(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5757959号
(P5757959)

(45)発行日　平成27年8月5日(2015.8.5)　(24)登録日　平成27年6月12日(2015.6.12)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 18/66	(2006.01)	C08G	18/66	A
C08F 299/06	(2006.01)	C08F	299/06	
H01B 7/02	(2006.01)	H01B	7/02	F
H01B 3/30	(2006.01)	H01B	3/30	B
H01B 13/14	(2006.01)	H01B	13/14	A

請求項の数 22　(全 38 頁)　最終頁に続く

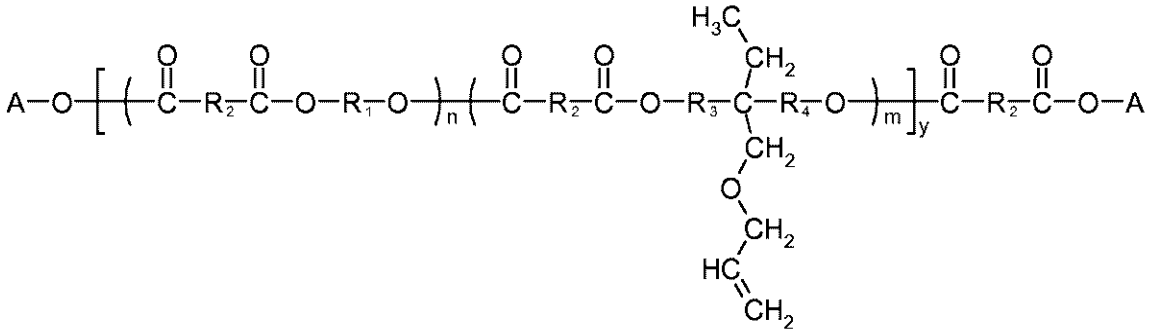
(21)出願番号　特願2012-550132(P2012-550132)
(86)(22)出願日　平成23年1月21日(2011.1.21)
(65)公表番号　特表2013-518147(P2013-518147A)
(43)公表日　平成25年5月20日(2013.5.20)
(86)国際出願番号　PCT/US2011/021960
(87)国際公開番号　WO2011/091196
(87)国際公開日　平成23年7月28日(2011.7.28)
審査請求日　平成26年1月15日(2014.1.15)
(31)優先権主張番号　61/297,434
(32)優先日　平成22年1月22日(2010.1.22)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　506347528
ルブリゾル　アドバンスド　マテリアルズ，　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　オハイオ　４４１４１－３２４７，　クリーブランド，　ブレックスビル　ロード　９９１１
(74)代理人　100078282
弁理士　山本　秀策
(74)代理人　100062409
弁理士　安村　高明
(74)代理人　100113413
弁理士　森下　夏樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】架橋可能な熱可塑性ポリウレタン

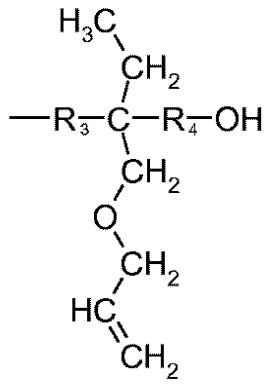
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）不飽和末端ヒドロキシル化化合物、（２）末端ヒドロキシル化ポリエーテル、末端ヒドロキシル化ポリエステル、末端ヒドロキシル化ポリカーボネート、末端ヒドロキシル化ポリカプロラクトン、およびその混合物から選択される、任意選択の飽和末端ヒドロキシル化化合物、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタンであって、
前記不飽和末端ヒドロキシル化化合物は、以下の構造式：
【化１０】



の不飽和末端ヒドロキシル化化合物であり、

ここでＡは独立に－Ｒ１ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表し、

【化１１】



ここでＲ１、Ｒ２、Ｒ３およびＲ４は、同じまたは異なり得、そして１から１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し、Ｒ１はまた、－Ｒ５－Ｏ－Ｒ５－によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでＲ５は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、ｎ：ｍの比は、０から３５の範囲であり、そしてｙは１から２０までの範囲の整数である、架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

【請求項２】

（１）不飽和末端ヒドロキシル化化合物、（２）飽和末端ヒドロキシル化化合物、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む、請求項１に記載の架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

【請求項３】

Ｒ１は４個の炭素原子を含み、Ｒ２は４個の炭素原子を含み、Ｒ３は１個の炭素原子を含み、そしてＲ４は１個の炭素原子を含む、請求項１または２に記載の熱可塑性ポリウレタン。

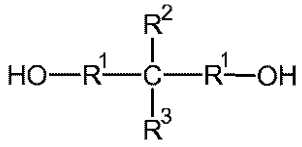
【請求項４】

（５）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤をさらに含む、請求項１または２に記載の架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

【請求項５】

前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤が、以下の構造式：

【化９】



のグリコール鎖延長剤であり、

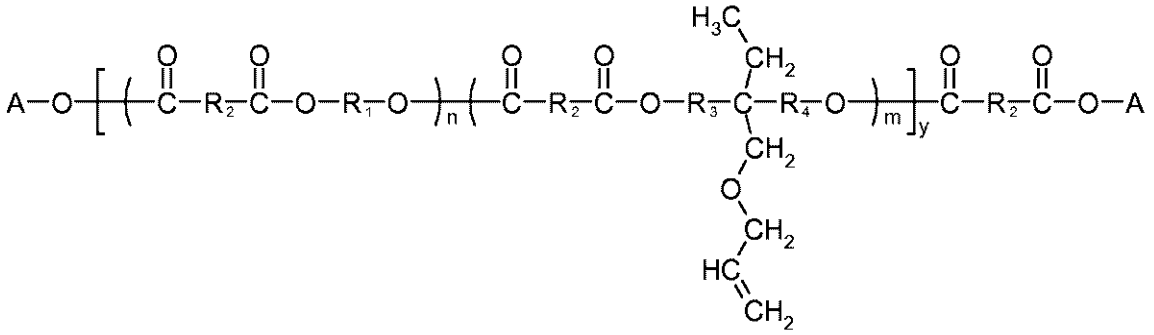
ここでＲ１基は、同じまたは異なり得、そして１から５個の炭素原子を含むアルキレン基を表し、Ｒ２は水素原子または１から５個の炭素原子を含むアルキル基を表し、そしてＲ３は、２から１０個の炭素原子を含む不飽和ヒドロカルビル基を表す、請求項４に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項６】

前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤のＲ３は、構造式：－（ＣＨ２）ｎ’－Ｏ－ＣＨ２－ＣＨ＝ＣＨ２のモノアリルエーテル基であり、ここでｎ’は、１から７までの整数を表す、請求項５に記載の熱可塑性ポリウレタン。

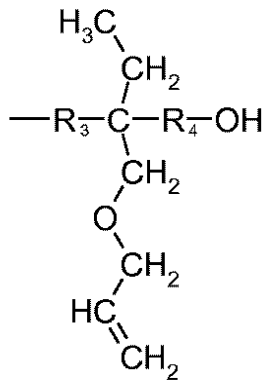
【請求項７】

前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤は、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルである、請求項６に記載の熱可塑性ポリウレタン。
【請求項８】
前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤が、ＴＰＵの全重量の１．５重量パーセントから１５重量パーセントの範囲内にあるレベルで、前記熱可塑性ポリウレタンに存在する、請求項４に記載の熱可塑性ポリウレタン。
【請求項９】
前記飽和末端ヒドロキシル化化合物が、末端ヒドロキシル化ランダムコポリエステルである、請求項１または２に記載の熱可塑性ポリウレタン。
【請求項１０】
前記ポリイソシアネートが、芳香族ジイソシアネートである、請求項１または２に記載の熱可塑性ポリウレタン。
【請求項１１】
前記芳香族ジイソシアネートが、４，４’－メチレンビス（フェニルイソシアネート）、ｍ－キシレンジイソシアネート、ｐ－キシレンジイソシアネート、フェニレン－１，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジイソシアネート、およびトルエンジイソシアネートから選択される、請求項１０に記載の熱可塑性ポリウレタン。
【請求項１２】
前記芳香族ジイソシアネートが、４，４’－メチレンビス（フェニルイソシアネート）である、請求項１０に記載の熱可塑性ポリウレタン。
【請求項１３】
前記飽和末端ヒドロキシル化ポリエステルが、ポリ（ブチレンヘキシレンアジピン酸）グリコールである、請求項９に記載の熱可塑性ポリウレタン。
【請求項１４】
成形物品を製造するプロセスであって、（ａ）架橋可能な熱可塑性ポリウレタンを、該熱可塑性ポリウレタンの融点より高い温度に加熱する工程；（ｂ）該熱可塑性ポリウレタンを、型へ注入する工程；（ｃ）該型中の該熱可塑性ポリウレタンを、該熱可塑性ポリウレタンの融点より低い温度に冷却して、成形物品を生成する工程；（ｄ）該成形物品を該型から取り出す工程；および（ｅ）該成形物品を照射に曝露して、該熱可塑性ポリウレタンを架橋させて熱硬化性物質にする工程を含み、
ここで、該架橋可能な熱可塑性ポリウレタンが、
（１）不飽和末端ヒドロキシル化化合物、（２）任意選択の飽和末端ヒドロキシル化化合物、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタンであって、
前記不飽和末端ヒドロキシル化化合物は、以下の構造式：
【化１０】

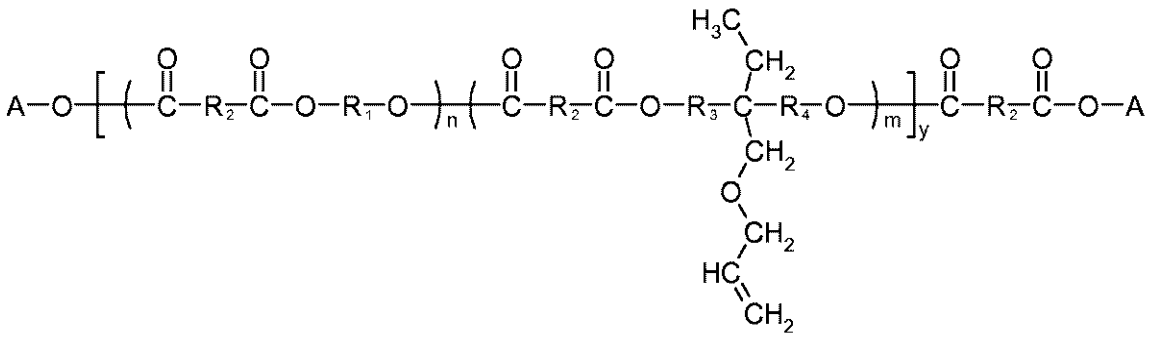


の不飽和末端ヒドロキシル化化合物であり、
ここでＡは独立に－Ｒ１ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表し

、
【化１１】

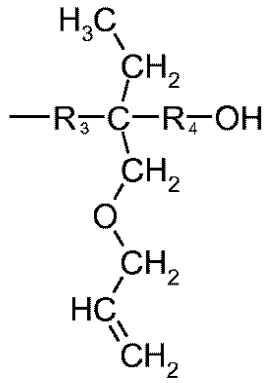


ここでＲ１、Ｒ２、Ｒ３およびＲ４は、同じまたは異なり得、そして１から１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し、Ｒ１はまた、－Ｒ５－Ｏ－Ｒ５－によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでＲ５は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、ｎ：ｍの比は、０から３５の範囲であり、そしてｙは１から２０までの範囲の整数である、
プロセス。
【請求項１５】
熱硬化性チューブを製造するプロセスであって、（ａ）架橋可能な熱可塑性ポリウレタンを、該熱可塑性ポリウレタンの融点より高い温度に加熱する工程；（ｂ）該熱可塑性ポリウレタンを、熱押出成形チューブへ押出成形する工程；（ｃ）該熱押出成形チューブを、該熱可塑性ポリウレタンの融点より低い温度に冷却して、未硬化押出成形チューブを生成する工程；および（ｄ）該未硬化押出成形チューブを、照射に曝露して、該熱可塑性ポリウレタンを架橋させて熱硬化性物質にし、そして該熱硬化性チューブを生成する工程を含み、
ここで、該架橋可能な熱可塑性ポリウレタンが、
（１）不飽和末端ヒドロキシル化化合物、（２）任意選択の飽和末端ヒドロキシル化化合物、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタンであって、
前記不飽和末端ヒドロキシル化化合物は、以下の構造式：
【化１０】



の不飽和末端ヒドロキシル化化合物であり、
ここでＡは独立に－Ｒ１ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表し、

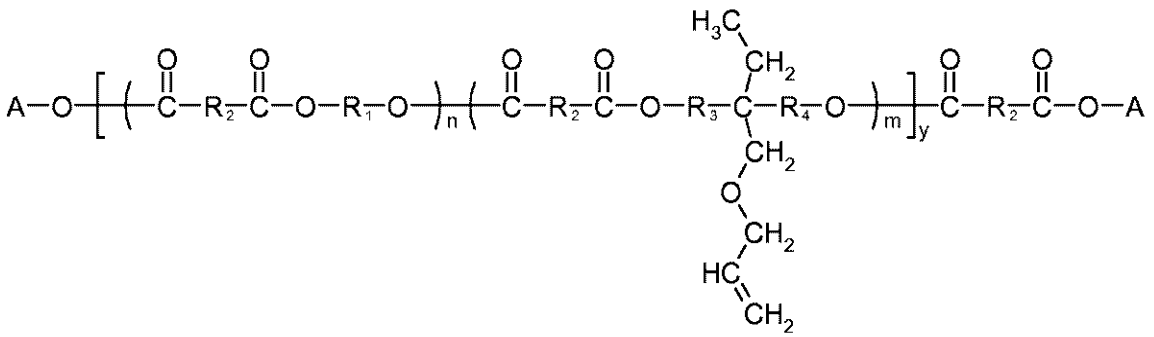
【化１１】



ここでＲ１、Ｒ２、Ｒ３およびＲ４は、同じまたは異なり得、そして１から１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し、Ｒ１はまた、－Ｒ５－Ｏ－Ｒ５－によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでＲ５は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、ｎ：ｍの比は、０から３５の範囲であり、そしてｙは１から２０までの範囲の整数である、
プロセス。

