

(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2019-507231

(P2019-507231A)

(43) 公表日 平成31年3月14日(2019.3.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 18/12 (2006.01)</b>	CO8G 18/12	4J034
<b>CO8G 18/80 (2006.01)</b>	CO8G 18/80	
<b>CO8G 18/67 (2006.01)</b>	CO8G 18/67	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-545942 (P2018-545942)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 、ミッドランド、ダウ センター 204 0
(86) (22) 出願日	平成29年2月23日 (2017.2.23)	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(85) 翻訳文提出日	平成30年9月26日 (2018.9.26)	(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/019150	(74) 代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(87) 国際公開番号	W02017/151387	(74) 代理人	100128761 弁理士 田村 恭子
(87) 国際公開日	平成29年9月8日 (2017.9.8)		
(31) 優先権主張番号	102016000022826		
(32) 優先日	平成28年3月4日 (2016.3.4)		
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタンアクリレートを作製するためのプロセス

## (57) 【要約】

硬化性樹脂組成物を作製するためのプロセスであって、(1) a) イソシアネート；ならびに b) i) 50 ~ 400 の平均当量を有するポリオールを含む第1のポリオール混合物；及び ii) 1000 ~ 5000 の平均当量を有するポリオールを含む第2のポリオール混合物の、二峰性分布を有するポリオール混合物を反応させ、ウレタンプレポリマーを形成するステップと、(2) ウレタンプレポリマーにキャッピング剤を添加して、硬化性樹脂組成物を形成するステップとを含むプロセス。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硬化性樹脂組成物を作製するためのプロセスであって、

( 1 )

a ) イソシアネート、ならびに

b )

i ) 5 0 ~ 4 0 0 の平均当量を有するポリオールを含む第 1 のポリオール混合物、及び

i i ) 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の平均当量を有するポリオールを含む第 2 のポリオール混合物の、二峰性分布を有するポリオール混合物を反応させ、ウレタンプレポリマーを形成するステップと、

( 2 ) 前記ウレタンプレポリマーにキャッピング剤を添加して、前記硬化性樹脂組成物を形成するステップとを含むプロセス。

## 【請求項 2】

前記硬化性樹脂組成物に、反応性希釈剤を添加することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

前記硬化性樹脂組成物に、フリーラジカル生成触媒を添加することをさらに含む、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

ステップ ( 1 ) が、溶媒含有環境内で生じる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 5】

ステップ ( 1 ) が、溶媒不含環境内で生じる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 6】

イソシアネート反応性官能基及びイソシアネート官能基が、ステップ ( 1 ) において 0 . 2 5 : 1 ~ 0 . 9 の範囲内の重量比で存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 7】

前記キャッピング剤が、ステップ ( 2 ) において少なくとも 2 0 重量%を超える量で存在する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ポリオール混合物中、前記第 1 のポリオール混合物が、ステップ ( 1 ) において 2 0 ~ 8 0 重量%の範囲内の量で存在し、前記第 2 のポリオール混合物が、ステップ ( 1 ) において 2 0 ~ 8 0 重量パーセントの範囲内の量で存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 9】

前記キャッピング剤が、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ヒドロキシプロピルアクリルアミド、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 1 0】

前記反応性希釈剤が、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、メチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、イソ - ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ヒドロキシプロピルアクリルアミド、1 , 4 - ブタンジオールジアクリレート ( B D D A )、1 , 6 - ヘキサジオールジアクリレート ( H D D A )、ジエチレングリコールジアクリレート、1 , 3 - ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、ジ

10

20

30

40

50

プロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項2～8のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項11】

前記フリーラジカル生成触媒が、tert-ブチルペルオキシネオデカノエート、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ラウリルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオクトエート、アゾビス-イソブチロニトリル、2-t-ブチルアゾ-2-シアノ-4-メチルペンタン、及び4-t-ブチルアゾ-4-シアノ-吉草酸、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項3～9のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項12】

