, or 65 to about 80 85, or 90 and preferably from about 50, 51 or 52 to about 55, 60, 65, 80, or 85 percent of secondary hydroxyl groups based on the total number of hydroxyl groups in the high secondary hydroxyl content polyether polyols.

The polyether polyols of the present invention having high secondary hydroxyl content are prepared from one or more alkylene oxides having from 2 to about 6 carbon atoms such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, and the like. Desirably, the polyether polyol is often a polypropylene oxide copolymer with at least one additional alkylene oxide such as ethylene oxide, the amount of propylene oxide desirably being at least about 60 percent by weight and preferably at least about 75 percent to about 100 percent by weight of the copolymer. While butylene oxide can be utilized, the same is generally not preferred due to its high cost and poor vapor transmissibility properties. The polyether polyols can be produced by reacting a glycol, such as propylene glycol with propylene oxide, and ethylene oxide.

The high secondary hydroxyl content polyether polyols are commercially available from the Olin Corporation of Cheshire, Conn. as Poly-L, the Bayer AG of Leverkusen, Germany, as Arcol R-2835. The high secondary hydroxyl content polyols are generally prepared in the presence of various catalysts and desirably a double-metal cyanide catalyst. The use of double-metal cyanide catalyst, such as

WO 02/064656

PCT/US02/02584

6

zinc hexacyanometallate made by Arch Chemical, and the preparation of high molecular weight polyols therewith is known to the art. For example, U. S. Patent No. 3,829,505 assigned to the General Tire & Rubber Company, discloses the preparation of high molecular weight diols, triols, etc., using double-metal cyanide catalysts. The number average molecular weight of the polyether polyols of the present invention is generally from about 600 to about 5,000, desirably from about 700 to about 2,500, and preferably from about 800 to about 1,500.

The polyether polyols of the present invention containing high secondary hydroxyl content can be blended with other classes of polyols generally not containing high secondary hydroxyl content, that is generally up to 50 weight percent, desirably less than or equal to 40, 30, or 25 weight percent, and preferably less than or equal to 15 weight percent based on the total polyol component (high secondary hydroxyl content polyether polyols and other low secondary hydroxyl content polyols). Other such classes of polyols include hydroxyl terminated polyesters, low secondary content hydroxyl terminated polyethers, hydroxyl terminated polycarbonates, and hydroxyl terminated polycaprolactams.

The class of hydroxyl terminated polyesters are generally polyesters, often linear polyesters, having a number average molecular weight,  $M_n$ , of at least 500 and typically no more than 10,000 to provide the polyurethane with a distribution of hard and soft segments. The number average molecular weight of the hydroxyl terminated polyester is typically in the range of about 700 to about 5,000, and often is in the range of about 700 to about 4,000. The number average molecular weight

WO 02/064656

PCT/US02/02584

7

can be determined, for example, by assay of the number of terminal functional groups for a given weight of polymer. Suitable hydroxyl terminated polyesters generally have an acid number of 1.3 or less and typically 0.8 or less. The acid number refers to the number of milligrams of potassium hydroxide needed to neutralize one gram of the hydroxyl terminated polyester. Suitable hydroxyl terminated polyesters are commercially available from companies such as, for example, Witco Corp. of Perth Amboy, NJ, Inolex Chemical Co. of Philadelphia, PA, and Ruco Polymer Corp. of Hicksville, NY.

The hydroxyl terminated polyester polymers can be produced by, for example, (1) an esterification reaction of one or more dicarboxylic acids or anhydrides using one or more glycols or (2) a transesterification reaction of one of more esters of dicarboxylic acids using one or more glycols. Mole ratios generally in excess of more than one mole of glycol to acid, anhydride, or ester are preferred so as to obtain linear chains having a preponderance of terminal hydroxyl groups.

Suitable dicarboxylic acids for preparing a hydroxyl terminated polyester intermediate include aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic dicarboxylic acids. A single dicarboxylic acid or a combination of dicarboxylic acids can be used. Typically, the dicarboxylic acids have a total of from 4 to about 15 carbon atoms. Examples of suitable dicarboxylic acids include succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebacic, dodecanedioic, isophthalic, terephthalic, and cyclohexane dicarboxylic acids, and the like. Anhydrides of the above dicarboxylic acids, such

WO 02/064656

PCT/US02/02584

8

as phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, and the like, can also be used. Adipic acid is a commonly used dicarboxylic acid.

If the transesterification route for formation of the hydroxyl terminated polyester is utilized, esters of the dicarboxylic acids described above can be used.

5 These esters typically include an alkyl group, usually having 1 to 6 carbon atoms, in place of the acidic hydrogen of the corresponding acid functionalities.

The glycols which are reacted to form the hydroxyl terminated polyester intermediate can be aliphatic, aromatic, or combinations thereof. The glycols typically have a total of from 2 to 12 carbon atoms. Suitable glycols include, for  
10 example, ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, decamethylene glycol, dodecamethylene glycol, and the like. Commonly used glycols are 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol.

The class of low secondary hydroxyl content polyether polyols are derived  
15 from a diol or polyol having a total of from 2 to about 15 carbon atoms. By low secondary hydroxyl content, it is meant that the polyether polyols have a secondary hydroxy content less than the above defined ranges for the high secondary hydroxyl content polyether polyols. For example, an alkyl diol or glycol can be reacted with  
20 an ether, such as an alkylene oxide having from 2 to 6 carbon atoms. Suitable alkylene oxides include, for example, ethylene oxide, propylene oxide, or mixtures thereof. Suitable hydroxyl terminated polyethers are commercially available from companies such as, for example, E. I. DuPont de Nemours Co., Inc. of Wilmington,

WO 02/064656

PCT/US02/02584

9

DE, BASF Corp. of Parsippany, NJ and Great Lakes Chemical Corp. of Lafayette, IN.

Typically, the number average molecular weight of the low secondary hydroxyl content polyether polyols range from about 500 to about 5,000. Often the number average molecular weight of the low secondary hydroxyl content polyether polyol range from about 700 to about 3,000.