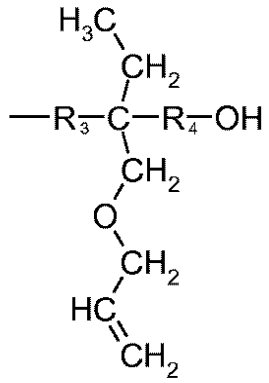
【請求項１６】
コーティングされた電線を製造するプロセスであって、（ａ）金属ワイヤーを、管型クロスヘッドダイに通す工程；（ｂ）熱可塑性ポリウレタンを、該金属ワイヤーを囲むチューブに押出成形する工程であって、ここで該ワイヤーが該管型クロスヘッドダイを出る速度より遅い速度で、該架橋可能な熱可塑性ポリウレタンが該管型クロスヘッドダイを出る、工程；（ｃ）該管型クロスヘッドダイを出るときに、該熱可塑性ポリウレタンのチューブが、該ワイヤーに向かって縮小するように、ダイキャビティを減圧して、未硬化のコーティングを有するワイヤーを生成する工程；および（ｄ）該未硬化のコーティングを有する該ワイヤーを、照射に曝露して、該熱可塑性ポリウレタンを架橋させて熱硬化性物質にし、そして該コーティングされた電線を生成する工程を含み、
ここで、該架橋可能な熱可塑性ポリウレタンが、
（１）不飽和末端ヒドロキシル化化合物、（２）任意選択の飽和末端ヒドロキシル化化合物、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタンであって、
前記不飽和末端ヒドロキシル化化合物は、以下の構造式：

【化１０】



の不飽和末端ヒドロキシル化化合物であり、
ここでＡは独立に－Ｒ１ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表し、

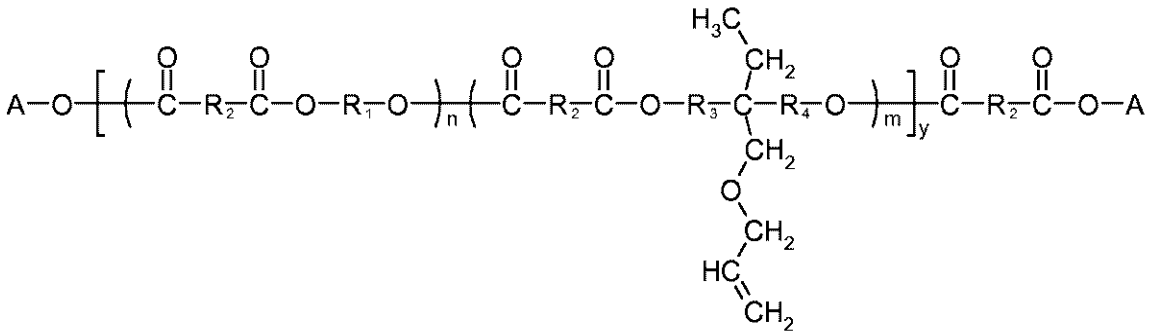
【化１１】



ここでＲ１、Ｒ２、Ｒ３およびＲ４は、同じまたは異なり得、そして１から１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し、Ｒ１はまた、－Ｒ５－Ｏ－Ｒ５－によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでＲ５は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、ｎ：ｍの比は、０から３５の範囲であり、そしてｙは１から２０までの範囲の整数である、
プロセス。

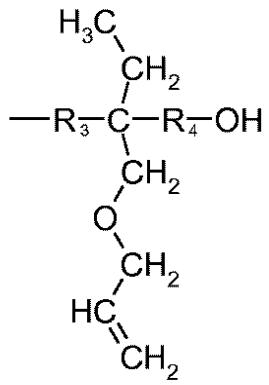
【請求項１７】
ワイヤーおよびケーブル構築物であって、
（ａ）少なくとも１つの金属伝導体であって、該伝導体は、非伝導性ポリマー材料で絶縁されている、少なくとも１つの金属伝導体；および
（ｂ）該絶縁された金属伝導体を覆う被覆
を含み、ここで、該被覆は架橋可能な熱可塑性ポリウレタンであり、該架橋可能な熱可塑性ポリウレタンは、
（１）不飽和末端ヒドロキシル化化合物、（２）任意選択の飽和末端ヒドロキシル化化合物、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタンであって、
前記不飽和末端ヒドロキシル化化合物は、以下の構造式：

【化１０】



の不飽和末端ヒドロキシル化化合物であり、
ここでＡは独立に－Ｒ１ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表し、

【化１１】



ここでＲ１、Ｒ２、Ｒ３およびＲ４は、同じまたは異なり得、そして１から１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し、Ｒ１はまた、－Ｒ５－Ｏ－Ｒ５－によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでＲ５は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、ｎ：ｍの比は、０から３５の範囲であり、そしてｙは１から２０までの範囲の整数である、
ワイヤーおよびケーブル構築物。

【請求項１８】
前記構築物は、２～８個の絶縁された金属伝導体を有する、請求項１７に記載のワイヤーおよびケーブル構築物。

【請求項１９】
前記熱可塑性ポリウレタンは、少なくとも１つの難燃剤をさらに含む、請求項１７に記載のワイヤーおよびケーブル構築物。

【請求項２０】
電子ビーム照射、ガンマ線、または紫外光への曝露によって、請求項１～１３のいずれか一項に記載の架橋可能なポリウレタンから得ることが可能である、架橋された熱可塑性ポリウレタン。

【請求項２１】
前記架橋可能な熱可塑性ポリウレタンが、（５）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤をさらに含む、請求項１４～１６のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２２】
前記架橋可能な熱可塑性ポリウレタンが、（５）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤をさらに含む、請求項１７～１９のいずれか一項に記載のワイヤーおよびケーブル構築物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、射出成形、吹込み成形、押出成形によって有用な物品に形成され得、そして続いて架橋され得る、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）組成物に関連する。１つの実施態様において、ＴＰＵの架橋を、重合されてＴＰＵになる架橋可能な部分を、電子ビーム照射に曝露することによって行う。優れた耐薬品性、寸法安定性、歪み特性（ｓｅｔ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ）、耐熱性、耐酸化性、および耐クリープ性を有する熱硬化性物品が、架橋されたＴＰＵから形成される。
【背景技術】
【０００２】
ＴＰＵ（熱可塑性ポリウレタン）は、現在、射出成形および押出成形のような様々な溶融加工技術によって、多くの適用のための広く様々な製品の製造において使用されている

。例えば、ＴＰＵは、シール、ガスケット、カテーテル、ワイヤー、およびケーブルの作製において通常使用される。そのようなＴＰＵは、典型的には、（１）末端ヒドロキシル化ポリエーテルまたは末端ヒドロキシル化ポリエステル、（２）鎖延長剤、および（３）イソシアネート化合物を反応させることによって作製される。３つの反応物それぞれの、様々なタイプの化合物が、文献において開示されている。そのようなＴＰＵは、軟質セグメントおよび硬質セグメントを有する、セグメント化ポリマーである。この特徴が、その優れた弾性を例示する。その軟質セグメントは、末端ヒドロキシル化ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、またはポリカプロラクトンに由来し、そしてその硬質セグメントは、イソシアネートおよび鎖延長剤に由来する。その鎖延長剤は、典型的には、１，４－ブタンジオールのような、様々なグリコールの１つである。例えば、特許文献１は、末端ヒドロキシル化ポリエーテル、グリコール鎖延長剤、およびジイソシアネートから作製されたＴＰＵを開示する。このＴＰＵは、繊維、ゴルフボールの芯、レクリエーション用車（ｒｅｃｒｅａｔｉｏｎａｌ　ｗｈｅｅｌ）を作製するために、および他の使用のために有用であると記載されている。

【０００３】

多くの適用において、物品の製造において利用されるＴＰＵが、良い耐薬品性、寸法安定性、歪み特性、耐熱性、耐酸化性、および耐クリープ性を示すことが望ましい、または決定的でさえある。これらの物理的および化学的特徴は、化学物質、溶媒、および／または高い温度にさらされる物品において重要である。例えば、通常、工業的適用において使用されるシール、ガスケット、ワイヤー、およびケーブルが、これらの望ましい特徴を有することが重要である。これは、ＴＰＵで作製された部品が、高い温度およびガソリンおよびモーターオイルのような有機液体によくさらされ得る、自動車のフード下での適用において特にあてはまる。例えば、自動車の適用において使用される点火プラグワイヤーおよび他のワイヤーは、油および熱の両方に耐性である必要がある。内燃機関、重機、電気製品、および無数の他の適用において使用されるシールおよびガスケットも、熱および溶媒に耐性である必要がある。

【０００４】

熱可塑性ポリマーを、熱硬化性ネットワークへ架橋させることは、耐薬品性、寸法安定性、歪み特性、耐熱性、耐酸化性、および耐クリープ性を改善するための、１つの公知の技術である。しかし、熱硬化性樹脂は、射出成形、吹込み成形、および押出成形のような、標準的な溶融加工技術を用いて加工できない。一般的に、熱硬化性物質を、より労働集約的な、時間のかかる、そして高価な硬化技術によって、望ましい形に成形させ、そして型の形に硬化させる。さらに、不完全な熱硬化性部品およびスクラップは、熱可塑性物質のようにリサイクルおよび再成形できない。これは、ポリマー廃棄物を生じ、それはまた全体的なコストを追加し、そして有害な環境への影響を有する。

【０００５】

射出成形、吹込み成形、押出成形等によって、望ましい形へ溶融加工され、そして次いで架橋されて熱硬化性ネットワークになり得るＴＰＵに対する必要性が存在する。もちろん、その熱硬化性ネットワークが、良好な耐薬品性、耐溶媒性、および耐熱性を示すことが重要であり、それは良好な寸法安定性、歪み特性、耐酸化性、および耐クリープ性によって特徴付けられる。そのようなＴＰＵを、改善した化学的および物理的特徴を有する、広い範囲の構成部品および製造物品において有利に使用し得る。例えば、そのようなポリマーは、改善した耐薬品性、耐溶媒性、および耐熱性を有する、シール、ガスケット、ワイヤー、ケーブル、ホース、パイプ、チューブ、ならびに他の工業的および消費製品の製造において有利に利用され得る。よって、熱可塑性物質のように有用な物品へ成形され得るが、熱硬化性ＴＰＵの望ましい物理的および化学的性質を有するＴＰＵ組成物に対する必要性が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】米国特許第５，９５９，０５９号明細書
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明のＴＰＵは、そのポリマー骨格に少量の不飽和を含み、熱可塑性物質のように成形され得、そして続いて電子ビーム照射への曝露によって、優れた耐薬品性、寸法安定性、歪み特性、耐熱性、耐酸化性、および耐クリープ性を有する熱硬化性物品へ架橋され得る。本発明のＴＰＵは、（１）末端ヒドロキシル化中間体、（２）ポリイソシアネート、（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤の反応生成物である。
【０００８】
本発明はさらに、成形物品を製造するプロセスを開示し、それは（ａ）熱可塑性ポリウレタン組成物を、その熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より高い温度に加熱する工程であって、ここでその熱可塑性ポリウレタン組成物は、（１）末端ヒドロキシル化中間体、（２）ポリイソシアネート、（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤、の反応生成物から成る、工程；（ｂ）その熱可塑性ポリウレタン組成物を、型へ注入する工程；（ｃ）その型中の熱可塑性ポリウレタン組成物を、その熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より低い温度に冷却して、成形物品を生成する工程；（ｄ）その成形物品を型から取り出す工程；および（ｅ）その成形物品を電子ビーム照射に曝露して、その熱可塑性ポリウレタン組成物を架橋させて熱硬化性物質にする工程を含む。
【０００９】
本発明はまた、熱硬化性チューブを製造するプロセスを明らかにし、それは（ａ）熱可塑性ポリウレタン組成物を、その熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より高い温度に加熱する工程であって、ここでその熱可塑性ポリウレタン組成物は、（１）末端ヒドロキシル化中間体、（２）ポリイソシアネート、（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤の反応生成物から成る、工程；（ｂ）その熱可塑性ポリウレタン組成物を、熱押出成形チューブへ押出成形する工程；（ｃ）その熱押出成形チューブを、その熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より低い温度に冷却して、未硬化押出成形チューブを生成する工程；および（ｄ）その未硬化押出成形チューブを、電子ビーム照射に曝露して、その熱可塑性ポリウレタン組成物を架橋させて熱硬化性物質にし、そして熱硬化性チューブを生成する工程を含む。
【００１０】
本発明はさらに、コーティングされた電線を製造するためのプロセスを開示し、それは（ａ）金属ワイヤーを、管型クロスヘッドダイに通す工程；（ｂ）（１）末端ヒドロキシル化中間体、（２）ポリイソシアネート、（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤の反応生成物から成る、熱可塑性ポリウレタン組成物を、金属ワイヤーを囲むチューブに押出成形する工程であって、ここでワイヤーが管型クロスヘッドダイを出る速度より遅い速度で管型クロスヘッドダイを出る、工程；（ｃ）管型クロスヘッドダイを出るときに、熱可塑性ポリウレタン組成物のチューブが、ワイヤーに向かって縮小ように、ダイキャビティを減圧して、未硬化のコーティングを有するワイヤーを生成する工程；および（ｄ）その未硬化のコーティングを有するワイヤーを、電子ビーム照射に曝露して、熱可塑性ポリウレタン組成物を架橋させて熱硬化性物質にし、そしてコーティングされた電線を生成する工程を含む。
【００１１】
本発明の別の実施態様において、二重結合を含む末端ヒドロキシル化中間体をポリマー骨格へ重合させることによって、二重結合を、熱可塑性ポリウレタン組成物に組込む。よって本発明はさらに、電子ビーム照射によって架橋可能な熱可塑性ポリウレタンを明らかにし、ここでその熱可塑性ポリウレタンは、（１）飽和末端ヒドロキシル化中間体、（２）不飽和末端ヒドロキシル化中間体、ここでその不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、炭

素－炭素二重結合を含む、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤の反応生成物から成る。

【００１２】

本発明のさらなる実施態様において、二重結合を含む末端ヒドロキシル化中間体および二重結合を含むグリコール鎖延長剤の両方を少量用いることによって、二重結合を熱可塑性ポリウレタンに組込む。この実施態様において、電子ビーム照射によって架橋可能なＴＰＵは、（１）飽和末端ヒドロキシル化中間体、（２）不飽和末端ヒドロキシル化中間体、ここでその不飽和末端ヒドロキシル化中間体は炭素－炭素二重結合を含む、（３）飽和グリコール鎖延長剤、（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤、および（５）ポリイソシアネートの反応生成物から成る。この実施態様は、ＴＰＵポリマーの硬質および軟質セグメントの両方において、架橋が起こることを可能にする。