(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル)オキシル(TEMPO)、ヒドロキノンのモノメチルエーテル(MEHQ)、ジヒドロキシベンゼン、ベンゾキノン、ヒンダードフェノール、トリアジン誘導体をベースとしたヒンダードフェノール、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される阻害剤が、前記キャッピング剤と同時に添加される、請求項1～11のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項13】

請求項1～12のいずれか一項に記載のプロセスにより調製された硬化性樹脂組成物。

【請求項14】

75を超えるガラス転移温度を有する、請求項11に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項15】

請求項13に記載の硬化性樹脂組成物を組み込む、フィラメントワインディングプロセス。

【請求項16】

請求項13に記載の硬化性樹脂組成物を組み込む、引抜プロセス。

【請求項17】

請求項13に記載の硬化性樹脂組成物を組み込む、現場硬化管(cured-in-place pipe)プロセス。

30

【請求項18】

請求項13に記載の硬化性樹脂組成物を組み込む、注入プロセス。

【請求項19】

請求項13に記載の硬化性樹脂組成物から調製された複合材料、コーティング、接着剤、インク、カプセル化物、または鋳物を含む、硬化物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウレタンアクリレートを作製するためのプロセスに関する。

40

【背景技術】

【0002】

複合材料に使用される熱硬化性樹脂としては、主に不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール樹脂、及びポリウレタンが挙げられる。最近、ウレタンアクリレートもまた複合材料に使用されている。多くの複合材料用途では、高いガラス転移温度(通常>75)と高い引張弾性率(>2GPa)が必要である。ウレタンアクリレートは、一般に、好適な溶媒の存在下でポリイソシアネートをポリオールと反応させて粘度を低下させることによって製造される。第2のステップにおいて、キャッピング化合物(イソシアネート活性基及びアクリル、メタクリル、ビニルまたはアリル基を含有する化合物

50

)を反応させる。複合材料用途では、ウレタンアクリレートに溶媒から分離し、次いで反応性希釈剤(アクリル、メタクリル、ビニルまたはアリル基を含有する化合物)と混合しなければならない。これらの化合物は、複合材料のためにウレタンアクリレートを作製する際に溶媒として使用することができるが、二重結合の連鎖重合の可能性を最小限に抑えるために温度を制御しなければならない。これらの希釈剤の多くは引火点が低く、追加的な安全性及び装置に関連するプロセス上の制約を必要とする。

#### 【0003】

合成中の溶媒の使用は、最終的に、複合材料及び接着剤等の用途において使用するために溶媒を除去することを必要とする。反応性希釈剤の使用は、プロセス装置及び条件に追加的な制約を課す。揮発性の反応性希釈剤の存在下では、安全上の理由及びあらゆるフリーラジカル重合を回避するために、反応は十分に低い温度で行われなければならない。したがって、高温プロセスステップにおいて反応性希釈剤の使用を必要としない方法が望まれている。

10

#### 【発明の概要】

#### 【0004】

本発明の1つの広範な実施形態において、硬化性樹脂組成物を作製するためのプロセスであって、(1) a) イソシアネート; ならびに b) i) 50~400の平均当量を有するポリオールを含む第1のポリオール混合物; 及び ii) 1000~5000の平均当量を有するポリオールを含む第2のポリオール混合物の、二峰性分布を有するポリオール混合物を反応させ、ウレタンプレポリマーを形成するステップと、(2) ウレタンプレポリマーにキャッピング剤を添加して、硬化性樹脂組成物を形成するステップとを含む、それらからなる、または本質的にそれらからなるプロセスが開示される。

20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0005】

本発明は、硬化性樹脂組成物を作製するためのプロセスであって、(1) a) イソシアネート; ならびに b) i) 50~400の平均当量を有するポリオールを含む第1のポリオール混合物; 及び ii) 1000~5000の平均当量を有するポリオールを含む第2のポリオール混合物の、二峰性分布を有するポリオール混合物を反応させ、ウレタンプレポリマーを形成するステップと、(2) ウレタンプレポリマーにキャッピング剤を添加して、硬化性樹脂組成物を形成するステップとを含むプロセスである。