The class of hydroxyl terminated polycarbonates are commercially available from companies such as, for example, C.P. Hall Co. of Chicago, IL. Suitable hydroxyl terminated polycarbonates can be prepared by reacting a glycol with a carbonate. U. S. Patent No. 4,131,731, incorporated herein by reference, describes hydroxyl terminated polycarbonates, their preparation and how they can be utilized. Such polycarbonates are typically linear. The number average molecular weight of the hydroxyl terminated polycarbonates is generally at least about 500 and typically not more than 3,000.

The class of hydroxyl terminated polycaprolactones are commercially available from companies such as, for example, Union Carbide Corp. of Danbury, CT. Hydroxyl terminated polycaprolactones can be formed by reaction of a caprolactone with a glycol. Suitable caprolactones include  $\epsilon$ -caprolactone and methyl  $\epsilon$ -caprolactone. Suitable glycols include, for example, ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, decamethylene glycol, dodecamethylene glycol, and the like. Methods for the

WO 02/064656

PCT/US02/02584

10

preparation of hydroxyl terminated polycaprolactones are generally known to those of ordinary skill in the art.

The polyol component of the present invention has an unsaturation content of generally less than 0.05 meq/gram, desirably less than about 0.02 or 0.03 meq/gram and preferably less than about 0.015 meq/gram, (milliequivalents per gram) per polyol, as can be determined by methods well known to those skilled in the art. The number average molecular weight of the polyol component of the present invention, which can comprise different polyols as defined above, is generally from about 600 to about 5,000, desirably from about 700 to about 2,500, and preferably from about 800 to about 1,500. The average hydroxyl functionality of the polyol component is generally from about 1.8 to about 2.2, desirably from about 1.90 to about 2.10, and preferably from about 1.95 to about 2.00 or 2.05.

As stated above, the polyol component of the present invention can contain mixtures of high secondary hydroxyl containing polyether polyols and polyols containing lower or even no secondary hydroxyl content. Such mixtures are often utilized in order to minimize the cost of the product without lessening beneficial or necessary properties.

#### **Polyisocyanates**

The polyurethanes of the present invention also contain an isocyanate component. In order to form large linear polyurethane chains, di-functional or polyfunctional isocyanates are utilized, with diisocyanates being preferred. Suitable polyisocyanates are commercially available from companies such as, but not limited

WO 02/064656

PCT/US02/02584

11

to, Bayer AG of Leverkusen, Germany, The BASF Corporation of Parsippany, New Jersey, The Dow Chemical Company of Midland, Michigan, and Huntsman Chemical of Utah. The polyisocyanates of the present invention generally have a formula  $R(NCO)_n$ , where  $n$  is usually an integer of 2 to 4 and preferably about 2 being preferred.  $R$  can be an aromatic, cycloaliphatic, an aliphatic, or combinations thereof having from 2 to 20 carbon atoms. Examples of polyisocyanates include, but are not limited to diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI); toluene-2,4-diisocyanate (TDI); toluene-2,6-diisocyanate (TDI); methylene bis (4-cyclohexylisocyanate ( $H_{12}$  MDI); 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl isocyanate (IPDI); 1,6-hexane diisocyanate (HDI); naphthalene-1,5-diisocyanate (NDI); 1,3- and 1,4-phenylenediisocyanate; triphenylmethane-4,4',4"-triisocyanate; polyphenylpolymethylenepolyisocyanate (PMDI); m-xylene diisocyanate (XDI); 1,4-cyclohexyl diisocyanate (CHDI); isophorone diisocyanate; isomers and mixtures or combinations thereof. The preferred isocyanates are diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), including polymeric MDI, and also  $H_{12}$  MDI which produces polyurethanes with low yellow color.

#### Chain Extenders

Chain extenders are desirably employed in the polyurethane formulations of the present invention generally to increase the molecular weight thereof, and are well known to the art and to the literature. Suitable chain extenders generally include organic diols or glycols having a total of from 2 to about 20 carbon atoms such as alkane diols, aromatic diols, alkylaromatic diols, and the like. Alkane diols



WO 02/064656

PCT/US02/02584

12

which have a total from about 2 to about 6 carbon atoms are often utilized with examples including ethanediol, 1,6-hexanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol and preferably 1,4-butanediol. Dialkylene ether glycols can also be utilized such as diethylene glycol and dipropylene glycol. Examples of suitable aromatic glycols include 1,4-benzenedimethylol benzene glycol, 1,2-cyclopentanediol, and the like. Examples of suitable alkylaromatic glycols include bisethoxy hydroquinone, benzene glycol, p-dimethylol benzene, and the like. Still other suitable chain extenders are cycloaliphatic glycols such as 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) and aromatic-aliphatic glycols such as 1,4-bis(2-hydroxyethoxy) benzene (HQEE).

Mixtures of the above noted chain extenders can also be utilized.

The preferred chain extenders of the present invention include 1,4-butanediol, ethylene glycol, diethylene glycol, 1,6-hexane diol, 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM), 1,4-bis(2-hydroxyethoxy) benzene (HQEE), and 1,4-benzenedimethylol. The amount of the one or more chain extenders utilized is based upon the total weight of the thermoplastic polyurethane forming components, i.e. the chain extender, the polyol component, and the polyisocyanate. The amount of chain extender utilized generally is from about 3 to about 50 percent by weight, desirably from about 4 to about 25 percent by weight, and preferably from about 5 to about 15 percent by weight based on the total weight of the polyol component and the polyisocyanate.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

13

The mole ratio of polyisocyanate functional groups to total hydroxyl functional groups of the polyol component and chain extender is generally from about 0.95 to about 1.10 and preferably from about 0.98 to about 1.03.

#### Catalysts

5 Catalysts are optionally, but preferably used in the polyurethane reaction mixtures of the present invention. Any of the catalysts conventionally employed or known in the art and to the literature to catalyze the reaction of an isocyanate with a reactive hydrogen containing compound can be employed for this purpose. Such catalysts include organic and inorganic acid salts of, and organometallic derivatives  
10 of, bismuth, tin, iron, antimony, cobalt, thorium, aluminum, zinc, nickel, cerium, molybdenum, vanadium, copper, manganese and zirconium, as well as phosphines and tertiary organic amines. Representative organotin catalysts include stannous octoate, dibutyltin dioctoate, dibutyltin diluarate, and the like. Representative tertiary organic amine catalysts include triethylamine, triethylenediamine, N,N,N'-  
15 tetramethylethylenediamine, N,N,N'-tetraethylethylenediamine, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine, N,N,N'-tetramethylguanidine, N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-butanediamine, N,N-dimethylethanolamine, N,N-diethylethanolamine, and the like.