【００１３】

本発明のＴＰＵ組成物は、改善された耐薬品性、寸法安定性、歪み特性、耐熱性、耐酸化性、および／または耐クリープ性から利益を得る物品を生成するのに使用する場合に特に有用である。これらの架橋可能なＴＰＵを、例えば難燃性物品および複合構造物の製造において利用し得る。

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

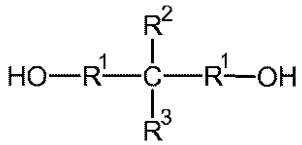
（項目１）

（１）末端ヒドロキシル化中間体、（２）ポリイソシアネート、（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

（項目２）

前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤が、以下の構造式：

【化９】



のグリコール鎖延長剤であり、

ここでＲ^{1}基は、同じまたは異なり得、そして１から約７個の炭素原子を含むアルキレン基を表し、Ｒ^{2}は水素原子または１から約５個の炭素原子を含むアルキル基を表し、そしてＲ^{3}は、モノアリルエーテル基を表し、そして該炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤が、ＴＰＵの全重量の約０．５重量パーセントから約２０重量パーセントの範囲内にあるレベルで、前記熱可塑性ポリウレタンに存在する、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目３）

前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤が、ＴＰＵの全重量の約１重量パーセントから約１０重量パーセントの範囲内にあるレベルで、前記熱可塑性ポリウレタンに存在する、項目２に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目４）

Ｒ^{3}が、構造式：－（ＣＨ$_{2}$）$_{n'}$－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－ＣＨ＝ＣＨ$_{2}$のモノアリルエーテル基を表し、ここでｎ’は、１から約７の整数を表す、項目３に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目５）

Ｒ^{1}が、メチレン基を表す、項目４に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目６）

Ｒ^{2}が、エチル基を表す、項目５に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目７）

ｎが、１から３の整数を表す、項目６に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目８）
前記グリコール鎖延長剤が、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルである、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目９）
前記炭素－炭素二重結合が、アリル部分として前記グリコール鎖延長剤に存在する、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１０）
前記グリコール鎖延長剤が、モノアリルエーテル部分を含む、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１１）
前記末端ヒドロキシル化中間体が、末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体、末端ヒドロキシル化ポリエステル中間体、末端ヒドロキシル化ポリカーボネート中間体、末端ヒドロキシル化ポリカプロラクトン中間体、およびその混合物から選択される、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１２）
前記末端ヒドロキシル化中間体が、末端ヒドロキシル化ランダムコポリエステル中間体である、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１３）
前記ポリイソシアネートが、芳香族ジイソシアネートである、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１４）
前記芳香族ジイソシアネートが、４，４’－メチレンビス（フェニルイソシアネート）、ｍ－キシレンジイソシアネート、ｐ－キシレンジイソシアネート、フェニレン－１，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジイソシアネート、およびトルエンジイソシアネートから選択される、項目１３に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１５）
前記芳香族ジイソシアネートが、４，４’－メチレンビス（フェニルイソシアネート）である、項目１３に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１６）
前記末端ヒドロキシル化ポリエステル中間体が、ポリ（ブチレンヘキシレンアジピン酸）グリコールである、項目１２に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１７）
前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤が、ＴＰＵの全重量の約１．５重量パーセントから約１５重量パーセントの範囲内にあるレベルで、前記熱可塑性ポリウレタンに存在する、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン。
（項目１８）
成形物品を製造するプロセスであって、（ａ）架橋可能な熱可塑性ポリウレタン組成物を、該熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より高い温度に加熱する工程であって、ここで該熱可塑性ポリウレタン組成物は、（１）末端ヒドロキシル化中間体、（２）ポリイソシアネート、（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤、の反応生成物から成る、工程；（ｂ）該熱可塑性ポリウレタン組成物を、型へ注入する工程；（ｃ）該型中の該熱可塑性ポリウレタン組成物を、該熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より低い温度に冷却して、成形物品を生成する工程；（ｄ）該成形物品を該型から取り出す工程；および（ｅ）該成形物品を照射に曝露して、該熱可塑性ポリウレタン組成物を架橋させて熱硬化性物質にする工程を含む、プロセス。
（項目１９）
前記照射は、電子ビーム照射である、項目１８に記載のプロセス。
（項目２０）

熱硬化性チューブを製造するプロセスであって、（ａ）架橋可能な熱可塑性ポリウレタン組成物を、該熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より高い温度に加熱する工程であって、ここで該熱可塑性ポリウレタン組成物は、項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物である、工程；（ｂ）該熱可塑性ポリウレタン組成物を、熱押出成形チューブへ押出成形する工程；（ｃ）該熱押出成形チューブを、該熱可塑性ポリウレタン組成物の融点より低い温度に冷却して、未硬化押出成形チューブを生成する工程；および（ｄ）該未硬化押出成形チューブを、照射に曝露して、該熱可塑性ポリウレタン組成物を架橋させて熱硬化性物質にし、そして該熱硬化性チューブを生成する工程を含む、プロセス。

（項目２１）

コーティングされた電線を製造するプロセスであって、（ａ）金属ワイヤーを、管型クロスヘッドダイに通す工程；（ｂ）項目１に記載の熱可塑性ポリウレタン組成物、（２）ポリイソシアネート、（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤である、架橋可能な熱可塑性ポリウレタン組成物を、該金属ワイヤーを囲むチューブに押出成形する工程であって、ここで該ワイヤーが該管型クロスヘッドダイを出る速度より遅い速度で、該架橋可能な熱可塑性ポリウレタン組成物が該管型クロスヘッドダイを出る、工程；（ｃ）該管型クロスヘッドダイを出るときに、該熱可塑性ポリウレタン組成物のチューブが、該ワイヤーに向かって縮小するように、ダイキャビティを減圧して、未硬化のコーティングを有するワイヤーを生成する工程；および（ｄ）該未硬化のコーティングを有する該ワイヤーを、照射に曝露して、該熱可塑性ポリウレタン組成物を架橋させて熱硬化性物質にし、そして該コーティングされた電線を生成する工程を含む、プロセス。

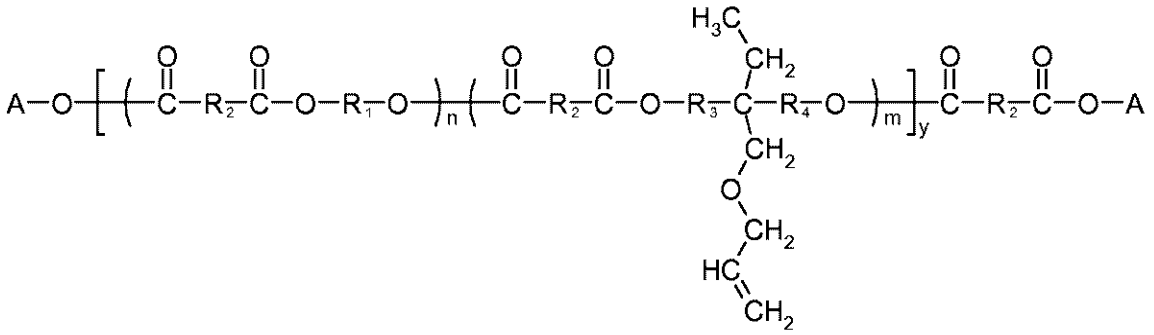
（項目２２）

（１）飽和末端ヒドロキシル化中間体、（２）炭素－炭素二重結合を含む不飽和末端ヒドロキシル化中間体、（３）ポリイソシアネート、および（４）飽和グリコール鎖延長剤、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

（項目２３）

前記不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、以下の構造式：

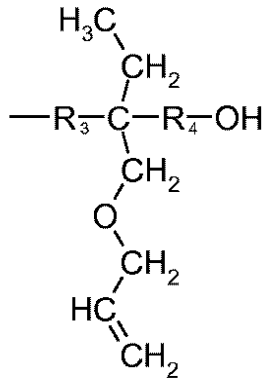
【化１０】



の不飽和末端ヒドロキシル化中間体であり、

ここでＡは独立に－Ｒ１ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表し、

【化１１】



ここでＲ１、Ｒ２、Ｒ３およびＲ４は、同じまたは異なり得、そして１から約１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し、Ｒ１はまた、－Ｒ５－Ｏ－Ｒ５－によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでＲ５は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、ｎ：ｍの比は、約０から約３５の範囲であり、そしてｙは約１から約２０までの範囲の整数である、項目２２に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目２４）

Ｒ[1]は４個の炭素原子を含み、Ｒ[2]は４個の炭素原子を含み、Ｒ[3]は１個の炭素原子を含み、そしてＲ[4]は１個の炭素原子を含む、項目２３に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目２５）

（１）飽和末端ヒドロキシル化中間体、（２）炭素－炭素二重結合を含む不飽和末端ヒドロキシル化中間体、（３）飽和グリコール鎖延長剤、（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤、および（５）ポリイソシアネート、の反応生成物を含む架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

（項目２６）

前記炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤が、ＴＰＵの全重量の約１．５重量パーセントから約１５重量パーセントの範囲内にあるレベルで、前記熱可塑性ポリウレタンに存在する、項目２５に記載の熱可塑性ポリウレタン。

（項目２７）

ワイヤーおよびケーブル構築物であって、

（ａ）少なくとも１つの金属伝導体であって、該伝導体は、非伝導性ポリマー材料で絶縁されている、少なくとも１つの金属伝導体；および

（ｂ）該絶縁された金属伝導体を覆う被覆であって、該被覆は架橋可能な熱可塑性ポリウレタン組成物であり、該架橋可能な熱可塑性ポリウレタン組成物は、以下：

（ｉ）少なくとも１つのポリイソシアネート；

（ｉｉ）少なくとも１つの飽和グリコール鎖延長剤;

（ｉｉｉ）少なくとも１つの、炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤；

（ｉｖ）少なくとも１つの飽和末端ヒドロキシル化中間体；および

（ｖ）必要に応じて、少なくとも１つの、炭素－炭素二重結合を含む不飽和末端ヒドロキシル化中間体、

の反応生成物を含む、被覆、

を含む、ワイヤーおよびケーブル構築物。

（項目２８）

前記構築物は、２～８個の絶縁された金属伝導体を有する、項目２７に記載のワイヤーおよびケーブル構築物。

（項目２９）

前記熱可塑性ポリウレタンは、少なくとも１つの難燃剤をさらに含む、項目２７に記載のワイヤーおよびケーブル構築物。

（項目３０）

架橋可能な熱可塑性ポリウレタンであって、該熱可塑性ポリウレタンは、以下：

（１）少なくとも１つのポリイソシアネート；

（２）少なくとも１つの飽和グリコール鎖延長剤;

（３）少なくとも１つの、炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤；

（４）必要に応じて、少なくとも１つの飽和末端ヒドロキシル化中間体；

（５）必要に応じて、少なくとも１つの、炭素－炭素二重結合を含む不飽和末端ヒドロキシル化中間体、

の反応生成物を含み、

該熱可塑性ポリウレタンは、６０ショアＤより高い硬さを有する、

架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

（項目３１）

前記反応生成物は、いかなる末端ヒドロキシル化中間体も含まず、そして前記熱可塑性ポリウレタンは、８０ショアＤより高い硬さを有する、項目３０に記載の架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

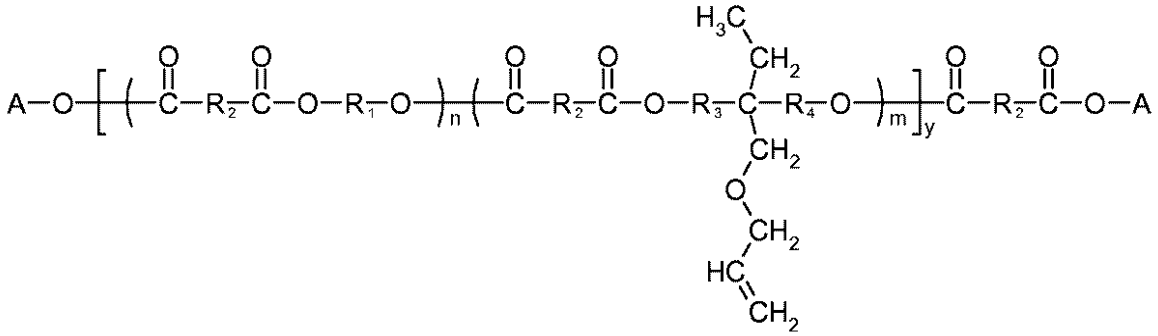
（項目３２）

前記ポリイソシアネートが、脂肪族ジイソシアネートである、項目３０に記載の架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

（項目３３）

前記不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、以下の構造式：

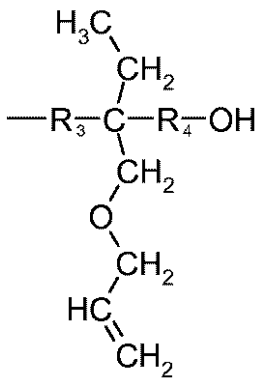
【化１２】



の不飽和末端ヒドロキシル化中間体であり、

ここでＡは独立に－Ｒ」ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表し、

【化１３】



ここでR_1、R_2、R_3およびR_4は、同じまたは異なり得、そして１から約１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し、R_1はまた、－R_5－Ｏ－R_5－によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでR_5は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、ｎ：ｍの比は、約０から約３５の範囲であり、そしてｙは約１から約２０までの範囲の整数である、項目２５～３２に記載の架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

（項目３４）

電子ビーム照射によって架橋される、項目１～３３のいずれかに記載の架橋可能な熱可塑性ポリウレタン。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