30

#### 【0006】

使用されるポリイソシアネートは、典型的には、800g/モル未満の数平均モル質量を有する芳香族、脂肪族、及び脂環式ポリイソシアネートである。好適な化合物の例としては、トルエン2,4-ジイソシアネート(TDI)、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、トリイソシアナトノナン(TIN)、ナフチルジイソシアネート(NDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、3-イソシアナトメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、IIPDI)、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2-メチルペンタメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(THDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジイソシアナト-2,2-ジシクロヘキシルプロパン、3-イソシアナトメチル-1-メチル-1-イソシアナトシクロヘキサン(MCI)、1,3-ジイソオクチルシアナト-4-メチルシクロヘキサン、1,3-ジイソシアナト-2-メチルシクロヘキサン、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40

#### 【0007】

使用されるポリオールは、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールを含み得る。様々な実施形態において、ポリオールは、2.0以上の官能価を有する。これはまた、異なる当量を有する少なくとも2種のポリアルキレングリコールを含むポリオールの

50

組み合わせを含み、短鎖当量は、50～400であり、長鎖当量は、一般に1000～5000である。例として、Voranol 8000LM、Voranol 4000LM、Polyglycol P2000、Voranol 1010L、Polyglycol P425、TPG、Voranol 230-660及びそれらの混合物が挙げられる。

**【0008】**

第1のポリオール混合物は、より低い当量を有するポリオールを含む。これらのポリオールの平均当量は50～400である。50～400までのありとあらゆる当量が本明細書に含まれ、本明細書において開示され、例えば、第1のポリオール混合物は、50～200、50～150または50～100の当量を有するポリオールを含み得る。

10

**【0009】**

第2のポリオール混合物は、より高い当量を有するポリオールを含む。これらのポリオールの平均当量は1000～5000である。1000～5000のありとあらゆる当量が本明細書に含まれ、本明細書において開示され、例えば、第2のポリオール混合物は、2000～5000、3000～5000または4000～5000の当量を有するポリオールを含み得る。

**【0010】**

ポリオールは、一般に、混合物中に0.1:1～3:1の低当量に対する高当量で存在する。0.1:1～3:1の間のありとあらゆる範囲が本明細書に含まれ、本明細書において開示され、例えば、抵当量ポリオールに対する高当量ポリオールの比は0.4:1～1.5:1であってもよい。

20

**【0011】**

ポリオール及びイソシアネートの量は、NCO基に対するNCO反応基の比率が0.25～0.9の範囲内であるように調節される。比率は、様々な実施形態において0.4であってもよく、様々な他の実施形態において0.5であってもよい。

**【0012】**

ポリオール/イソシアネート反応は、溶媒不含及び溶媒含有環境の両方で行うことができる。

**【0013】**

様々な実施形態において、反応を促進するために触媒が使用され得る。ポリオール/イソシアネート反応を触媒し得る任意の好適な触媒が使用され得る。一般に、触媒は、第三級アミンまたは金属錯体をベースとする。触媒として使用される第三級アミンとしては、トリエチレンジアミン(TEEA、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンまたはDABCO)、ジメチルシクロヘキシルアミン(DMCHA)及びジメチルエタノールアミン(DMEA)が挙げられるが、これらに限定されない。スズ、ピスマス、亜鉛をベースとする金属化合物もまた触媒として使用され得る。そのような触媒の具体例は、ジブチルスズジラウレート(DABCO T12、Air Products製)である。

30

**【0014】**

プロセスの次のステップにおいて、過剰のキャッピング化合物が、前のステップからの未反応イソシアネートと反応させるために添加される。キャッピング化合物は、1)イソシアネート基と反応し、したがってエチレン性不飽和官能基を有するウレタンをキャッピングする活性水素を有する求核試薬、及び2)(メタ)アクリレートまたはビニル/アリル基から誘導されるエチレン性不飽和官能基を含有する。使用され得るキャッピング化合物の例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ヒドロキシプロピルアクリルアミド、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40

**【0015】**

この段階において、(メタ)アクリレートのフリーラジカル重合を回避するために、任意選択で阻害剤が添加され得る。阻害剤の例としては、(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル)オキシル(TEMPO)、ヒドロキノンのモノメチルエーテル(

