

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成26年3月6日(2014.3.6)

【公表番号】特表2013-518147(P2013-518147A)

【公表日】平成25年5月20日(2013.5.20)

【年通号数】公開・登録公報2013-025

【出願番号】特願2012-550132(P2012-550132)

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/65 (2006.01)

C 0 8 F 299/06 (2006.01)

H 0 1 B 7/02 (2006.01)

H 0 1 B 3/30 (2006.01)

H 0 1 B 13/14 (2006.01)

H 0 1 B 7/295 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 18/65 A

C 0 8 F 299/06

H 0 1 B 7/02 F

H 0 1 B 3/30 B

H 0 1 B 13/14 A

H 0 1 B 7/34 B

【手続補正書】

【提出日】平成26年1月15日(2014.1.15)

【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

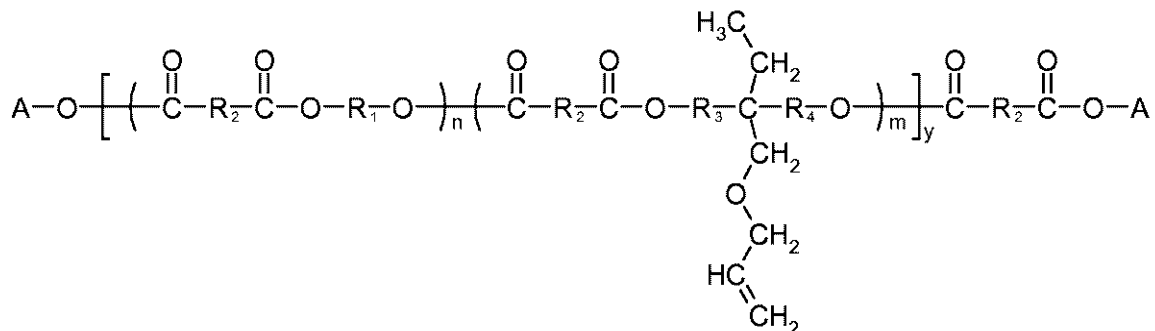
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 不飽和末端ヒドロキシル化合物、(2) 任意選択の飽和末端ヒドロキシル化合物、(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合物は、以下の構造式：

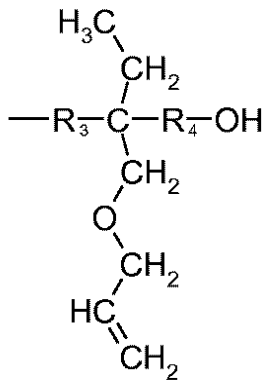
【化10】



の不飽和末端ヒドロキシル化合物であり、

ここでAは独立に - R<sub>1</sub>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 1 1】



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 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、 $\text{---R}_5\text{---O---R}_5\text{---}$  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、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合物、(2) 飽和末端ヒドロキシル化合物、(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】

$R^1$  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、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

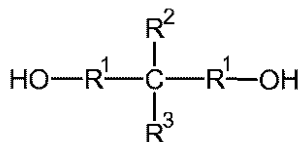
【請求項 4】

(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  $R^1$  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、 $R^2$  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  $R^3$  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  $R^3$  は、構造式： $\text{---(CH}_2\text{)}_{n'}\text{---O---CH}_2\text{---CH=CH}_2$  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】

前記末端ヒドロキシル化化合物が、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プロラクトン、およびその混合物から選択される、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 11】

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 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)、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 1 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 13】

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 1 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 14】

前記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 10 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 15】

成形物品を製造するプロセスであって、(a) 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の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；(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。

【請求項 16】

熱硬化性チューブを製造するプロセスであって、(a) 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の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；(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。

【請求項 17】

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) 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の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。

【請求項 18】

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、請求項1～14のいずれか一項に記載の架橋可能な熱可塑性ポリウレタン組成物を含む、ワイヤーおよびケーブル構築物。

【請求項 19】

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18に記載のワイヤーおよびケーブル構築物。

【請求項 20】

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18に記載のワイヤーおよびケーブル構築物。

【請求項 21】

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1～14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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

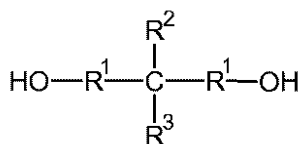
(項目 1)