本発明のＴＰＵは、添付の図面において図解された装置を用いて、電線をコーティングするために利用され得る。

【図１】図１は、本発明の１つの実施態様によって金属のワイヤーをコーティングするために使用され得る装置の斜視的、部分的、および図式的な図である。

【図２】図２は、図１の線２－２に沿って見た管型クロスヘッドダイの断面図である。

【図３】図３は、コーティングされたワイヤーが出てくるダイの端部を示す、図３で図解された管型クロスヘッドダイの端面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、その骨格に不飽和を含み、それは架橋を形成するために反応して熱硬化性ネットワークを生成し得る。炭素－炭素二重結合を含むグリコールを、鎖延長剤の一部としてポリマーに組込むことによって、この不飽和を導入する、または末端ヒドロキシル化中間体が、炭素－炭素二重結合を有し得る。いくつかの実施態様において、鎖延長剤（硬質セグメントの成分）および末端ヒドロキシル化中間体（軟質セグメントの成分）の両方が、二重結合を有する。これは、ＴＰＵの硬質および軟質セグメントの両方で架橋が起こることを可能にする。炭素－炭素二重結合を含むこれらのグリコール鎖延長剤は、典型的にはトリメチロールプロパンモノアリルエーテルに存在するもののような、アリル部分の形態である。いずれの場合も、電子ビームで照射された場合、ＴＰＵ内の炭素－炭素二重結合が反応して、ＴＰＵの異なるポリマー鎖間で架橋を生じ、従って架橋された熱硬化性物質を生成する。ＴＰＵの硬化に使用される架橋は、電子ビーム照射、ガンマ線、紫外光（比較的透明なポリマー調合物の場合）への曝露によって、または脂肪族および芳香族過酸化物、アゾ化合物、光開始剤等のような化学的フリーラジカル発生物質によって生成し得る。

【００１６】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、（１）末端ヒドロキシル化中間体、（２）ポリイソシアネート、および（３）飽和グリコール鎖延長剤、および（４）炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤の反応生成物であり得る。これらの反応物を重合して熱可塑性ポリウレタンを合成する技術を、従来の装置、触媒、および手順を利用して行う。しかし、その重合を、望ましいポリマーの特徴および必要な分子量を生じる方式で行う。末端ヒドロキシル化中間体、ポリイソシアネート、および飽和グリコール鎖延長剤のタイプおよびレベルを、合成するポリマーの化学的および物理的特徴の望ましいセットを達成するために調整する。よって、本発明のＴＰＵを作製するために利用される重合技術は、炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤で、通常ポリマーを作製するために使用される飽和グリコール鎖延長剤の一部を置き換えるという事実以外は、従来のものである。

【００１７】

熱可塑性ポリウレタンを作製するために使用される末端ヒドロキシル化中間体（軟質セグメントの成分）は、末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体、末端ヒドロキシル化ポリエステル中間体、末端ヒドロキシル化ポリカーボネート中間体、末端ヒドロキシル化ポリ

カプロラクトン中間体、およびその混合物である。結晶化を阻害するために、その末端ヒドロキシル化中間体は、（１）分枝状グリコール由来の反復ユニットから成り得る、または（２）ランダムコポリエーテルまたはランダムコポリエステルである。例えば、２つの異なるアルキルジオールまたはグリコールを、アルキレン酸化物と反応させることによって、末端ヒドロキシル化ランダムコポリエーテル中間体が合成され得る。代替案において、そのアルキルジオールまたはグリコールは、結晶化を阻害するために分枝状であり得る。

【００１８】

末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体を作製するのに使用されるアルキルジオールまたはグリコールは、典型的には２から１２個の炭素原子を含み、そしてアルキレン酸化物は、典型的には２から６個の炭素原子を含む。末端ヒドロキシル化ポリエステル中間体を作製するのに使用され得るグリコールは、脂肪族、芳香族、またはその組み合わせであり得、そして通常全部で２から８個の炭素原子を含み得る。使用され得るグリコールのいくつかの代表的な例は、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－ヘキサンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール等を含む。いくつかの適当なグリコールは、エチレングリコール、１，３－プロパンジオールおよび１，４－ブタンジオールを含む。エチレンオキシドおよびプロピレン酸化物は、ヒドロキシル官能性ポリエーテル中間体を合成するのに使用され得るアルキレン酸化物の代表的な例である。

【００１９】

本発明の実施において有用であるヒドロキシル官能性ランダムコポリエーテル中間体は、まずプロピレングリコールをプロピレン酸化物と反応させ、続いてエチレンオキシドと反応させることによって生成され得る。これは、ポリ（プロピレン－エチレン）グリコールの形成を引き起こす。さらなる有用なヒドロキシル官能性ポリエーテルポリオールのいくつかの代表的な例は、ポリ（エチレン）グリコール、ポリ（プロピレン）グリコール、およびポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール等を含む。ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールは、本発明の熱可塑性ポリウレタンを作製するのに使用するために適当なヒドロキシル官能性ポリエーテルポリオールである。

【００２０】

末端ヒドロキシル化ランダムコポリエステル中間体は、（１）２つの異なるアルキルジオールまたはグリコールと、１つ以上のジカルボン酸または酸無水物とのエステル化反応、または（２）２つの異なるアルキルジオールまたはグリコールと、１つ以上のジカルボン酸のエステルとのエステル交換反応によって合成され得る。代替案において、そのアルキルジオールまたはグリコールは、末端ヒドロキシル化コポリエステル中間体の結晶化を阻害するために分枝状であり得る。

【００２１】

末端ヒドロキシル化ポリエステル中間体を作製するのに使用されたジオールまたはグリコールは、末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体を合成するのに使用され得るジオールまたはグリコールと同じである。末端ヒドロキシル化コポリエステル中間体を作製するのに使用されるジカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族、またはその組み合わせであり得る。単独で、または混合物で使用され得る適当なジカルボン酸は、一般的には全部で４から１５個の炭素原子を有し、そしてコハク酸、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、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等を含む。アジピン酸が、使用するために適当な酸である。フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物等のような、上記のジカルボン酸の無水物もまた、以前に説明したようにエステル交換反応によって中間体を合成するために使用され得る。有用なヒドロキシル官能性ランダムコポリエステルポリオールのいくつかの代表的な例は、ポリ（ブチレンヘキシレ

ンアジピン酸）グリコール、ポリ（エチレンヘキシレンアジピン酸）グリコール、ポリ（プロピレンヘキシレンアジピン酸）グリコール、ポリ（エチレンブチレンアジピン酸）グリコール、ポリ（ブチレンヘキシレンコハク酸）グリコール、ポリ（ブチレンヘキシレングルタル酸）グリコール、ポリ（ブチレンヘキシレンピメリン酸）グリコール、ポリ（ブチレンヘキシレンアゼライン酸）グリコール、ポリ（ブチレンヘキシレンテレフタル酸）グリコール、ポリ（ブチレンヘキシレンイソフタル酸）グリコール等を含む。ポリ（ブチレンヘキシレンアジピン酸）グリコールが、本発明の実施によって多くのＴＰＵを合成するのに利用するために適当なヒドロキシル官能性コポリエステルポリオールである。

【００２２】

本発明の熱可塑性ポリウレタンを作製するために使用される末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体または末端ヒドロキシル化ポリエステル中間体は、典型的には、末端官能基のアッセイによって決定される、１つの局面において約３５０から約１０，０００、別の局面において約５００から約５，０００、さらなる局面において約７００から約４，０００、およびまたさらなる局面において約１，０００から約３，０００の範囲内の数平均分子量（Ｍｎ）を有する。２つ以上の末端ヒドロキシル化中間体の混合物は、本発明のＴＰＵを作製するために使用され得る。

【００２３】

末端ヒドロキシル化ポリカーボネート中間体は、Ｐｅａｂｏｄｙ、ＭＡのＳｔａｈｌ ＵＳＡから市販されている。適当な末端ヒドロキシル化ポリカーボネートは、グリコールをカーボネートと反応させることによって調製され得る。本明細書中で参考文献に組込まれる、米国特許第４，１３１，７３１号は、末端ヒドロキシル化ポリカーボネート、その調製、およびどのようにそれらが利用され得るかを記載している。そのようなポリカーボネートは、典型的には線状である。末端ヒドロキシル化ポリカーボネートの数平均分子量は、一般的には少なくとも約５００、および典型的には３，０００以下である。

【００２４】

末端ヒドロキシル化ポリカプロラクトン中間体は、例えばＰｅｒｓｔｏｒｐ Ｐｏｌｙｏｌｓ，Ｉｎｃ．、Ｔｏｌｅｄｏ、ＯＨのような会社から市販されている。末端ヒドロキシル化ポリカプロラクトンは、カプロラクトンとグリコールとの反応によって形成され得る。適当なカプロラクトンは、ε－カプロラクトンおよびメチルε－カプロラクトンを含む。適当なグリコールは、例えば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－ヘキサンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール等を含む。末端ヒドロキシル化ポリカプロラクトンの調製方法は、一般的に当業者に公知である。

【００２５】

熱可塑性ポリウレタンを合成するために使用されるポリイソシアネートは、ジイソシアネートから選択され得る。脂肪族ジイソシアネートが利用され得るが、典型的にはほとんどの適用に関してポリマーを作製するために芳香族ジイソシアネートが使用される。さらに、望ましくない早発性の架橋を引き起こす、多官能性イソシアネート化合物、すなわちトリイソシアネート等の使用は、一般的に回避され、そして従ってもしあるとしても使用される量は、使用される様々な全てのイソシアネートの全モル数に基づいて、一般的に１つの局面において４モルパーセント未満、および別の局面において２モルパーセント未満である。適当なジイソシアネートは、４，４’－メチレンビス（フェニルイソシアネート）（ＭＤＩ）；ｍ－キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、フェニレン－１，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジイソシアネート、およびトルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）のような芳香族ジイソシアネート；およびイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、１，４－シクロヘキシルジイソシアネート（ＣＨＤＩ）、デカン－１，１０－ジイソシアネート、およびジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネートのような脂肪族ジイソ

シアネートを含む。上記のジイソシアネートの二量体および三量体も使用され得る、および２つ以上のジイソシアネートの混合物も使用され得る。

【００２６】

本発明で使用されるポリイソシアネートは、イソシアネートで末端をキャッピングした低分子量ポリマーまたはオリゴマーの形態であり得る。例えば、上記で記載した末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体は、イソシアネートを含む化合物と反応されて、イソシアネートで末端をキャッピングした低分子量ポリマーを生成し得る。ＴＰＵ分野において、そのような物質は通常プレ－ポリマーと呼ばれる。そのようなプレ－ポリマーは、通常約５００から約１０，０００の範囲の数平均分子量（Ｍｎ）を有する。

【００２７】

１つ以上のジイソシアネートのモル比は、一般的に、１つ以上の末端ヒドロキシル化中間体および１つ以上の鎖延長剤の全モル数の、１つの局面において約０．９５から約１．０５モル／モル、および別の局面において約０．９８から約１．０３モル／モルである。

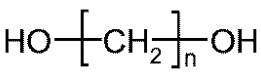
【００２８】

本発明の熱可塑性ポリウレタンを作製するために使用されるグリコール鎖延長剤は、飽和グリコール鎖延長剤および炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤（不飽和グリコール鎖延長剤）の組み合わせである。不飽和グリコール鎖延長剤は、典型的には、本発明のＴＰＵを合成するために使用される鎖延長剤の全量の、約２重量パーセントから約１００重量パーセントに相当する。もちろん、鎖延長剤の全量は、ＴＰＵを作製するために使用される飽和グリコールおよび不飽和グリコールの全量の合計である。従って、このシナリオにおいて、不飽和グリコール鎖延長剤は、ポリマーを合成するために利用される全鎖延長剤の、約２重量パーセントから約１００重量パーセントに相当し、そして飽和グリコール鎖延長剤は、約０重量パーセントから約９８重量パーセントに相当する。不飽和グリコール鎖延長剤は、より典型的には、ＴＰＵを合成するために利用される鎖延長剤の全量の約５重量パーセントから約５０重量パーセントに相当する。不飽和グリコール鎖延長剤は、最も典型的には、ＴＰＵを合成するために利用される鎖延長剤の全量の約８重量パーセントから約５０重量パーセントに相当する。不飽和グリコールは、通常ＴＰＵの全重量（末端ヒドロキシル化中間体、ポリイソシアネート、飽和グリコール鎖延長剤、および不飽和グリコール鎖延長剤の全重量）の約０．５重量パーセントから約２０重量パーセントに相当する。不飽和グリコールは、より典型的には、ＴＰＵの全重量の約１重量パーセントから約１０重量パーセントに相当する。別の局面において、その不飽和グリコールは、ＴＰＵの全重量の約１．５重量パーセントから約５重量パーセントに相当する。

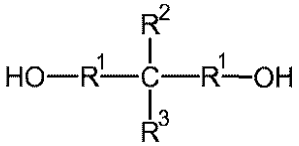
【００２９】

本発明のＴＰＵを合成するために使用され得る飽和鎖延長剤は、アルカンジオール（直鎖状および分枝状）、脂環式ジオール、アルキルアリールジオール等のような、２から約２０個の炭素原子を有する有機ジオールまたはグリコールを含む。全部で約２から約１２個の炭素原子を有するアルカンジオールが、多くの場合利用される。使用され得るアルカンジオールのいくつかの代表的な例は、エタンジオール、プロパングリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，３－ブタンジオール（１，３－ＢＤＯ）、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、および１，４－ブタンジオールを含む。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ような、ジアルキレンエーテルグリコールも、鎖延長剤として使用され得る。適当な脂環式ジオールの例は、１，２－シクロペンタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール（ＣＨＤＭ）等を含む。適当なアルキルアリールジオールの例は、ヒドロキノンビス（β－ヒドロキシエチル）エーテル（ＨＱＥＥ）、１，４－ベンゼンジメタノール、ビスエトキシビフェノール、ビスフェノールＡエトキシレート、ビスフェノールＦエトキシレート等を含む。さらに他の適当な鎖延長剤は、１，３－ビス（２－ヒドロキシエチル）ベンゼン、および１，２－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼンである。上記で述べた鎖延長剤の混合物も利用され得る。

【００３０】
生じたポリマーが望ましい熱可塑性性質および他の望ましい化学的および物理的特徴を保持するという条件で、２つより多い官能基を有する飽和鎖延長剤も使用され得る。そのような多官能性鎖延長剤の例は、トリメチロールプロパン、グリセリン、およびペンタエリスリトール（ｐｅｎｔｒａｅｒｙｔｈｒｉｔｏｌ）を含む。通常、多官能性鎖延長剤を、二官能性鎖延長剤と組み合わせて使用されて、限られた量の鎖の分枝を導入する。よって、多官能性鎖延長剤のレベルは、典型的には、熱可塑性ポリウレタンを作製するために使用される鎖延長剤の全量の１０モルパーセントを超えない。多官能性飽和鎖延長剤のレベルを、ＴＰＵを作製するために使用される鎖延長剤の全量に基づいて、０．５モルパーセントから５モルパーセントの範囲内に制限することがより典型的である。多くの場合において、ＴＰＵは２より多い官能基を有する鎖延長剤を欠く。いずれの場合においても、飽和二官能性鎖延長剤は、典型的にはＴＰＵを合成するために使用される飽和鎖延長剤の全量の少なくとも約９０モルパーセントに相当する。
【００３１】
本発明のＴＰＵを作製するのに使用するために利用され得る飽和直鎖状鎖延長剤は、以下の構造式によって表され得る：
【００３２】
【化１】