50

MEHQ)、ジヒドロキシベンゼン、ベンゾキノン、ヒンダードフェノール及びトリアジン誘導体をベースとしたヒンダードフェノールが挙げられるが、これらに限定されない。一般に、阻害剤は、反応混合物中に50~1000ppmの範囲内の総重量で存在する。

#### 【0016】

任意選択で、反応性希釈剤をキャッピング剤と同時に、またはその後に加えることができる。反応性希釈剤は、少なくとも1つのエチレン性二重結合を含む液体反応媒体である。反応性希釈剤は、フリーラジカル触媒の存在下での重合によって硬化可能である。このような反応性希釈剤の例は、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ならびに(メタ)アクリレート、例えば、メチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ヒドロキシプロピルアクリルアミド、及びそれらの混合物である。使用され得る他の反応性希釈剤は、末端アクリレートもしくはメタクリレート基を有するグリコール及び/またはポリエーテルポリオールであり、したがって、2つ以上のエチレン性二重結合を有する：したがって、好ましい希釈剤は、1,4-ブタンジオールジアクリレート(BDDA)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)、ジエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、それらの対応するメタクリレート類似体、及びその他すべての関連する誘導体を含む。上記反応性希釈剤のいずれの混合物も使用することができる。

10

20

#### 【0017】

任意選択で、フリーラジカル生成触媒を反応性希釈剤と共に添加することができる。好適なフリーラジカル生成触媒としては、ペルオキシドまたはアゾ系化合物が挙げられる。過酸化化合物としては、有機ペルオキシド及びヒドロペルオキシド、例えばtert-ブチルペルオキシネオデカノエート、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ラウリルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオクトエート等が挙げられるが、これらに限定されない。アゾ化合物としては、アゾビス-イソブチロニトリル、2-t-ブチルアゾ-2-シアノ-4-メチルペンタン、及び4-t-ブチルアゾ-4-シアノ吉草酸が挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0018】

本発明のプロセスにより調製される硬化性樹脂組成物は、活性剤等の他の成分を含んでもよく、これらは、フリーラジカル生成触媒の有効性を高めることができ、結果として硬化性樹脂の重合の程度を改善することができる、金属カルボン酸塩である。活性剤の例としては、金属カルボン酸塩、ナフテン酸コバルト等のコバルト塩が挙げられ、それらは、硬化性樹脂組成物の約0.01~1重量%のレベルで使用することができる。促進剤は、硬化性樹脂のラジカル重合の速度及び完全性を効果的に高めることができる別の成分を表す。促進剤は、アニリン、アミン、アミド、ピリジン、及びそれらの組み合わせの群から選択することができる。アニリン、アミン、アミド、及びピリジンの群から選択されない促進剤の別の例は、アセチルアセトンである。様々な実施形態において、促進剤は、含まれる場合、ジメチルトルイジンまたはジアルキルアニリンを含む。様々な他の実施形態において、促進剤は、含まれる場合、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、及びそれらの組み合わせを含む。存在する場合、促進剤は、一般に硬化性樹脂組成物の0.01~0.5重量の量で存在する。本発明のプロセスによって調製された硬化性樹脂組成物はまた、ゲル時間遅延剤を含んでもよい。ゲル化時間遅延剤の添加は、硬化性樹脂組成物のゲル化時間を減少させる。含まれる場合

40

50

、ゲル化時間遅延剤は、一般にジオン、ナフテネート、スチレン、及びそれらの組み合わせの群から選択される。様々な実施形態では、含まれる場合、ゲル化時間遅延剤は、2, 4-ペンタンジオンを含む。様々な他の実施形態では、含まれる場合、ゲル化時間遅延剤は、樹脂系の重量で0.01~0.3の量で含まれる。

#### 【0019】

フリーラジカル触媒系、すなわちペルオキシドまたはアゾ化合物+ラジカル重合の速度と直接関連した他の成分(活性剤、促進剤、遅延剤)が、好ましくはウレタンアクリレート及び反応性希釈剤を含む硬化性樹脂の残りに、好ましくは、硬化性樹脂が重合を受ける直前に添加され、実際にフリーラジカル生成触媒系は、ウレタンアクリレートの貯蔵安定性に負の影響を有し得ることに留意されたい。