The amount of catalyst employed is generally within the range of about 20 to  
20 about 500 parts by weight per million parts by weight of the total weight of the polyisocyanate(s), polyol component, and chain extender(s).

WO 02/064656

PCT/US02/02584

14

Mixtures of the above noted catalysts can likewise be utilized. It is desirable to use minimal amounts of the catalyst in order to minimize side reactions. Preferred catalysts include stannous octoate, dibutyltin dioctoate, and dibutyltin diluarate.

5 In addition to the above-identified components, the polyurethane compositions of the present invention can also contain various additives, pigments, dyes, fillers and the like, utilized in conventional amounts which are well known to the art and to the literature.

10 Generally additives are utilized which impart desired properties to the thermoplastic polyurethanes such as various antioxidants, various ultraviolet light inhibitors, waxes such as amide waxes and ester waxes, thickening agents, and the like. The fillers, when utilized, are generally mineral fillers, that is inorganic, and include ground mica, talc, kaolin clay, calcium carbonate, calcium sulfite, colloidal silica, fumed silica, wollastonite, hollow glass microspheres, glass, carbon and graphite fibers, various metallic oxides such as zinc, titanium zirconium, and the  
15 like, ground quartz, various metallic silicates, metallic powders such as lead, aluminum, bronze, and the like.

If it is desired that the polyurethane composition of the present invention have a color or hue, any conventional pigment or dye can be utilized in conventional amounts. Hence, any pigment known to the art and to the literature can be utilized  
20 as for example titanium dioxide, iron oxide, carbon black, and the like, as well as various dyes provided that they do not interfere with the various urethane reactions.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

15

The thermoplastic polyurethane elastomers of the invention can be prepared by processes which are conventional in the art for the synthesis of polyurethane elastomers such as but not limited to a two-step prepolymer process or preferably, a one-shot (master batch) technique. In the two-step process, the prepolymer is  
5 formed by reacting the polyol component with the polyisocyanate component to form an isocyanate terminated prepolymer which is subsequently chain extended. In the preferred one-shot procedure, all of the reactants are brought together and simultaneously or substantially simultaneously reacted. The one-shot procedure is preferably performed in an extruder, e.g. single screw, twin screw (desired), wherein  
10 the formative components, i.e. the polyol(s), the polyisocyanate(s), and the chain extender(s), the catalyst(s), and any other additives, etc., if desired, are introduced individually or as a mixture into the extruder, and reacted at a temperature generally from about 100°C to about 300°C, desirably from about 150°C to about 250°C, and preferably from about 150°C to about 240°C.

15 The resulting polyurethanes of the present invention have a weight average molecular weight generally from about 75,000 to about 400,000, desirably from about 125,000 to about 300,000, and preferably from about 150,000 to about 250,000, measured by gel permeation chromatography against polystyrene standards. The polyurethanes generally have a hardness which ranges from about  
20 65 Shore A to about 70 Shore D. The polyurethanes are essentially linear with molecular weight per branch point greater than or equal to 5,000 or 10,000 number average. The weight percentage of the polyisocyanate in the polymer generally

WO 02/064656

PCT/US02/02584

16

ranges from about 10% to about 60% and preferably from about 15 or 20% to about 50% by weight based on the total weight of the polyurethane composition.

The resulting thermoplastic polyurethane can be extruded into any desired end product or form, or can be cooled and granulated for storage or bulk shipping.

5 The extrudate can also be immediately further processed to give a desired final end-use product.

The thermoplastic polyurethanes of the present invention advantageously are suitable for many applications, including, but not limited to, membranes, breathable films or sheets which can be utilized for house wrap, roofing materials or  
10 membranes, tubing, wire and cable jacketing, molded parts, hoses, films for lamination, waistbands, and elastic structures.

The sheets or monolithic films formed from polyurethane compositions of the present invention are advantageously suitable for use as "house wrap" as they allow moisture vapor a passageway from one side of the film to the other. It is preferred,  
15 that the polyurethane sheets of the present invention are apertureless and free of punctures or porosity. The polyurethane sheets and films are breathable and have a high affinity for water (H<sub>2</sub>O) vapor molecules believedly due to the built in ethylene oxide units in their backbones from the polyol component. This high affinity attracts water vapor molecules which attach themselves or become attached to the film due  
20 to difference in potential energy levels. Subsequently, the water vapor diffuses through the film, generally through hydrogen bonding, to the film side where vapor

WO 02/064656

PCT/US02/02584

17

pressure is lower. The sheets or films thus selectively allow water vapor to pass therethrough but do not allow bulk passage of water.

The moisture vapor transmission rate of the polyurethane films and sheets of the present invention is generally greater than 2,000 g/m<sup>2</sup> per day, desirably greater  
5 than 2,500 g/m<sup>2</sup> per day, and preferably greater than 3,000 or 4,000 g/m<sup>2</sup> per day.

Previously, films which have been utilized in house wrap applications included breathable fabrics or polyolefin films which were perforated and porous in order to make them breathable. Advantageously, as stated above, sheets and films of the present invention are breathable even when unperforated. Sheets and films  
10 of the present invention can be formed in any desired thickness, and when used for house wrap or the like applications, are generally from about 0.5 mils to about 10 mils, and preferably from about 1 mil to about 4 mils in thickness. The sheets and films of the present invention can have a backing layer applied thereto. The backing layer can be any woven or nonwoven substrate such as paper or cellulose  
15 product, and polymer backings such as polyethylene or polyester.

As stated above, the films of the present invention are flexible and have excellent physical properties especially against water leaks commonly found in present microporous films.