ここでｎは２から２０の整数を表し、そしてここでｎは典型的には２から１２の整数を表す。よって、その直鎖状鎖延長剤は、典型的にはエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、および１，１２－ドデカンジオールから成る群から選択される。しかし、本発明の実施における鎖延長剤として、ジオールの様々な混合物が利用され得ることが認識されるべきである。
【００３３】
本発明のＴＰＵを作製するために使用される不飽和グリコール鎖延長剤は、典型的には以下の構造式である：
【００３４】
【化２】

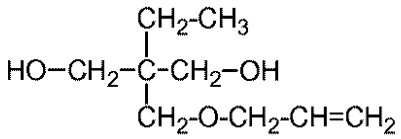


ここでＲ^{1}基は、同じまたは異なり得、そして１から約５個の炭素原子を含むアルキレン基を表し、Ｒ^{2}は水素原子または１から約５個の炭素原子を含むアルキル基を表し、そしてＲ^{3}は、２から約１０個の炭素原子を含む不飽和ヒドロカルビル基を表す。Ｒ^{1}は、典型的には本発明の１つの局面において１から７個の炭素原子を含む、そして別の局面において１から３個の炭素原子を含む、二価のアルキレン基を表す。さらに別の局面において、Ｒ^{1}は式：－（ＣＨ$_{2}$）$_{n}$－によって表され得る。多くの場合において、Ｒ^{1}はメチレン基であり得る。Ｒ^{2}は、典型的には、メチル、エチル、イソプロピル基、またはｎ－プロピル基を表す。Ｒ^{3}は、典型的には、構造式：－（ＣＨ$_{2}$）$_{n}$－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－ＣＨ＝ＣＨ$_{2}$のモノアリルエーテル基のような、モノアリルエーテル基であり、ここで上記の式のｎ’は、１つの局面において１から約７まで、および別の局面において１から３までの整数を表す。ｎ’が１から３までの整数を表すことが典型的である。
【００３５】

１つの局面において、本発明の実施において利用するための不飽和グリコール鎖延長剤は、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルである。トリメチロールプロパンモノアリルエーテルは、以下の構造式を有し：

【００３６】

【化３】



そして様々な供給源から市販されている。

【００３７】

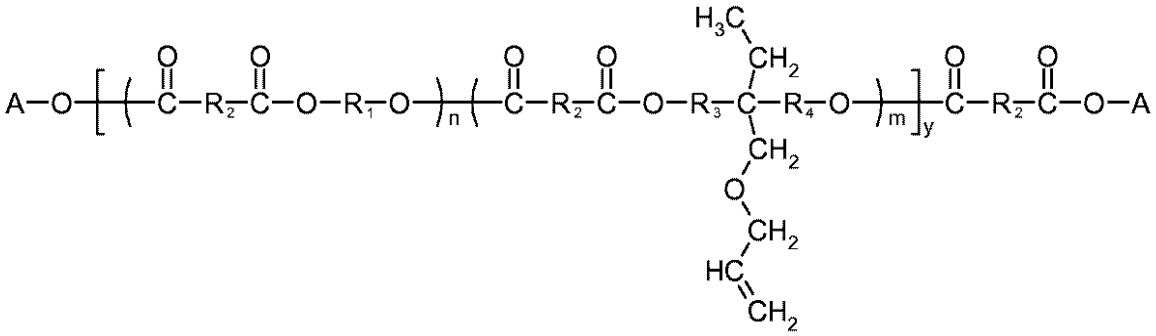
炭素－炭素二重結合を含む末端ヒドロキシル化中間体が利用されて、二重結合をＴＰＵに導入する本発明の実施態様において、ＴＰＵの合成においてそれは飽和末端ヒドロキシル化中間体と組み合わせて利用される。言い換えると、ＴＰＵを作製するために使用される末端ヒドロキシル化中間体は、飽和および不飽和末端ヒドロキシル化中間体の混合物である。不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、通常全末端ヒドロキシル化中間体の１から１００重量パーセントを構成し、飽和末端ヒドロキシル化中間体は、全末端ヒドロキシル化中間体の０重量パーセントから９９重量パーセントに相当する。ほとんどの場合において、不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、全末端ヒドロキシル化中間体の２０から４０重量パーセントを構成し、飽和末端ヒドロキシル化中間体は、全末端ヒドロキシル化中間体の６０重量パーセントから８０重量パーセントに相当する。１つの局面において、その不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、全末端ヒドロキシル化中間体の５から３０重量パーセントを構成し、飽和末端ヒドロキシル化中間体は、全末端ヒドロキシル化中間体の７０重量パーセントから９５重量パーセントに相当する。

【００３８】

本発明の１つの局面において、そのようなＴＰＵを作製するために利用される不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、典型的には以下の構造式を有し：

【００３９】

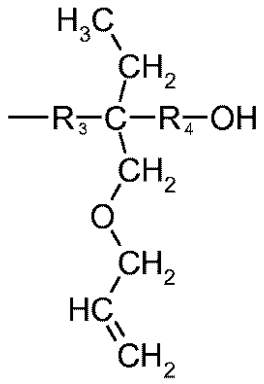
【化４】



ここでＡは独立に－Ｒ１ＯＨおよび以下のように表される構造から選択される部分を表す：

【００４０】

【化５】



ここでＲ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$およびＲ$_4$は、同じまたは異なり得、そして１から約１０個の炭素原子を含む、二価の直鎖状および分枝状アルキレン部分を表し得る。１つの局面において、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$およびＲ$_4$は独立に、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、およびヘキシレン部分から選択される。別の局面において、Ｒ$_1$およびＲ$_2$は、４個の炭素原子を含み得（例えばブチレン）、Ｒ$_3$およびＲ$_4$は１個の炭素原子を含む（例えばメチレン）。さらに別の局面において、Ｒ$_1$は、－Ｒ$_5$－Ｏ－Ｒ$_5$－によって表される二価のエーテル基であり、ここでＲ$_5$は独立に１から５個の炭素原子を含む二価のアルキレン部分から選択され、そしてＲ$_2$、Ｒ$_3$およびＲ$_4$は上記で定義されたとおりである。本発明の１つの局面において、ｎ：ｍの比は、約０から約３５、別の局面において約１から約３０、さらに別の局面において約５から約２５、およびさらなる局面において約１０から約２０の範囲である；そしてｙは約１から約２０までの範囲の整数である。

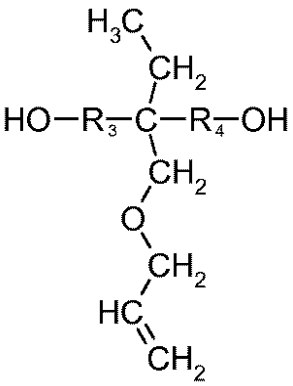
【００４１】

本発明の別の局面において、その不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、以下の成分の反応生成物である：

ａ）以下の式によって表される化合物から選択される、約１．５モル％から約５５モル％の不飽和鎖延長剤：

【００４２】

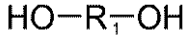
【化６】



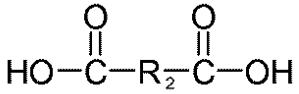
ｂ）以下の式によって表される化合物から選択される、約０モル％から約５０モル％のジオール：

【００４３】

【化７】



および
ｃ）以下の式によって表される、約４５から約４９モル％の二酸：
【００４４】
【化８】



ここでＲ１、Ｒ２、Ｒ３およびＲ４は、以前に定義したとおりである。その不飽和末端ヒドロキシル化中間体を構成する各成分の全量は、１００モル％を超えないことが、当業者によって認識される。
【００４５】
適当な不飽和鎖延長剤は、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル（ＴＭＰＭＥ）である。
【００４６】
適当なジオールは、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオールおよびその混合物を含むがこれに限らない。
【００４７】
単独で、または混合物で使用し得る、適当なジカルボン酸は、一般的に、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、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等を含むがこれに限らない。フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物等のような、上記のジカルボン酸の無水物も、以前に議論したようなエステル交換反応によって、その中間体を合成するために使用され得る。
【００４８】
１つの局面において、その不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、不飽和鎖延長剤、ジオール、および二酸を、撹拌しながら反応器に入れ、反応中間体を約１２０℃から約２００℃の間で、大気圧で約３から８時間加熱し、そして生成されたあらゆる水を除去することによって生成され得る。テトラ－（２－エチルヘキシル）チタン酸のようなエステル交換反応触媒を加え、そして必要に応じて反応中間体に減圧（０－１５ｍｍＨｇ）をかけて反応を触媒する。その反応中間体は約１８０℃から約２１０℃の間に加熱され、そして約０．５未満の酸価が得られるまで、生成された水を持続的に除去される。
【００４９】
炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤（不飽和グリコール鎖延長剤）および／または炭素－炭素二重結合を含む不飽和末端ヒドロキシル化中間体もまた、非常に剛性なＴＰＵを作製するために使用され得、多くの場合エンジニアリングレジンと呼ばれる。非常に剛性なＴＰＵは、ポリイソシアネートをグリコール鎖延長剤、および必要に応じて１５重量パーセントまでのポリオール（末端ヒドロキシル化中間体）と反応させることによって作製される。１つの局面において、その非常に剛性なＴＰＵは、５重量パーセント未満のポリオールを含み、そして別の局面において、その非常に剛性なＴＰＵポリマーにはポリオールが存在しない。その非常に剛性なＴＰＵポリマーは、１つの局面において６０ショアＤより高い、別の局面において８０ショアＤより高い、そしてさらなる局面において約８５ショアＤのデュロメーター硬さを有する。使用されるグリコール鎖延長剤、末端ヒドロキシル化中間体、およびポリイソシアネートは、上記で記載したものと同じである。非常に剛性なＴＰＵポリマーは、１つの局面において主に硬質ブロックセグメントから構成され、そして別の局面において、もし末端ヒドロキシル化中間体が使用されていないなら、全て硬質ブロックである。炭素－炭素二重結合を含まない、そして従って架橋して

いない、これらのタイプのＴＰＵポリマーは、Ｌｕｂｒｉｚｏｌ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．から、Ｉｓｏｐｌａｓｔ（登録商標）およびＨＳ－８５ブランドの名前で、市販されている。

【００５０】

飽和グリコール鎖延長剤の一部を、炭素－炭素二重結合を含むグリコール鎖延長剤で置き換えること、および／または飽和末端ヒドロキシル化中間体（もし使用されているなら）の一部を不飽和末端ヒドロキシル化中間体で置き換えることによって、その剛性なＴＰＵは、電子ビーム照射への曝露によって架橋され得るようになる。架橋された剛性なＴＰＵは、減少されたゆがみ、減少されたクリープ、および増強された耐薬品性のような、増強された性質を有する。そのような剛性な生成物は、医学的適用および工業的適用のような、多くの適用において有用である。歯科固定装置成形物は、その剛性なＴＰＵ適用の使用の例である。

【００５１】

本発明のＴＰＵポリマーを生成するプロセスは、従来のＴＰＵ製造装置を利用し得る。その末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体、ジイソシアネート、飽和鎖延長剤および不飽和鎖延長剤を、一般的に一緒に加え、そして標準的なポリウレタン合成方法によって反応させる。典型的には、本発明のＴＰＵ形成成分を、Ｂａｎｂｕｒｙミキサーとして知られるインターナルミキサーのような、適当なミキサー内で、または押し出し機内で溶融重合させる。１つのプロセスにおいて、その末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体は、グリコール鎖延長剤と混合され、そして混合物として押し出し機に加えられる。ジイソシアネートが別に押し出し機に加えられる。ジイソシアネートの適当な加工または重合開始温度は、１つの局面において約１００℃から約２００℃、および別の局面において約１００℃から約１５０℃である。末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体および鎖延長剤の混合物の適当な加工または重合開始温度は、１つの局面において約１００℃から約２２０℃、およびさらなる局面において約１５０℃から２００℃である。様々な成分が反応し、そして本発明のＴＰＵポリマーを形成し得るために適当な混合時間は、一般的に１つの局面において約２から約１０分間、および別の局面において約３から約５分間である。

【００５２】

本発明のＴＰＵを生成するための加工は、ワンショット重合加工と呼ばれる加工である。一般的に系中において起こるワンショット重合プロセスにおいて、３つの成分、すなわち１つ以上の末端ヒドロキシル化ポリエーテル中間体、グリコール、およびジイソシアネートの間で同時に反応が起こる。その反応は一般的に約９０℃から約１２０℃の温度で開始される。その反応は発熱性であるので、その反応温度は一般的に約２２０℃から２５０℃に上昇する。鎖延長剤としてエチレングリコールが使用される場合、望ましくないレベルの泡形成を防止するために、この発熱性反応の温度を、最高２３５℃までに制限することが重要である。そのＴＰＵポリマーは、反応押し出し機から出て、そしてペレット化される。反応を持続させ、そしてＴＰＵペレットを乾燥させるために、ＴＰＵのペレットは、通常加熱容器内で保存される。

【００５３】

カルボン酸第一スズおよび他のカルボン酸金属塩および三級アミンのような触媒を利用することが多くの場合望ましい。カルボン酸金属塩触媒の例は、第一スズオクトアート、ジブチルスズジラウレート、プロピオン酸フェニル水銀、オクタン酸鉛、鉄アセチルアセトネート、マグネシウムアセチルアセトネート等を含む。三級アミノ触媒の例は、トリエチレンアミン等を含む。１つ以上の触媒の量は少なく、一般的に、形成される最終ＴＰＵポリマーの重量部によって、約５０から約１００重量ｐｐｍである。

【００５４】

本発明のＴＰＵポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、架橋される前、１つの局面において約９０，０００から約６００，０００ダルトン、別の局面において約１００，０００から約３００，０００ダルトン、およびさらなる局面において約１２０，０００から約２５０，０００ダルトンの範囲である。ＴＰＵポリマーのＭｗは、ポリスチレン標準に対す

るゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定される。

【００５５】

より高い分子量のＴＰＵポリマーが望ましい場合、架橋を誘導するために、２．０より多い平均官能基を有する、少量の架橋剤を使用することによってそれが達成され得る。使用される架橋剤の量は、１つの局面において鎖延長剤の全モル数の２モルパーセント未満、および別の局面において１モルパーセント未満である。ＴＰＵポリマーにおいて分子量を増加させる１つの方法は、鎖延長剤の１モルパーセント未満を、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）で置き換えることである。

【００５６】

２．０より多い平均官能基を有する架橋剤を、末端ヒドロキシル化中間体、イソシアネート化合物、および鎖延長剤と共に、ＴＰＵポリマーを製造するための反応混合物中に加えることによって架橋が達成される。ＴＰＵポリマーを作製するための反応混合物中で使用される架橋剤の量は、望ましい分子量および使用される特定の架橋剤の有効性に依存する。通常、ＴＰＵポリマーを作製するために使用される鎖延長剤の全モル数に基づいて、１つの局面において２．０モルパーセント未満、および別の局面において１．０モルパーセント未満が使用される。鎖延長剤の全モル数に基づいて、２．０モルパーセントより多い架橋剤のレベルは、溶融加工することが困難である。従って、使用される架橋剤のレベルは、鎖延長剤の全モル数に基づいて、約０．０５モルパーセントから約２．０モルパーセントである。

【００５７】

その架橋剤は、２．０より多い平均官能基を有し、そしてＴＰＵポリマーを架橋させる能力を有する、あらゆるモノマー物質またはオリゴマー物質であり得る。そのような物質は、熱硬化性ポリウレタンの分野で周知である。１つの局面において、架橋剤は、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）およびペンタエリスリトールを含む。トリメチロールプロパンは、特に望ましい架橋剤であることが見出された。

【００５８】

本発明のＴＰＵポリマーは、可塑剤、充填剤、増量剤、色素、潤滑剤、ＵＶ吸収剤、難燃剤等のような、様々な従来の添加物または配合剤と混合され得る。使用され得る充填剤は、タルク、シリケート、粘土、炭酸カルシウム等を含む。従来の添加物のレベルは、ＴＰＵの配合の分野の当業者に周知であるように、最終的な性質および望ましい最終用途の適用のコストに依存する。その添加物は、ＴＰＵを形成する反応の間に加えられ得るが、通常２番目の配合工程において加えられる。

【００５９】

本発明のＴＰＵは、改善されたレベルの耐熱性、耐薬品性、および耐溶媒性を有する、広く様々な消費および工業製品の製造において使用され得る。これは、ＴＰＵを望ましい構造へ溶融加工し、そして次いでそれを電子ビーム照射に曝露して、その設計の熱硬化性物質へと架橋させることによって達成される。ＴＰＵを望ましい未硬化構造へ加工するために、実質的にあらゆる溶融加工方法が使用され得る。ＴＰＵは、押出成形、射出成形、圧縮成形、キャスティング、メルトスピニング、インフレーション成形、熱成形、吹込み成形等によって、溶融加工され得る。例えば、そのＴＰＵは、実質的にあらゆる直径のチューブまたはホースに押出成形され得る。それはまた、シールまたはガスケットの形に成形され得る。望ましい形に成形された後、その未硬化のＴＰＵは次いで電子ビーム照射に曝露されて、それは耐久硬化構造へ架橋される。

【００６０】

本発明のＴＰＵは、高い温度および有機溶媒にさらされる電線をコーティングするために、有利に使用され得る。本発明のＴＰＵを、管型クロスヘッドダイを利用して、コーティングする裸の金属ワイヤーに適用することによって、これが行われ得る。その金属は、典型的にはアルミニウムまたは銅である。適用するＴＰＵおよび裸のワイヤーの間の接着を改善するために、その裸のワイヤーを、一般的には管型クロスヘッドダイへ入れる前に予熱する。

【００６１】
ダイから押し出される熱可塑性組成物のチューブを、管型クロスヘッドダイから出るときに裸のワイヤーへ均一に縮めるために、一般的に管型クロスヘッドダイのダイキャビティを減圧する。新規に形成された、押出成形された熱可塑性組成物のチューブを、金属ワイヤーと適切に接触させることを促進するために、ダイキャビティに適用する必要がある減圧または部分的な減圧の量は、裸の金属ワイヤーが管型クロスヘッドダイを出る速度、適用するコーティングの厚さ、金属ワイヤーの直径、および管型クロスヘッドダイの寸法のような、多くの因子によって決定される。当業者は、その特定の加工において最適に必要な減圧の量を確認し得る。

【００６２】
本発明の加工を利用することによって、裸の金属ワイヤーが、比較的速い速度でコーティングされ得る。経済的な理由のために、比較的速い速度でワイヤーをコーティングすることが、一般的に望ましい。一般的に、ワイヤーは、１分あたり約２０メートルから１分あたり約５００メートルの速度で処理される。通常、コーティングされるワイヤーは、管型クロスヘッドダイを、１分あたり約１００メートルから１分あたり約４００メートルの速度で通過する。ワイヤーが最適にコーティングされ得る正確な速度を、標準的なエンジニアリング方式を用いて、当業者が決定し得、そして使用される装置の性質および設計、コーティングされるワイヤーの太さおよび型、および適用されるコーティングの厚さに依存する。管型クロスヘッドダイから押し出されるＴＰＵのチューブは、その裸の金属ワイヤーが管型クロスヘッドダイから出てくる速度未満のスピードで押し出されることに注意するべきである。

【００６３】
ワイヤーをＴＰＵ組成物で、あらゆる望ましい厚さにコーティングするために、管型クロスヘッドダイは設計され得る。通常、マグネットワイヤーに製造されるワイヤーは、約１０ミクロンおよび約１００ミクロンの間の厚さにコーティングされる。通常、約１ミリメートルの直径を有する標準的なマグネットワイヤーが、１５ミクロンから３５ミクロンの範囲の厚さにコーティングされる。強化絶縁を有するマグネットワイヤーは一般的に、３０ミクロンから５０ミクロンの厚さのコーティングを有する。一般的な法則として、マグネットワイヤーのコーティングの厚さは、そのマグネットワイヤーの裸の金属フィラメントの直径の約５％未満である。

【００６４】
金属ワイヤーを、本発明のＴＰＵでコーティングして、コーティングされた電線を作製するために使用され得る装置を、図１で図解する。その装置１０は一般的に、フィラメント繰り出し装置１１、フィラメント予熱機１２、および管型クロスヘッドダイ１４を備えた押し出し機１３、急冷槽１５、電子ビーム源１９、およびフィラメント巻き取り装置１６から成る。図１に示すように、裸のワイヤーフィラメント１７およびコーティングされたワイヤー１８は、ポイント１９および２０で中断されている。裸のワイヤーフィラメントの中断１９’において、この装置は、マグネットワイヤーを製造するために使用する場合、従来の伸線装置が組み込まれ得る。従って、裸のワイヤーフィラメントをコーティングする前に、太い裸のワイヤーフィラメント１７は、伸線装置を利用することによって望ましいサイズに細くされ得る。本発明のプロセスの特定の実施態様におけるフィラメント予熱機１２は、焼還器を含み得、それによって裸のワイヤーフィラメントを引っ張るまたはそれを伸ばすことの影響を排除し得る。装置１０が、コーティングワイヤー１８を製造するために使用される、他の特定の実施態様において、さらなるコーティング装置および硬化剤が、中断ポイント２０’に挿入され得、様々なコーティング材料の連続的なコーティングが、連続的な方式で以前にコーティングされたワイヤーに適用され得る。

【００６５】
フィラメント繰り出し装置１１は、糸巻き２１を含み、それに裸のワイヤーフィラメント１７が保存される。その糸巻き２１は、繰り出し装置１１の心棒２２に載せられ、矢印２０の方向に自由に回転するようにする。ブレーキ２３は糸巻き２１と操作可能に連携し

ており、それは裸の金属ワイヤーフィラメント１７が、フィラメント巻き取り装置１６によってそれから引っ張られるときに糸巻き２１の回転を抑制して、もつれを防止する。本発明のプロセスによって、裸のワイヤーフィラメントを巻く、引っ張る、または他の方法でサイズを小さくする、電線の商業的製造のために使用される装置において、裸のワイヤーフィラメントがそのような巻く、または引っ張る装置から供給される時に、残りの装置は裸のワイヤーフィラメント１７を連続的にシングルパスでコーティングするために使用され得るので、フィラメント繰り出し装置１１は完全に排除され得る可能性が高い。この例における糸巻き２１は、裸のワイヤーフィラメントを巻きおよび引っ張り操作からフィラメント予熱機１２まで輸送する、１つ以上のリールで置き換えられ得る。そのフィラメント繰り出し装置１１が排除され、そして巻および引っ張り装置でそれを置き換える場合において、巻きおよび引っ張り操作の間に裸のワイヤーフィラメントを操作する影響を排除するために、焼還器をポイント１９に含めることが重要である。そのような操作において、裸のワイヤーフィラメント１７が焼還器を出るときの温度に依存して、フィラメント予熱機１２の必要性を排除することが可能である。フィラメント予熱機１２は、管型クロスヘッドダイ１４によってコーティング材料（ＴＰＵ）を適用する前に、裸のワイヤーフィラメント１７の温度を上げるためのみに使用される。図１で図解した本発明の特定の実施態様において、裸のワイヤーフィラメントを予熱するために使用される装置は、フィラメント予熱機１２である。しかし、本発明のプロセスの他の実施態様において、裸のワイヤーフィラメントを予熱するために焼還器が使用され得る。フィラメント予熱機１２は、ホットローラーを通すことによって裸のワイヤーフィラメントを加熱するように設計され得る。別の実施態様において、そのフィラメント予熱機１２は、単に、管型クロスヘッドダイ１４に行く前に、裸のワイヤーフィラメントが通る電気抵抗コイル（好ましくは管状の電気抵抗コイル）を含むことによって、裸のワイヤーフィラメントを加熱するように設計され得る。

【００６６】

押し出し機１３は、通常、裸の金属ワイヤーフィラメントをコーティングするために使用されるＴＰＵ組成物を保存するための材料貯蔵器２４を備える。それはまた、一般的に、ＴＰＵ組成物を、材料貯蔵器２４から管型クロスヘッドダイ１４へ輸送するためのポンプ２５を備える。ポンプ２５は、通常ポンプモーター２６で動かされる。真空ライン２７を通して、ダイキャビティに減圧が適用され得る。もし望ましいなら、真空ポンプは、管型クロスヘッドダイ１４に直接連結され得る。

【００６７】

管型クロスヘッドダイ１４は、図２および図３においてより明らかに図解される。裸のワイヤーフィラメント１７が通るダイキャビティ２８が、管型クロスヘッドダイの長さ全体を通して伸びる。裸のワイヤーフィラメント１７をコーティングするために使用されるＴＰＵ組成物３０は、管型押し出しキャビティ２９へポンプで注入される。裸のワイヤーフィラメントは、ダイキャビティの入口開口部３１においてダイキャビティ２８に入り、そして出口開口部３２においてダイから出る。ＴＰＵ組成物３０は、管型出口開口部３３で、管型クロスヘッドダイを出る。ＴＰＵ組成物が、管型出口開口部３３から管型クロスヘッドダイを出た後、それは裸の金属ワイヤーに向かっておよびその周りに縮小して、それを均一にコーティングする。ＴＰＵ組成物のチューブが、管型クロスヘッドダイを出る裸の金属ワイヤーを囲むような方法で押し出され、そして真空ライン２７によってダイキャビティ２８に適用される減圧のために、それに向かって縮小する。ＴＰＵの押し出されたチューブのワイヤーフィラメント１７に対するこの縮小はまた、ＴＰＵ組成物の押し出された裸の金属ワイヤーへの接着によって引き起こされる。その裸の金属ワイヤーは、熱可塑性組成物が裸の金属ワイヤーを囲むチューブとしてダイを出る速度よりも速い速度でダイを出るという事実のために、熱可塑性組成物のチューブは、ワイヤーに適用される時に、伸長し、そして方向付けられる。

【００６８】

図１において図解した本発明の実施態様において、管型クロスヘッドダイ１４を出た、

熱いコーティングワイヤー１８を、急冷槽１５において急速に冷却する。そのような急冷槽は、その装置の必須の要素ではない。例えば、新規にコーティングされたワイヤー１８は、単に十分な時間空冷することによって、冷却され得る。しかし、通常高速が望ましいので、通常急冷槽が利用される。急冷槽は、通常水のような冷却液を利用する。急冷槽は、必要に応じて様々な調節装置または色素を望ましいように含み得る。

【００６９】

急冷する前またはその後に、コーティングされたワイヤーは、電子ビーム源１９によって提供される電子ビーム照射に曝露される。電子ビーム処理は、ＴＰＵコーティングを、適当な程度まで硬化するために必要な架橋の望ましいレベルを達成するために十分な強度および時間で提供される。

【００７０】

巻き取り装置１６は、多くの局面において、繰り出し装置１１と同様である。巻き取り装置１６は、リール２１を含み、そこにコーティングされたワイヤーが、輸送のために巻き取られる。リール２１は、従来の糸巻きであり、それでコーティングされたワイヤーが輸送される。糸巻き２１は、心棒２２の上に回転のために載せて、矢印３４の方向に動かされる。モーター３５を、糸巻き２１に操作可能に連結し、それが糸巻き２１を動かし、そしてそれによって裸のワイヤーフィラメント１７およびコーティングされたワイヤー１８を、繰り出し装置１１の糸巻きまたはリール２１から、最終的にフィラメント巻き取り装置１６まで引っ張る。