10

#### 【0020】

また、他の成分を(それらの一部は、好ましくは硬化性樹脂が重合を受ける直前に)本発明のプロセスにより調製された硬化性樹脂組成物に含めて、硬化性樹脂の貯蔵安定性に対する想定される悪影響を回避することができる。したがって、内部離型剤を含めて、重合複合材料物品の、それが調製された型からの解放を容易にすることができ、その量は、硬化性樹脂組成物の約0.1重量%~約5重量%の範囲であってよく、好適な製品の例は、AxelまたはWurtzから入手可能な複合材料用途のための内部離型剤である。

#### 【0021】

硬化性樹脂に含まれ得る他種の成分は、色素沈着、難燃性、断熱性、チキソトロピー性、寸法安定性及び物理的特性の補助、ならびに複合材料構造のコストの低減を提供する等の、多くの異なる理由で使用され得る充填剤である。ウレタンアクリレート層に好適な充填剤としては、反応性及び非反応性の従来の有機及び無機充填剤が挙げられる。例としては、炭酸カルシウム等の無機充填剤、ケイ酸塩鉱物、例えば、中空及び固体の両方のガラスビーズ、アンチゴライト、蛇紋石、角閃石、角閃石群(amphiboles)、クリソタイル、及びタルク等のフィロシケート;酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、及び酸化鉄等の金属酸化物及び水酸化物;チョーク、バライト、及び無機顔料等の金属塩、例えば特に硫化カドミウム、硫化亜鉛、及びガラス;カオリン(陶土)、及びケイ酸アルミニウム、及び硫酸バリウムとケイ酸アルミニウムの共沈殿物が挙げられるが、これらに限定されない。好適な有機充填剤の例としては、カーボンブラック及びメラミンが挙げられるが、これらに限定されない。本発明において有用なチキソトロピー剤としては、ヒュームドシリカ、有機化粘土、無機粘土、及び沈降シリカが挙げられる。本発明の目的のために使用される充填剤の量は、充填剤の種類及びその系における存在理由に依存するであろう。したがって、チキソトロピー剤は、しばしば約2重量パーセントまでのレベルで使用されるが、水酸化アルミニウム等の難燃性作用を有する充填剤は、はるかに多い量で、ウレタンアクリレート+反応性希釈剤を含む硬化性樹脂の量と実際に匹敵するか、またはそれよりも多い量で使用され得る。

20

30

#### 【0022】

業界で既知のように、特定の機能を有する他の添加剤もまた、硬化性樹脂組成物に含まれてもよく、例としては、空気放出剤、接着促進剤、レベリング剤、湿潤剤、UV吸収剤、及び光安定剤が挙げられるが、これらに限定されない。

40

#### 【0023】

硬化性樹脂組成物の重合及び硬化は、好ましくは重合触媒の存在下で、当技術分野において周知の手順を使用して行われる。樹脂組成物は、熱硬化または光硬化されてもよい。熱硬化に関して、硬化温度は、利用される特定の触媒に依存する。一実施形態では、硬化性樹脂組成物を25~200で硬化させることができ、別の実施形態では、硬化性樹脂組成物を70~150で硬化させることができる。光硬化に関して、光源は、使用される特定の光開始剤触媒に依存する。光源は、可視光またはUV光であり得る。

#### 【0024】

硬化性樹脂組成物は、ウレタン樹脂中に存在するイソシアネート基を扱わずに、樹脂に韌性を付与し、基材及び/または繊維との接着性を改善するウレタン基を含有する。それ

50

らは、ポリエステル及びビニルエステル樹脂に一般的に見られる反応性を有するエポキシ及びポリウレタン等のハイエンド複合樹脂の性能を提供する。これらの組成物は、引抜、注入、フィラメントワインディング、密閉型注入、及び現場硬化管用途に使用することができる。それらは、ガラス繊維ならびに炭素繊維と共に使用することができる。硬化性樹脂組成物から調整された硬化物品は、複合材料、コーティング、接着剤、インク、カプセル化物、または鋳物を製造するために使用することができる。硬化性樹脂組成物は、例えば、風力タービン、艇体、トラック荷台カバー、自動車のトリム及び外装パネル、パイプ、タンク、窓ライナー、防波堤、コンポジットラダー等のような複合材料の製造に使用することができる。