The present invention will be better understood by reference to the following  
20 examples which serve to illustrate the invention, but not to limit the same.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

18

**EXAMPLES****Example 1: Preparation of high molecular weight TPU from 74.8% high secondary hydroxyl content polyols**

The polyether polyol Arcol-2835 has a molecular weight of 1360 with a  
5 primary hydroxyl group content of 25.2% and is charged into a heated (90 °C) and  
agitated tank. A second preheated (50 °C) tank was charged with  
the chain extender 1,4-butanediol. A third preheated (55 °C) agitated tank was  
charged with diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI). The ingredients of three  
10 tanks were metered into the throat of a 40 mm twin-screw co-rotating extruder made  
by Werner & Pfleiderer, Ramsay, NJ. The extruder had 11-barrel sections, which  
were heated between 190°C to 205°C. The end of the extruder was coupled to an  
underwater pelletizer after a die equipped with screen packs. A thermoplastic  
polyurethane (TPU) formulation was run continuously by metering 33.368 parts of  
15 MDI, 8.169 parts of 1,4-butanediol, and 57.958 parts of Arcol-2835 polyether polyol  
with 50 ppm of tin octoate catalyst at a total throughput rate of 150 lbs/hr,  
underwater pelletized and collected in heated (105 °C) silo to finish and dry the  
product for 3 hours. The polymer produced above was extruded into 2-mil film and  
30 mil thick sheet on a 1 in. diameter single screw extruder made by Killion, Verona,  
NJ. The extruded film and sheet was then cut into test pieces and tested for  
20 properties according to ASTM producing following results shown in Table I.  
Moisture vapor transmission (MVT) was measured on 2 mil thick films using the  
desiccant method according to ASTM Method #E96-95. The value above

WO 02/064656

PCT/US02/02584

19

2500g/m<sup>2</sup>/day is considered adequate by construction industry using these films as membranes for barrier structures. The above-noted formulation is at least suitable for membranes such as house wrap, roofing membranes, and breathable laminated textiles.

5

Table I

GPC Mw	220,885	
Hardness, Shore A	84	
Sample Thickness	30 mils	2 mils
Tensile Strength on films		
Stress at 50% Strain, psi	620	840
Stress at 100% Strain, psi	770	980
Stress at 200% Strain, psi	970	1270
Stress at 300% Strain, psi	1350	1590
Stress at 400% Strain, psi	1980	2180
Stress at 500% Strain, psi	2960	3230
Stress at Break, psi	5130	4180
Strain at Break, %	620	560
MVT @ 38°C/90%RH	---	4520
gm/m <sup>2</sup> /day		
Increase in Length mm/100mm	---	0.25
After water immersion		
Tensile Set @ 200% Strain, %	13	
Graves Tear, lbf/in	420	
Specific Gravity	1.1480	
Trouser Tear, lbf/in	100	
Taber Abrasion <sup>2</sup> , loss in mass, mg		
CS-17 Wheel	0	
H-22 Wheel	44	
Kofler MPT, °C	----	----
Vicat <sup>3</sup> , °C	70	



WO 02/064656

PCT/US02/02584

20

**Example 2: Preparation of high molecular weight TPU from 74.8% high secondary OH content polyols**

The polyether polyol Arcol-2835 has a molecular weight of 1360 with a primary hydroxyl group content of 25.2% is charged into a heated (90 °C) and agitated tank. A second preheated (50 °C) tank was charged with the chain extender 1,4-butanediol. A third preheated (55 °C) agitated tank was charged with diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI). The ingredients of the three tanks were metered into the throat of a 40 mm twin-screw co-rotating extruder made by Werner & Pfleiderer, Ramsay, NJ. The extruder had 11-barrel sections, which were heated between 375 °F to 400 °F. The end of the extruder was coupled to an underwater pelletizer after a die equipped with screen packs. A thermoplastic polyurethane (TPU) formulation was run continuously by metering 37.461 parts of MDI, 10.037 parts of 1,4-butanediol, and 51.997 parts of Arcol-2835 polyether polyol with 50 ppm of tin octoate catalyst at a throughput rate of 150 lbs/hr underwater pelletized and collected in heated (105 °C) silos to finish and dry the product. The polymer produced above was extruded into 30 mil thick sheet on a 1 in. diameter single screw extruder made by Killion, Verona, NJ. The extruded sheet was then cut into test pieces and tested for properties according to ASTM method #E96-95 producing the following results shown in Table II.

The polymer of example 2 was extruded into flexible pneumatic tubing of 8mm OD and 1mm wall thickness using a 2 1/2" diameter single screw Killion extruder fitted with a tubing die. The extruder had 5 independently heated zones

WO 02/064656

PCT/US02/02584

21

kept at temperatures from 195°C to 210°C. The transition adapter and tubing die temperatures were set at 226°C. The extrusion rate was 84 lb/hr. at a screw speed of 25 RPM. The above-described composition is a suitable formulation at least for cable, hoses, tubes and general purpose liners.

5

Table II

Property	Conventional TPU PTMEG Based (100% Primary OH/0% Secondary OH content polyol) <sup>A</sup>	TPU from Example 2	TPU from Example 2
GPC Mw		373,264	179,564
Hardness, Shore A	89	89	89
Tensile Strength on films	30 mils	30 mils	30 mils
Stress at 50% Strain, psi	-----	880	850
Stress at 100% Strain, psi	1201	1080	1040
Stress at 200% Strain, psi	1530	1400	1350
Stress at 300% Strain, psi	1978	2030	1940
Stress at 400% Strain, psi	2589	3190	2950
Stress at 500% Strain, psi	3300	5310	4680
Stress at Break, psi	4080	6230	5280
Strain at Break, %	600	530	530
Tensile Set @ 200% Strain, %	27	-----	17
Graves Tear, lbf/in	541	412	487
Specific Gravity		-----	1.1626
Trouser Tear, lbf/in		200	109
Taber Abrasion			
CS-17 Wheel	5	-----	2
H-22 Wheel	-----	-----	64
Vicat <sup>3</sup> , °C	96	-----	98