【００７１】

本発明のＴＰＵ組成物は、その難燃性、耐摩耗性、および良好な引っ張り強さのために、ワイヤーおよびケーブル構築物の適用において、外装ケーブル、工業用ロボット装置、非金属外装ケーブル、深井戸ポンプケーブル、および他の多導体組み立て品のような、電気伝導体の被覆として使用するために特に適当である。典型的なワイヤーおよびケーブル構築物は、少なくとも１つの、および典型的には複数の電気伝導体、通常２から８個の銅線のような伝導体を有する。各伝導体は、典型的には、薄層のポリマー絶縁化合物で、通常押出成形によってコーティングされ、このポリマー絶縁化合物はＴＰＵ、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、架橋ポリエチレン、フルオロカーボンポリマー等であり得る。複数の絶縁伝導体は、金属、ガラス繊維、または他の不燃性（ｎｏｎ－ｆｌａｍａｂｌｅ）テキスタイルで包まれ得る。その複数の伝導体は、次いで被覆材料（すなわち本発明のＴＰＵ組成物）中に入れられて、その電気伝導体を保護する。ほとんどのワイヤーおよびケーブル最終用途の適用において、もし火災が起こった場合に、この被覆材料は不燃性である必要がある。

【００７２】

ＴＰＵワイヤーおよびケーブルの適用において使用される難燃剤は、文献および当該分野において周知である。代表的な難燃剤は、メラミン、メラミンシアヌレートのようなメラミン誘導体、有機ホスフェート、有機ホスホネート、およびリン含有化合物のような、非ハロゲン難燃剤を含む。塩素化および臭素化化合物のような、ハロゲン化難燃剤も使用され得る。アルミニウム三水和物、酸化アンチモン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、炭酸カルシウム、粘土、およびタルクのような無機化合物も、難燃剤として使用され得る。多くの場合、１つより多くの難燃剤が使用され、そしてＴＰＵ調合物において、しばしば３つ以上の難燃剤が組み合わされる。

【００７３】

ワイヤーおよびケーブルの被覆として使用される場合、本発明のＴＰＵはワイヤーの束に押出成形され、そして続いて電子ビーム照射に曝露されることによって架橋されて、架橋した被覆が形成される。

【００７４】

本発明は、単に例示の目的のためであり、そして本発明の範囲または本発明が実施され得る方式を制限すると見なされない、以下の実施例によって例示される。他に明確に示されなければ、部およびパーセンテージは重量によって与えられる。

【００７５】
実施例１－６は、炭素－炭素二重結合を含む末端ヒドロキシル化中間体の合成を例示する。これらの実施例において、不飽和ポリエステルジオール中間体が合成される。
【実施例】
【００７６】
実施例１
オーバーヘッド機械式撹拌器、温度計、カラム冷却器、および受器を備えた三つ口ガラス反応器に、２３２．２３ｇ（１．５９モル）のアジピン酸（ＡＡ）、１６０．３８ｇ（１．７８モル）の１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）および８．０７ｇ（０．０４６モル）のトリメチロールプロパンモノアリルエーテル（ＴＭＰＭＥ）を加える。反応中間体を、大気圧で、１５０℃から１９０℃に加熱し（５－６時間）、そして生成された水を回収した。次いで１００ｐｐｍのエステル交換反応触媒テトラー（２－エチルヘキシル）チタン酸を加え、そして反応中間体を１９０℃から２００℃に加熱しながら、減圧（０－１５ｍｍＨｇ）を適用する。酸価が０．５未満になるまで、生成される水を除去した（３－５時間）。最終的なポリオールは、６２．２１のヒドロキシル価を有する（約１８０３．６ｇ／モルのＭｎ）。
【００７７】
実施例２
オーバーヘッド機械式撹拌器、温度計、カラム冷却器、および受器を備えた三つ口ガラス反応器に、２１２．６６ｇ（１．４６モル）のアジピン酸（ＡＡ）、１４１．９８ｇ（１．５８モル）の１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）および１６．６９ｇ（０．０９６モル）のトリメチロールプロパンモノアリルエーテル（ＴＭＰＭＥ）を加える。反応中間体を、大気圧で、１５０℃から１９０℃に加熱し（５－６時間）、そして生成された水を回収した。次いで１００ｐｐｍのエステル交換反応触媒テトラー（２－エチルヘキシル）チタン酸を加え、そして反応中間体を１９０℃から２００℃に加熱しながら、減圧（０－１５ｍｍＨｇ）を適用する。酸価が０．５未満になるまで、生成される水を除去した（３－５時間）。最終的なポリオールは、４７．５０のヒドロキシル価を有する（約２３６１．９ｇ／モルのＭｎ）。
【００７８】
実施例３
オーバーヘッド機械式撹拌器、温度計、カラム冷却器、および受器を備えた三つ口ガラス反応器に、２４０．１８ｇ（１．６５モル）のアジピン酸（ＡＡ）、１４９．３４ｇ（１．６６モル）の１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）および３８．９３ｇ（０．２２モル）のトリメチロールプロパンモノアリルエーテル（ＴＭＰＭＥ）を加える。反応中間体を、大気圧で、１５０℃から１９０℃に加熱し（５－６時間）、そして生成された水を回収した。次いで１００ｐｐｍのエステル交換反応触媒テトラー（２－エチルヘキシル）チタン酸を加え、そして反応中間体を１９０℃から２００℃に加熱しながら、減圧（０－１５ｍｍＨｇ）を適用する。酸価が０．５未満になるまで、生成される水を除去した（３－５時間）。最終的なポリオールは、８３．４５のヒドロキシル価を有する（約１３４４．５８ｇ／モルのＭｎ）。
【００７９】
実施例４
オーバーヘッド機械式撹拌器、温度計、カラム冷却器、および受器を備えた三つ口ガラス反応器に、２２０．８９ｇ（１．５１モル）のアジピン酸（ＡＡ）、１１６．０８ｇ（１．２９モル）の１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）および８１．０７ｇ（０．４７モル）のトリメチロールプロパンモノアリルエーテル（ＴＭＰＭＥ）を加える。反応中間体を、大気圧で、１５０℃から１９０℃に加熱し（５－６時間）、そして生成された水を回収した。次いで１００ｐｐｍのエステル交換反応触媒テトラー（２－エチルヘキシル）チタン酸を加え、そして反応中間体を１９０℃から２００℃に加熱しながら、減圧（０－１５ｍｍＨｇ）を適用する。酸価が０．５未満になるまで、生成される水を除去した（３－５

時間）。最終的なポリオールは、６８．１２のヒドロキシル価を有する（約１６４７．１ｇ／モルのＭｎ）。

【００８０】

実施例５

オーバーヘッド機械式撹拌器、温度計、カラム冷却器、および受器を備えた三つ口ガラス反応器に、２０４．１４ｇ（１．４０モル）のアジピン酸（ＡＡ）、および２９５．８６ｇ（１．７０モル）のトリメチロールプロパンモノアリルエーテル（ＴＭＰＭＥ）を加える。反応中間体を、大気圧で、１５０℃から１９０℃に加熱し（５－６時間）、そして生成された水を回収した。次いで１００ｐｐｍのエステル交換反応触媒テトラ－（２－エチルヘキシル）チタン酸を加え、そして反応中間体を１９０℃から２００℃に加熱しながら、減圧（０－１５ｍｍＨｇ）を適用する。生成される水を除去し、酸価をフォローすることによって反応をモニターした（７時間）。最終的なポリオールは、４．９８の酸価および６７．４２のヒドロキシル価を有する（約１６６４．２ｇ／モルのＭｎ）。酸価を０．５未満の範囲に下げるためのさらなる反応は、ゲル化を引き起こした。

【００８１】

実施例６

オーバーヘッド機械式撹拌器、温度計、カラム冷却器、および受器を備えた三つ口ガラス反応器に、４１７．３２ｇ（２．８６モル）のアジピン酸（ＡＡ）、３２５．０４ｇ（３．０６３モル）のジエチレングリコール（ＤＥＧ）および３８．４７ｇ（０．２２モル）のトリメチロールプロパンモノアリルエーテル（ＴＭＰＭＥ）を加える。反応中間体を、大気圧で、１５０℃から１９０℃に加熱し（５－６時間）、そして生成された水を回収した。次いで１００ｐｐｍのエステル交換反応触媒テトラ－（２－エチルヘキシル）チタン酸を加え、そして反応中間体を１９０℃から２００℃に加熱しながら、減圧（０－１５ｍｍＨｇ）を適用する。酸価が０．５未満になるまで、生成される水を除去した（３－５時間）。最終的なポリオールは、６８．００のヒドロキシル価を有する（約１６５０．０ｇ／モルのＭｎ）。

【００８２】

実施例７－１４

実施例７－１４は、鎖延長剤（硬質セグメント）にのみ不飽和が存在する、合成された架橋可能なＴＰＵを例示する。これらの実施例において、下記の表１で述べる成分から合成されるＴＰＵを生成するために、典型的な高温溶融重合を使用する。ポリオールグリコール（複数可）を１２０℃で溶融し、そして鎖延長剤（複数可）と混合する。その混合物を、溶解した４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）と混合し、そして１９０℃の初期温度で反応させる。ＴＰＵの重合は、３から４分で完了する。圧縮成形板を、ＴＰＵから成形し、そして１－２グラムの重さのより小さな断片に切断し、そしてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）中でソックスレー抽出、およびＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）中で溶媒溶解を行って、そのＴＰＵが、これらの溶媒に可溶性かどうかを決定する。

【００８３】

ＴＨＦソックスレー抽出手順において、そのＴＰＵサンプルを溶媒に沈め、そして還流で６時間抽出を行った。抽出後、サンプルをまず水に入れて残留溶媒を除去し、そして次いで全ての溶媒が除去されたことを示す一定の重量が得られるまで１０５℃の対流式オーブンに入れる。もしサンプルが溶解した、または６０％未満の架橋密度（ＣＤ）値を有するなら、ＴＨＦ溶解性は可溶性と評価され、架橋が存在しない、または不十分であることを示す。もしＣＤ値が６０％より大きいなら、そのサンプルは不溶性であると評価され、架橋の存在を示す。ＣＤ値を、以下の式を使用して計算する：

$$CD = 100 \times (1 - [(W_i - W_f) / W_i])$$

ここでW_iおよびW_fは、それぞれ、ソックスレー抽出前および後の、サンプルの最初のおよび最終的な乾燥重量である。サンプルは照射されていないので、架橋は無く、耐溶媒性を生じない。その結果を表１に示す。

【００８４】

ＮＭＰにおける溶解性を決定するために、ＴＰＵの１－２グラムのサンプルをＮＭＰに７日間沈める。７日後、もしサンプルが完全に溶解したら、可溶性であると評価される。もしサンプルが溶解しなければ、サンプルを溶液から除去し、そして水に入れて過剰な溶媒を除去し、そして次いで１４０℃の対流式オーブンに４時間入れて、あらゆる残留溶媒を除去する。脆い性質を示すことが観察されたサンプルを、不溶性であると評価する。

【００８５】

【表１】

表１

成分（g）	実施例番号							
	7	8	9	10	11	12	13	14
MDI [1]	68.49	68.49	73.60	62.42	76.84	69.94	169.09	78.03
PTMEG 1000 [2]	116.90	115.00						
PTMAG [3]			109.22					
P(TMA/HMA)G [4]				219.20				
ポリ（カプロラクトン）[5]					96.11			123.05
PCARB [6]						108.72		
１，４－ブタンジオール	13.64	12.58	13.06	12.90	20.67	18.16		
１，６－ヘキサンジオール							77.40	
HQEE [7]								43.36
TMPME [8]	0.96	3.92	4.12	3.23	5.17	4.10	3.55	5.47
THFへの溶解性 [9]	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性
NMPへの溶解性 [10]	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性

[1]ＭＤＩ　４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（分子量２５０．４ｇ／モル）

[2]ＰＴＭＥＧ　１０００　ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（分子量１０００ｇ／モル）

[3]ＰＴＭＡＧ　ポリ（テトラメチレンアジピン酸）グリコール（分子量８７０ｇ／モル）

[4]Ｐ（ＴＭＡ／ＨＭＡ）Ｇ　ポリ（テトラメチレン－コ－ヘキサメチレンアジピン酸）グリコール（分子量２５００ｇ／モル）

[5]ポリ（カプロラクトン）　ポリオール（分子量２０００ｇ／モル）

[6]ＰＣＡＲＢ　ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）グリコール（分子量２０００ｇ／モル）

[7]ＨＱＥＥ　ヒドロキノンビス（２－ヒドロキシエチル）エーテル（分子量１９８．２ｇ／モル）

[8]ＴＭＰＭＥ　トリメチロールプロパンモノアリルエーテル（分子量１７５ｇ／モル）

[9]ＴＨＦ　テトラヒドロフラン溶媒

[10]ＮＭＰ　Ｎ－メチルピロリドン溶媒

実施例１５－２０

実施例１５から２０は、末端ヒドロキシル化ポリエステルポリオール中間体（軟質セグメント）にのみ不飽和が存在する、合成された架橋可能なＴＰＵを例示する。これらの実施例において、下記の表２で述べる成分から合成されるＴＰＵを生成するために、典型的な高温溶融重合を使用する。ポリオールグリコール（複数可）を１２０℃で溶融し、そして鎖延長剤（複数可）と混合する。その混合物を、溶解した４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）と混合し、そして１９０℃の初期温度で反応させる。ＴＰＵの重合は、３から４分で完了する。圧縮成形板を、ＴＰＵから成形し、そして実施例７－１４で述べたような、ＴＨＦおよびＮＭＰへの溶解性試験のために、より小さな断片に切断する。その結果を、表２において述べる。

【００８６】

【表２】

表2

成分（g）	実施例番号					
	15	16	17	18	19	20
MDI [1]	55.60	55.62	73.07	62.42	69.04	76.84
PTMEG 1000 [2]			104.86			
実施例3のポリオール	133.30					
実施例4のポリオール		131.56	5.52	11.05	5.54	4.94
P(TMA/HMA)G [3]				209.98		
ポリ(カプロラクトン) [4]						93.87
PCARB [5]					105.44	
1，4－ブタンジオール	11.08	12.82	16.56	14.29	19.97	23.16
THFへの溶解性 [6]	ゲル	ゲル	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性
NMPへの溶解性 [7]	ゲル	ゲル	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性

[1] ＭＤＩ　４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（分子量２５０．４ｇ／モル）
[2] ＰＴＭＥＧ　１０００　ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（分子量１０００ｇ／モル）
[3] Ｐ（ＴＭＡ／ＨＭＡ）Ｇ　ポリ（テトラメチレン－コ－ヘキサメチレンアジピン酸）グリコール（分子量２５００ｇ／モル）
[4] ポリ（カプロラクトン）　ポリオール（分子量２０００ｇ／モル）
[5] ＰＣＡＲＢ　ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）グリコール（分子量２０００ｇ／モル）
[6] ＴＨＦ　テトラヒドロフラン溶媒
[7] ＮＭＰ　Ｎ－メチルピロリドン溶媒