(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<sup>1</sup>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 1 2 に記載の熱可塑性ポリウレタン。

(項目 1 7)

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 1 8)

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 1 9)

前記照射は、電子ビーム照射である、項目 1 8 に記載のプロセス。

(項目 2 0)

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 2 1)

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、ダイキャピティを減圧して、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。

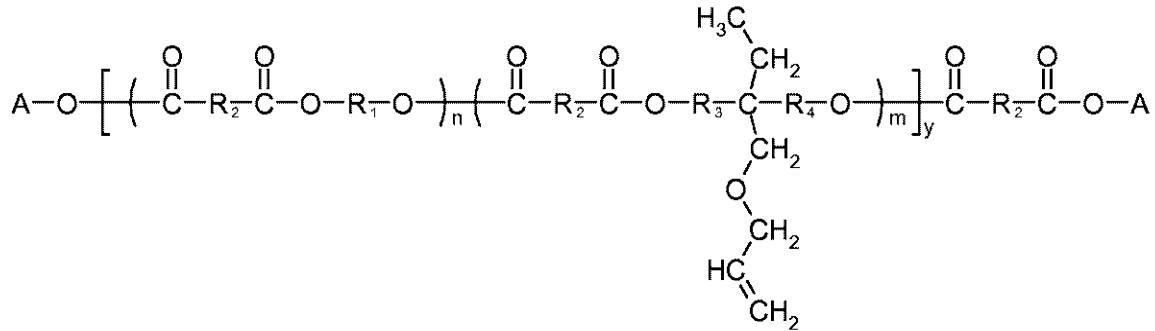
(項目 2 2)

(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 2 3)

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 1 0】

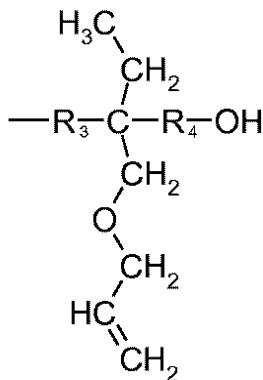


の不飽和末端ヒドロキシル化中間体であり、

ここでAは独立に $-R_1OH$ 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 1 1】



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。

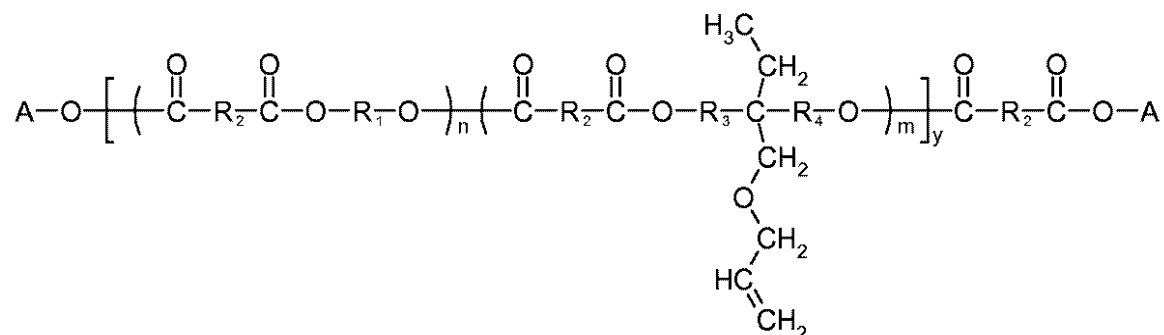
(項目32)

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)

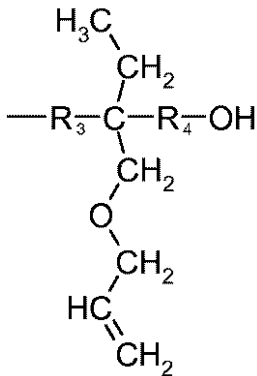
前記不飽和末端ヒドロキシル化中間体は、以下の構造式：

【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<sub>1</sub>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<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>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<sub>1</sub>はまた、-R<sub>5</sub>-O-R<sub>5</sub>-によって表される二価のエーテル基を表し得、ここでR<sub>5</sub>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。