<sup>A</sup> Estane 58887 available from The B. F. Goodrich Company

WO 02/064656

PCT/US02/02584

22

**Example 3: Preparation of high molecular weight TPU from 74.8% high secondary hydroxyl content polyols**

The polyether polyol Arcol-2835 has a molecular weight of 1360 with a primary hydroxyl group content of 25.2% is charged into a heated (90 °C) and agitated tank. A second preheated (50 °C) tank was charged with the chain extender 1,4-butanediol. A third preheated (55 °C) agitated tank was charged with diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI). The ingredients of three tanks were metered into the throat of a 40 mm twin-screw co-rotating extruder made by Werner & Pfleiderer, Ramsay, NJ. The extruder had 11-barrel sections, which were heated between 190°C to 205°C. The end of the extruder was coupled to an underwater pelletizer after a die equipped with screen packs. A thermoplastic polyurethane (TPU) formulation was run continuously by metering 41.7 parts of MDI 12.06 parts of 1,4-butanediol and 45 parts of Arcol-2835 polyether polyol with 50 ppm of tin octoate catalyst at a throughput rate of 150 lbs/hr. The thermoplastic polyurethane was underwater pelletized and collected in heated (105 °C) silos to finish and dry the product which had a melt flow index of 41g/10 min at 210 °C/3800 g. The polymer produced above was extruded into 30 mil thick sheet on a 1 in. diameter single screw extruder made by Killion, Verona, NJ. The extruded sheet was then cut into test pieces and tested for properties according to ASTM method #E96-95 producing following results shown in Table III. The above-described compositions are suitable for at least cable, hoses, tubes and general purpose liners.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

23

Table III

Property	Conventional TPU PTMEG Based(100% Primary OH/0% Secondary OH <sup>A</sup> content polyol)	TPU from Example 3	TPU from Example 3
<u>GPC Mw</u>		285650	263126
Hardness, Shore A	92	89	90
Tensile Strength on films	30 mils	30 mils	
Stress at 50% Strain, psi	-----	1250	1270
Stress at 100% Strain, psi	1500	1480	1510
Stress at 200% Strain, psi	-----	1860	1890
Stress at 300% Strain, psi	3000	2480	2530
Stress at 400% Strain, psi	-----		
Stress at 500% Strain, psi	-----	4960	5270
Stress at Break, psi	6200	5230	5460
Strain at Break, %	500	510	510
Specific Gravity	1.14	1.16	
Trouser Tear, lbf/in		139	151
Taber Abrasion		2	
CS-17 Wheel	5		
H-22 Wheel	-----	116	
Vicat <sup>3</sup> , °C	96	98	

<sup>A</sup> Estane 58212 available from The B. F. Goodrich Company

5 The polymer of example 3 is also extruded into flexible pneumatic tubing of 8mm OD and 1mm wall thickness using a 2 1/2" diameter single screw Killion extruder fitted with a tubing die. The extruder had 5 independently heated zones kept at temperatures from 193°C to 205°C. The transition adapter and tubing die temperatures were set at 205°C. The extrusion rate was 110 lb/hr. at a screw speed of 30 rpm.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

24

The breathability of films is strongly influenced by the ethylene oxide content of the high secondary/low primary hydroxyl content polyol and the hardness (polyol content of the TPU polymer). The moisture vapor transmission (MVT) of the polymer in Example 1 is adjusted for typical construction membrane applications but  
5 can be increased and decreased by adjusting the ethylene oxide content of the polyol and polyol content of the TPU polymer accordingly.

While in accordance with the patent statutes the best mode and preferred embodiment have been set forth, the scope of the invention is not limited thereto, but rather by the scope of the attached claims.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

25

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. A thermoplastic polyurethane comprising the reaction product of:  
a polyol component including a randomly polymerized polyether polyol  
having a high secondary hydroxyl group content of about 20 to about 100 percent  
5 based on the total number of hydroxyl group present in said high secondary  
polyether polyols;  
a polyisocyanate;  
a chain extender; and  
optionally, a polyurethane catalyst.
- 10 2. The thermoplastic polyurethane according to claim 1, wherein said  
thermoplastic polyurethane is substantially linear, and wherein said thermoplastic  
polyurethane has a molecular weight of from about 75,000 to about 400,000 weight  
average.
- 15 3. The thermoplastic polyurethane according to claim 2, wherein said polyol  
component has a number average molecular weight of from about 600 to about  
5,000, and wherein said polyol component has a hydroxyl functionality of from about  
1.8 to about 2.2.
- 20 4. The thermoplastic polyurethane according to claim 3, wherein said polyol  
component includes in an amount up to about 50 weight percent of a polyol having  
low secondary hydroxyl group content, and wherein said high secondary polyether  
polyol has been derived in the presence of a double metal cyanide catalyst.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

26

5. The thermoplastic polyurethane according to claim 4, wherein the mole ratio of polyisocyanate functional groups to hydroxyl functional groups of the polyol component and the chain extender is from about 0.95 to about 1.10.

5

6. The thermoplastic polyurethane according to claim 5, wherein said polyisocyanate comprises diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), or methylene bis(4-cyclohexylisocyanate), or combinations thereof, and wherein said chain extender is 1,4-butanediol, ethylene glycol, diethylene glycol, 1,6-hexane diol, 1,4-cyclohexanedimethanol (HQEE), 1,4-benzenedimethylol, or combinations thereof.

10

7. The thermoplastic polyurethane according to claim 6, wherein said high secondary polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 51 to about 100 percent.

15

8. The thermoplastic polyurethane according to claim 3, wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight from about 125,000 to about 300,000, wherein said high secondary polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 40 to about 70%, and wherein the mole ratio of polyisocyanate functional groups to hydroxyl functional groups of the polyol component and the chain extender is from about 0.98 to about 1.03.

20

9. The thermoplastic polyurethane according to claim 2, wherein said high secondary polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 51 to about 100 percent, wherein said high secondary polyether polyol is a propylene

WO 02/064656

PCT/US02/02584

27

oxide copolymer having at least 60% by weight of propylene oxide repeat units, and wherein said polyol component has hydroxyl functionality of from about 1.95 to about 2.05.

5           10. The thermoplastic polyurethane according to claim 7, wherein said polyol component includes less than or equal to 15 weight percent of said polyol having low secondary hydroxyl group content, and wherein said polyurethane catalyst is present in an amount from about 20 to about 500 parts by weight per million parts by weight of the total weight of said polyisocyanate, said polyol component, and  
10           said chain extender.