実施例２１－３４

実施例２１から３４は、鎖延長剤（硬質セグメント）および末端ヒドロキシル化ポリエステルポリオール中間体（軟質セグメント）に不飽和が存在する、合成された架橋可能なＴＰＵを例示する。これらの実施例において、下記の表３および４で述べる成分から合成されるＴＰＵを生成するために、典型的な高温溶融重合を使用する。ポリオールグリコール（複数可）を１２０℃で溶融し、そして鎖延長剤（複数可）と混合する。その混合物を、溶解した４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）と混合し、そして１９０℃の初期温度で反応させる。ＴＰＵの重合は、３から４分で完了する。圧縮成形板を、ＴＰＵから成形し、そして実施例７－１４で述べたような、ＴＨＦおよびＮＭＰへの溶解性試験のために、より小さな断片に切断する。その結果を、表３および４において述べる。

【００８７】

【表３】

表3

成分（g）	実施例番号					
	21	22	23	24	25	26
MDI [1]	69.00	69.04	73.07	71.57	71.55	73.95
PTMEG 1000 [2]	108.61	111.05	102.86	86.26	75.09	
実施例2のポリオール	5.72					101.01
実施例3のポリオール		3.43				
実施例4のポリオール			5.42	21.56	32.18	
1，4－ブタンジオール	12.78	12.62	14.74	12.41	12.73	20.70
TMPME [3]	3.86	3.86	3.94	8.27	8.49	4.15
THFへの溶解性 [4]	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	ゲル
NMPへの溶解性 [5]	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	ゲル

[1] ＭＤＩ　４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（分子量２５０．４ｇ／モル）

[2] ＰＴＭＥＧ　１０００　ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（分子量１０００ｇ／モル）
[3] ＴＭＰＭＥ　トリメチロールプロパンモノアリルエーテル（分子量１７５ｇ／モル）
[4] ＴＨＦ　テトラヒドロフラン溶媒
[5] ＮＭＰ　Ｎ－メチルピロリドン溶媒
【００８８】
【表４】

表4

成分（g）	実施例番号							
	27	28	29	30	31	32	33	34
MDI [1]	68.94	68.91	55.54	41.62	76.84	42.95	43.02	69.79
実施例3のポリオール	17.31		132.01					
実施例4のポリオール		17.28		7.31	4.81	28.88	43.42	5.44
PTMAG [2]	98.10	97.90						
P(TMA/HMA)G [3]				138.98		115.54	101.32	
ポリ(カプロラクトン) [4]					91.36			
PCARB [5]								103.38
1，4－ブタンジオール	11.67	11.93	9.90	8.48	20.62	7.23	7.04	18.05
TMPME [6]	3.86	3.86	2.47	2.12	5.16	4.82	4.69	4.10
THFへの溶解性 [7]	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性
NMPへの溶解性 [8]	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性	可溶性

[1] ＭＤＩ　４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（分子量２５０．４ｇ／モル）
[2] ＰＴＭＡＧ　ポリ（テトラメチレンアジピン酸）グリコール（分子量８７０ｇ／モル）
[3] Ｐ（ＴＭＡ／ＨＭＡ）Ｇ　ポリ（テトラメチレン－コ－ヘキサメチレンアジピン酸）グリコール（分子量２５００ｇ／モル）
[4] ポリ（カプロラクトン）　ポリオール（分子量２０００ｇ／モル）
[5] ＰＣＡＲＢ　ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）グリコール（分子量２０００ｇ／モル）
[6] ＴＭＰＭＥ　トリメチロールプロパンモノアリルエーテル（分子量１７５ｇ／モル）
[7] ＴＨＦ　テトラヒドロフラン溶媒
[8] ＮＭＰ　Ｎ－メチルピロリドン溶媒

実施例３５－４６

多くの例において、ポリマーの耐溶媒性は、その架橋密度に関連する。一般的に、非架橋ポリマーは、溶媒の攻撃を受けやすい（例えば、特定の溶媒系において可溶性である、または部分的に可溶性である）。架橋ポリマーは、通常溶媒の攻撃に耐性がある。これらの実施例において、圧縮成形板を、実施例７から３４で合成された選択されたＴＰＵから成形し、そして続いて１０から６０ＭＲａｄ（ＭＲ）の線量の電子ビームを照射した。コントロールとして、架橋可能な不飽和部分を含まない、市販のＴＰＵを、同様に成形および照射した。照射された板を、１－２グラムのサンプルに切断し、そして実施例７から１４で述べたようなＴＨＦおよびＮＭＰ中における溶媒試験を行った。一般的に、ＣＤ値は、１０ＭＲを照射したサンプルで５５％から６６％の範囲、および２０ＭＲおよびより高い電子ビームの線量を照射したサンプルで８５％から９７％の範囲である。非照射サンプルおよび照射コントロールポリマーは全て、ＴＨＦおよびＮＭＰ中で可溶性であり、架橋が起こっていないことを示す。その結果を表５に示す。
【００８９】

【表５－１】

表5

実施例番号	ポリマー実施例番号	放射線量（MR）	THF溶解性	NMP溶解性
コントロール1	Estane（登録商標） 58315 TPU [1]	0	Y	Y
		10	Y	Y
		20	Y	Y
コントロール2	Estane（登録商標） 58271 TPU [2]	0	Y	Y
		10	Y	Y
		20	Y	Y
35	7	0	Y	Y
		10	Y	Y
		20	N	N
36	8	0	Y	Y
		10	N	N
		20	N	N
37	9	0	Y	Y
		10	N	N
		20	N	N
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
38	10	0	Y	Y
		10	N	N
		20	N	N
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
39	11	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
40	12	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
41	17	30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
42	19	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N

【００９０】

【表５－２】

実施例番号	ポリマー実施例番号	放射線量（MR）	THF溶解性	NMP溶解性
43	20	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
44	23	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
45	30	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
46	34	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N

[1]Ｅｓｔａｎｅ（登録商標）５８３１５　ＴＰＵ　ＭＤＩ、ポリエーテルポリオール、ブタンジオールから作製されたポリエーテルベースＴＰＵであり、そしてＬｕｂｒｉｚｏｌ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．から市販されている。

[2]Ｅｓｔａｎｅ（登録商標）５８２７１　ＴＰＵ　ＭＤＩ、ポリエステルポリオール、およびブタンジオールから作製されたポリエステルベースＴＰＵであり、そしてＬｕｂｒｉｚｏｌ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．から市販されている。

【００９１】

実施例４７－４８

これらの実施例において、圧縮成形板を、実施例７および８で合成したＴＰＵから成形し、そして続いて１０および２０ＭＲａｄ（ＭＲ）の線量の電子ビームを照射する。ＡＳＴＭ　Ｄ５２７９－０８に従って、動的機械分析（ＤＭＡ）を、照射されたＴＰＵに対して行う。コントロールとして、架橋可能な不飽和部分を含まない、市販のＴＰＵを同様に試験する。３℃／分の加熱速度および０．１％のひずみ、および１Ｈｚの振動数で、引っ張りモードの動的機械分析器を用いて、温度スイープ実行（ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　ｓｗｅｅｐ　ｒｕｎ）を行う。

【００９２】

それに加えて、クリープ回復測定を、ＡＳＴＭ　Ｄ２９９０で述べた方法を用いて、９０℃で、照射されたサンプルに対して行う。２５，０００Ｐａの一定の負荷をサンプルに適用し、そして６０秒後に除去して、サンプルを回復させる。負荷の除去後に回復しなかった変形を、クリープ％として報告する。ＤＭＡおよびクリープ回復分析のデータを、表６で報告する。

【００９３】

【表６】

表6

実施例番号	ポリマー実施例番号	放射線量（MR）	Tan δピーク（°C）	クロスオーバー温度（°C）	クリープ（%）
コントロール 1	Estane（登録商標）58315 TPU [1]	0	-24	168	55
47	7	0	-20	169	N/T
		10	-22	197	N/T
		20	-22	220	N/T
48	8	0	-18	162	40
		10	-18	225	6
		20	-18	なし	5

[1]Ｅｓｔａｎｅ（登録商標）５８３１５　ＴＰＵ　ＭＤＩ、ポリエーテルポリオール、ブタンジオールから作製されたポリエーテルベースＴＰＵであり、そしてＬｕｂｒｉｚｏｌ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．から市販されている。

【００９４】

実施例４９－５０

実施例１２および３４のＴＰＵから成形された、電子ビーム照射された圧縮成形板（６インチ×６インチ×３０ミル）を、２００℃の対流式オーブンに６時間入れる。６時間後、サンプルの外見および物理的状態を、目視検査によって決定する。架橋可能な不飽和部分を含まない、市販のＴＰＵを、同様に試験する。その結果を表７に示す。

【００９５】

【表７】

表7

実施例番号	ポリマー実施例番号	放射線量（MR）	外見
コントロール1	Estane（登録商標）58315 TPU [1]	0	溶解
49	12	0	溶解
		30	非常に軟らかい
		40	弾性固体
		60	弾性固体
50	34	0	溶解
		30	非常に軟らかい
		40	弾性固体
		60	弾性固体

[1]Ｅｓｔａｎｅ（登録商標）５８３１５　ＴＰＵ　ＭＤＩ、ポリエーテルポリオール、ブタンジオールから作製されたポリエーテルベースＴＰＵであり、そしてＬｕｂｒｉｚｏｌ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．から市販されている。

【００９６】

実施例５１－５２

実施例２３および３４において合成されたＴＰＵの、照射された試験片を、Ｆｕｅｌ Ｃに入れて、そして燃料中に１週間浸した後、重量の増加／喪失を測定することによって、膨張パーセント（ＡＳＴＭ　Ｄ４７１による）を測定する。架橋可能な不飽和部分を含まない、市販のＴＰＵを、同様に試験する。その結果を表８に示す。

【００９７】

【表８】

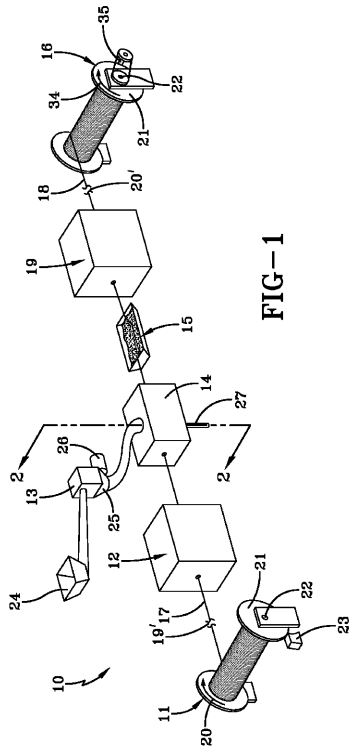
表8

実施例番号	ポリマー実施例番号	放射線量（MR）	Fuel C中での膨張%（1週間後）
コントロール1	Estane（登録商標）58887 TPU [1]	0	37
コントロール2	Estane（登録商標）58219 TPU [2]	0	30
51	23	10	29
		20	26
		30	21
		60	19
52	34	10	23
		20	22
		30	20
		60	20

[1] Ｅｓｔａｎｅ（登録商標）５８８８７　ＴＰＵ　ＭＤＩ、ポリエーテルポリオール、ブタンジオールから作製されたポリエーテルベースＴＰＵであり、そしてＬｕｂｒｉｚｏｌ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．から市販されている。

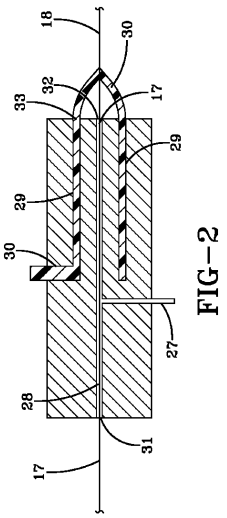
[2] Ｅｓｔａｎｅ（登録商標）５８２１９　ＴＰＵ　ＭＤＩ、ポリエーテルポリオール、ブタンジオールから作製されたポリエーテルベースＴＰＵであり、そしてＬｕｂｒｉｚｏｌ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．から市販されている。

【図１】



FIG−1

【図２】



FIG−2

【図３】

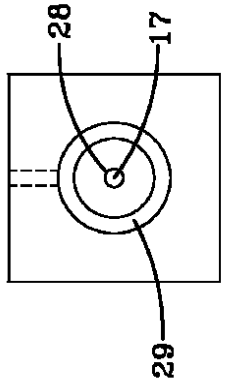


FIG-3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
H01B 7/295 (2006.01) H01B 7/34 B

(72)発明者 マカル, ユミット ジー.
アメリカ合衆国 オハイオ ４４２２４, ストウ, ウィンダム リッジ ドライブ ３９１６
(72)発明者 ブランドワイド, ルイス ジェイ.
アメリカ合衆国 オハイオ ４４０２３, チャグリン フォールズ, オールド メドウ ドライブ ８９８０
(72)発明者 ローバー, ジョージ エイチ.
アメリカ合衆国 オハイオ ４４０３５, エリリア, ノース アビー ロード ６１７

審査官 福井 悟

(56)参考文献 中国特許出願公開第１０１１７３０３３（CN, A）
特表平０５－５０１１２４（ＪＰ, A）
特開平０８－２４５７４４（ＪＰ, A）
特開平０９－１５７３４２（ＪＰ, A）
特表２００３－５０２４６０（ＪＰ, A）
特表２００５－５２２５５９（ＪＰ, A）
中国特許出願公開第１０１５１９４７９（CN, A）
特表２００１－５２５０１２（ＪＰ, A）
特開昭６１－１８１８１７（ＪＰ, A）
中国特許出願公開第１０１５１９４８０（CN, A）
特表２００９－５４００７６（ＪＰ, A）
特開昭５５－０１３７６３（ＪＰ, A）
特開２００８－１４４１３８（ＪＰ, A）
特開昭６２－０４５６１２（ＪＰ, A）
特開平１０－１９５１７１（ＪＰ, A）
特開２００６－２２１８８９（ＪＰ, A）
特表２０１１－５００９２６（ＪＰ, A）
特開平０４－２７２９８５（ＪＰ, A）
特開平０３－１３４０１２（ＪＰ, A）
特開２００５－００８８８８（ＪＰ, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ
Ｃ０８Ｆ
Ｈ０１Ｂ
Ｆ１６Ｌ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）