          11. The thermoplastic polyurethane according to claim 7, wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight from about 150,000 to about 250,000.

15           12. The thermoplastic polyurethane according to claim 1, wherein said polyurethane is in the form of a film having a thickness from about 0.5 mils to about 10 mils.

20           13. The thermoplastic polyurethane according to claim 12, wherein said polyurethane film has a moisture vapor transmission rate greater than 2,000 grams per square meter per day.



WO 02/064656

PCT/US02/02584

28

14. The thermoplastic polyurethane according to claim 7, wherein said polyurethane is in the form of a film having a thickness from about 0.5 mils to about 10 mils.

5 15. The thermoplastic polyurethane according to claim 14, wherein said polyurethane film has a moisture vapor transmission rate greater than 2,000 grams per square meter per day.

10 16. A polyurethane composition, comprising:  
a polyol component including a randomly polymerized polyether polyol having a high secondary hydroxyl group content of about 20 to about 100 percent based on the total number of hydroxyl groups present in said high secondary polyether polyol,  
a polyisocyanate;  
15 a chain extender; and  
optionally, a polyurethane catalyst,  
said polyurethane being a thermoplastic substantially free of cross-links.

20 17. The polyurethane composition according to claim 16, wherein said thermoplastic polyurethane is substantially linear, and wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight of from about 75,000 to about 400,000 weight average.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

29

18. The polyurethane composition according to claim 17, wherein said polyol component has a number average molecular weight of from about 600 to about 5,000, and wherein said polyol component has hydroxyl functionality of from about 1.8 to about 2.2.

5

19. The polyurethane composition according to claim 18, wherein said polyol component includes up to about 50 weight percent of a polyol having low secondary hydroxyl group content, and wherein said high secondary polyether polyol has been derived in the presence of a double metal cyanide catalyst.

10

20. The polyurethane composition according to claim 19, wherein the mole ratio of polyisocyanate functional groups to the total hydroxyl functional groups of the polyol component and the chain extender is from about 0.95 to about 1.10.

15

21. The polyurethane composition according to claim 20, wherein said polyisocyanate comprises diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), or methylene bis(4-cyclohexylisocyanate), or combinations thereof, and wherein said chain extender is 1,4-butanediol, ethylene glycol, diethylene glycol, 1,6-hexane diol, 1,4-cyclohexanedimethanol (HQEE), 1,4-benzenedimethylol, or combinations thereof.

20

22. The polyurethane composition according to claim 21, wherein said random polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 51 to about 100 percent.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

30

23. The polyurethane composition according to claim 18, wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight from about 125,000 to about 300,000, wherein said high secondary polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 40 to about 70%, and wherein the mole ratio of polyisocyanate functional groups to the total hydroxyl functional groups of the polyol component and the chain extender is from about 0.98 to about 1.03.

24. The polyurethane composition according to claim 17, wherein said high secondary polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 51 to about 100 percent, wherein said high secondary polyether polyol is a propylene oxide copolymer having at least 60% by weight of propylene oxide repeat units, and wherein said polyol component has a hydroxyl functionality of from about 1.95 to about 2.05.

25. The polyurethane composition according to claim 22, wherein said polyol component includes less than or equal to 15 weight percent of said polyol having low secondary hydroxyl group content, and wherein said polyurethane catalyst is present in an amount from about 20 to about 500 parts by weight per million parts by weight of the total weight of said polyisocyanate, said polyol component, and said chain extender.

26. The polyurethane composition according to claim 22, wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight from about 150,000 to about 250,000.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

31

27. The polyurethane composition according to claim 16, wherein said polyurethane has been formed into a film having a thickness from about 0.5 mils to about 10 mils.

5

28. The polyurethane composition according to claim 27, wherein said polyurethane film has a moisture vapor transmission rate greater than 2,000 grams per square meter per day.

10

29. A polyurethane composition according to claim 22, wherein said polyurethane has been formed into a film having a thickness from about 0.5 mils to about 10 mils.

15

30. The polyurethane composition according to claim 22, wherein said polyurethane film has a moisture vapor transmission rate greater than 2,000 grams per square meter per day.

31. A process for preparing a thermoplastic polyurethane composition, comprising:

20

reacting in substantially a single step a composition comprising:

a) a polyol component including a randomly polymerized polyether polyol having a high secondary hydroxyl group content of about 20 to about 100 percent based on the total number of hydroxyl group present in said polyether polyol;  
a polyisocyanate;

WO 02/064656

PCT/US02/02584

32

a chain extender; and  
optionally, a polyurethane catalyst.

32. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition  
5 according to claim 31, wherein said thermoplastic polyurethane is substantially  
linear, and wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight of from  
about 75,000 to about 400,000 weight average.

33. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition  
10 according to claim 32, wherein said polyol component has a number average  
molecular weight of from about 600 to about 5,000, and wherein said polyol  
component has hydroxyl functionality of from about 1.8 to about 2.2.

34. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition  
15 according to claim 33, wherein said polyol component includes up to about 50  
weight percent of a polyol having low secondary hydroxyl group content, and  
wherein said high secondary polyether polyol has been derived in the presence of a  
double metal cyanide catalyst.

20 35. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition  
according to claim 34, wherein the mole ratio of polyisocyanate functional groups to  
the total hydroxyl functional groups of the polyol component and the chain extender  
is from about 0.95 to about 1.10.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

33

36. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 35, wherein said polyisocyanate comprises diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), or methylene bis(4-cyclohexylisocyanate), or combinations thereof, and wherein said chain extender is 1,4-butanediol, ethylene glycol, 5 diethylene glycol, 1,6-hexane diol, 1,4-cyclohexanedimethanol (HQEE), 1,4-benzenedimethylol, or combinations thereof.

37. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 36, wherein said random polyether polyol has a secondary 10 hydroxyl group content of about 51 to about 100 percent.

38. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 37, wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight from about 125,000 to about 300,000, wherein said high secondary 15 polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 40 to about 70%, and wherein the mole ratio of polyisocyanate functional groups to the total hydroxyl functional groups of the polyol component and the chain extender is from about 0.98 to about 1.03.

20 39. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 38, wherein said high secondary polyether polyol has a secondary hydroxyl group content of about 51 to about 100 percent, wherein said high secondary polyether polyol is a propylene oxide copolymer having at least 60%

WO 02/064656

PCT/US02/02584

34

by weight of propylene oxide repeat units, and wherein said polyol component has a hydroxyl functionality of from about 1.95 to about 2.05.

40. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 39, wherein said polyol component includes less than or equal to 15 weight percent of said polyol having low secondary hydroxyl group content, and wherein said polyurethane catalyst is present in an amount from about 20 to about 500 parts by weight per million parts by weight of the total weight of said polyisocyanate, said polyol component, and said chain extender.

41. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 40, wherein said thermoplastic polyurethane has a molecular weight from about 150,000 to about 250,000.

42. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 41, wherein said polyurethane has been formed into a film having a thickness from about 0.5 mils to about 10 mils.

43. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 42, wherein said polyurethane film has a moisture vapor transmission rate greater than 2,000.

WO 02/064656

PCT/US02/02584

35

44. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 43, wherein said polyurethane has been formed into a film having a thickness from about 0.5 mils to about 10 mils.

5        45. The process for preparing a thermoplastic polyurethane composition according to claim 44, wherein said polyurethane film has a moisture vapor transmission rate greater than 2,000 grams per square meter per day.



## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/064656 A3

- (51) International Patent Classification: C08G 18/66, 18/76, 18/48 MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/02584
- (22) International Filing Date: 30 January 2002 (30.01.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/781,791 12 February 2001 (12.02.2001) US
- (71) Applicant: NOVEON IP HOLDINGS CORP. [US/US]; 9911 Brecksville Road, Cleveland, oh 44141-3247 (US).
- (72) Inventor: ONDER, Kemal; 8476 Tiber Trail, Brecksville, OH 44141 (US).
- (74) Agents: POWELL, Joe, A. et al.; Noveon, Inc., Legal Dept., 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH 44141-3247 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, HD, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:  
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(iii)) for all designations  
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations
- Published:  
— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report: 24 October 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/064656 A3

(54) Title: HIGH MOLECULAR WEIGHT THERMOPLASTIC POLYURETHANES MADE FROM POLYOLS HAVING HIGH SECONDARY HYDROXYL CONTENT

(57) Abstract: Thermoplastic polyurethane compositions are prepared from polyols having high secondary hydroxyl content, diisocyanates, chain extenders and catalysts. The resulting polyurethanes have high molecular weight and can be prepared by a one-shot process wherein the reactants and any additional desired components are brought together and reacted simultaneously or substantially simultaneously.

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年10月7日(2003.10.7)

## 【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】

ランダム重合ポリエーテルポリオールを含有し、75重量%超のプロピレンオキシド繰返し単位を有し、ポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基の総数に基づいて51～100%の高い2級ヒドロキシル基含有率を有し、数平均分子量が700～2,500であるポリオール成分と、

ポリイソシアネートと、

連鎖延長剤と、および

ポリウレタン触媒と、

の反応生成物を含んでなる熱可塑性ポリウレタンであって、

前記熱可塑性ポリウレタンは75,000～400,000の重量平均分子量を有し、および、

前記ポリオール成分および連鎖延長剤のヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は0.95～1.10である、前記熱可塑性ポリウレタン。

【請求項2】

前記ポリオール成分は、800～1,500の数平均分子量および1.8～2.2のヒドロキシル官能価を有する、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項3】

前記ポリオール成分は2級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを50重量%以下の量で含有し、そして前記2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールはダブルメタルシアニド触媒の存在下において得られる、請求項2に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項4】

前記ポリイソシアネートは、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、またはこれらの組み合わせから成り、そして前記連鎖延長剤は、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサングリメタノール(HQEE)、1,4-ベンゼンジメチロール、またはこれらの組み合わせから成る、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項5】

前記熱可塑性ポリウレタンが125,000～300,000の分子量を有し、前記2級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが65～90%の2級ヒドロキシル基含有率を有し、そして前記ポリオール成分および連鎖延長剤のヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は0.98～1.03である、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項6】

前記ポリオール成分が1.95～2.05のヒドロキシル官能価を有する、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項7】

前記ポリオール成分が前記2級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを15重量%以下の量で含有し、そして前記ポリウレタン触媒は、前記ポリイソシアネートと、前記ポリオール成分と、前記連鎖延長剤との総重量の100万重量部当たり20～500重量部の量で存在する、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 8】

前記熱可塑性ポリウレタンが 150,000 ~ 250,000 の分子量を有する、請求項 1 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 9】

前記ポリウレタンが、厚さが 12.7  $\mu\text{m}$  ~ 254  $\mu\text{m}$  (0.5 ~ 10 ミリインチ) のフィルム形態である、請求項 1 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 10】

前記ポリウレタンフィルムが 2,000 グラム /  $\text{m}^2$  / 日を上回る水蒸気透過速度を有する、請求項 9 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに定義される熱可塑性ポリウレタンを含んでなるポリウレタン組成物。

## 【請求項 12】

ランダム重合ポリエーテルポリオールを含有し、75 重量% 超のプロピレンオキシド繰返し単位を有し、

ポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基の総数に基づいて 51 ~ 100 % の高い 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、数平均分子量が 700 ~ 2,500 であるポリオール成分と、

ポリイソシアネートと、

連鎖延長剤と、および

ポリウレタン触媒と、

を含有する組成物を実質的に一工程で反応させることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン組成物を調製するための方法であって、

前記熱可塑性ポリウレタンは実質的に線状であり、75,000 ~ 400,000 の重量平均分子量を有し、前記ポリオール成分および連鎖延長剤の全ヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は 0.95 ~ 1.10 である、熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 13】

前記ポリオール成分は、800 ~ 1,500 の数平均分子量および 1.8 ~ 2.2 のヒドロキシル官能価を有する、請求項 13 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 14】

前記ポリオール成分は 2 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを 50 重量% 以下の量で含有し、そして前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールはダブルメタルシアニド触媒の存在下において得られる、請求項 14 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 15】

前記ポリイソシアネートは、ジフェニルメタン - 4,4' - ジイソシアネート (MDI)、メチレンビス (4 - シクロヘキシルイソシアネート)、またはこれらの組み合わせから成り、そして前記連鎖延長剤は、1,4 - ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6 - ヘキサンジオール、1,4 - シクロヘキサンジメタノール (HQEE)、1,4 - ベンゼンジメチロール、またはこれらの組み合わせから成る、請求項 12 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 16】

前記熱可塑性ポリウレタンが 125,000 ~ 300,000 の分子量を有し、前記 2 級ヒドロキシル基含有率の高いポリエーテルポリオールが 65 ~ 90 % の 2 級ヒドロキシル基含有率を有し、そして前記ポリオール成分および連鎖延長剤の全ヒドロキシル官能基に対するポリイソシアネート官能基のモル比は 0.98 ~ 1.03 である、請求項 15 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

## 【請求項 17】

前記ポリオール成分が 1.95 ~ 2.05 のヒドロキシル官能価を有する、請求項 16 に

記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

【請求項 18】

前記ポリオール成分が前記 2 級ヒドロキシル基含有率の低いポリオールを 15 重量%以下の量で含有し、そして前記ポリウレタン触媒は、前記ポリイソシアネートと、前記ポリオール成分と、前記連鎖延長剤との総重量の 100 万重量部当たり 20 ~ 500 重量部の量で存在する、請求項 17 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

【請求項 19】

前記熱可塑性ポリウレタンが 150,000 ~ 250,000 の分子量を有する、請求項 18 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

【請求項 20】

前記ポリウレタンは、厚さが 12.7  $\mu\text{m}$  ~ 254  $\mu\text{m}$  (0.5 ~ 10 ミリインチ) のフィルムに形成されている、請求項 19 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

【請求項 21】

前記ポリウレタンフィルムが 2,000 を上回る水蒸気透過速度を有する、請求項 20 に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の調製方法。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の熱可塑性ポリウレタンから得られる成形品。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/02584
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G18/66 C08G18/76 C08G18/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 21750 A (ICI PLC) 19 June 1997 (1997-06-19) page 1, line 8-12 page 3, line 25-29; examples 2,3	1-45
X	EP 0 807 651 A (ARCO CHEM TECH) 19 November 1997 (1997-11-19) page 4, line 37-43; examples 9-14; tables 2,3	1-30
X	US 4 239 879 A (FABRIS HUBERT J ET AL) 16 December 1980 (1980-12-16)  column 2, line 9-39; claim 1; examples I-IV  --- -/-	1-7, 9-22, 24-37, 39-45
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date *I* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim 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 31 July 2002		Date of mailing of the international search report 19/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3010		Authorized officer Lanz, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/02584
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 124 572 A (MAO CHUNG-LING) 7 November 1978 (1978-11-07)  column 2, line 12 -column 3, line 2 column 3, line 48-58 column 4, line 64 -column 5, line 2; claims 1-5; table I	1-3, 8, 9, 12, 13, 16-18, 23, 24, 27, 28, 31-33, 38, 39, 42, 43
A	EP 0 525 567 A (BAYER AG) 3 February 1993 (1993-02-03) the whole document	1-45

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 information on patent family members

 International Application No.  
**PCT/US 02/02584**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9721750	A	19-06-1997	AT 198756 T	15-02-2001
			AU 718820 B2	20-04-2000
			AU 7625896 A	03-07-1997
			BR 9611977 A	17-02-1999
			CA 2239482 A1	19-06-1997
			CN 1208423 A	17-02-1999
			DE 69611623 D1	22-02-2001
			DE 69611623 T2	28-06-2001
			DK 865458 T3	29-01-2001
			WO 9721750 A1	19-06-1997
			EP 0865458 A1	23-09-1998
			ES 2153601 T3	01-03-2001
			JP 2000501756 T	15-02-2000
			PL 327198 A1	23-11-1998
			PT 865458 T	30-04-2001
			TR 9801042 T2	21-09-1998
			TW 419489 B	21-01-2001
EP 0807651	A	19-11-1997	US 5677413 A	14-10-1997
			AU 697065 B2	24-09-1998
			AU 5598796 A	02-01-1997
			BR 9602801 A	22-04-1998
			CA 2178134 A1	16-12-1996
			CN 1145915 A , B	26-03-1997
			EP 1199323 A2	24-04-2002
			EP 0807651 A1	19-11-1997
			JP 9003183 A	07-01-1997
			SG 63654 A1	30-03-1999
			US 5792829 A	11-08-1998
US 4239879	A	16-12-1980	CA 1150890 A1	26-07-1983
			DE 3005718 A1	08-01-1981
			FR 2459808 A1	16-01-1981
			GB 2053248 A , B	04-02-1981
			IT 1140790 B	10-10-1986
			JP 1182648 C	27-12-1983
			JP 56005819 A	21-01-1981
JP 58017213 B	05-04-1983			
US 4124572	A	07-11-1978	AU 520510 B2	04-02-1982
			AU 3707078 A	20-12-1979
			CA 1118939 A1	23-02-1982
			DE 2824641 A1	11-01-1979
			FR 2396774 A1	02-02-1979
			JP 54014496 A	02-02-1979
			NL 7806628 A	09-01-1979
			SE 7807385 A	06-01-1979
EP 0525567	A	03-02-1993	DE 4125454 A1	04-02-1993
			AT 142235 T	15-09-1996
			CA 2074928 A1	02-02-1993
			DE 59207037 D1	10-10-1996
			EP 0525567 A2	03-02-1993
			ES 2091374 T3	01-11-1996
			FI 923451 A	02-02-1993
			JP 5194909 A	03-08-1993
			NO 922824 A	02-02-1993
			US 5629402 A	13-05-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA04 CB03 CC03 CC07 CC22 CC26 CC62 DB03 DG03  
DG04 DG05 DG14 HA01 HA07 HC12 HC17 HC22 HC46 HC64  
HC67 HC71 KA01 QB19 RA10