【実施例】

【0025】

本発明は、ここで発明の実施例及び比較例を示すことによってさらに詳細に説明されるが、本発明の範囲は、当然のことながら、これらの実施例に限定されるものではない。

【0026】

使用した材料を、以下の表1、表2及び表3に示す。

【0027】

【表1】

表1－イソシアネート及びポリオール

イソシアネート	供給会社	NCO重量%	官能価	I EW	100° Fでの粘度
VORANATE T-80	Dow Chemical	48.20	2.00	87.10	2.20
ポリオール		OH価	官能価	HEW	100° Fでの粘度
Voranol 8000LM	Dow Chemical	14.00	2.00	4000.00	1900.00
Voranol 4000LM	Dow Chemical	28.00	2.00	2000.00	480.00
Polyglycol P425	Dow Chemical	264.00	2.00	212.50	35.00
TPG	Dow Chemical	875.00	2.00	64.10	77° Fで57.2
Voranol 220-660	Dow Chemical	660.00	3.00	85.00	300.00

【0028】

【表2】

表2－反応性希釈剤／キャッピング剤

製品	供給会社	引火点 ℃	OH官能価
ビニルトルエン	Deltech Corporation	53	0
HEMA (ROCRYL (商標) 400)	Dow Chemical	106	1

【0029】

10

20

30

40

## 【表 3】

表 3－阻害剤／触媒／促進剤

製品	供給会社
2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO)	Sigma-Aldrich
DABCO T12 (ジブチルスズジラウレート)	Air Products

## 【0030】

## 比較例 1

10

合成の第 1 のステップにおいて、25.210 g の VORANATE T-80、9.190 g の TPG 及び 9.190 g の Voranol の P425 を瓶に加え、Flacktech ミキサーで混合した。瓶を 70 のオープン内に保持した。NCO 含量を一定間隔で測定した。2 時間後、NCO 含量は 13.680 % に低下した。次いで、反応混合物を冷却した。少量の試料を採取して、このステップ (ステップ 1) において形成されたプレポリマーの粘度を測定した。混合物の粘度は、50 で 44.3 Pa-s であった。

## 【0031】

合成の第 2 のステップにおいて、ステップ 1 からのプレポリマーに、HEMA を 73.6 対 43.59 の HEMA 対プレポリマーの重量比で添加した。また、100 ppm の DABCO T12 及び 100 ppm のフリーラジカル阻害剤 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) を、反応混合物に添加した。内容物を Flacktech ミキサーで混合した。瓶を、NCO 含量がゼロに近づくまで 50 のオープン内に保持した。このステップにおいて生成されたウレタンアクリレート樹脂の粘度は、50 で 0.088 Pa-s 及び 25 で 0.440 Pa-s であった。

20

## 【0032】

ステップ 2 において合成されたウレタンアクリレート樹脂の少量の試料を、Tg の測定手順において概説したように、遊離基生成触媒及び促進剤と混合した。樹脂のガラス転移温度は 65.7 であった。

## 【0033】

## 発明例 1

30

合成の第 1 のステップにおいて、25.752 g の VORANATE T-80、9.190 g の TPG、9.190 g の P425、及び 12.0 g の Voranol LM 8000 を瓶に加え、Flacktech ミキサーで混合した。瓶を 70 のオープン内に 2 時間保持した。次いで、反応混合物を冷却した。少量の試料を採取して、このステップ (ステップ 1) において形成されたプレポリマーの粘度を測定した。混合物の粘度は、50 で 15.9 Pa-s であった。

## 【0034】

合成の第 2 のステップにおいて、ステップ 1 からのプレポリマーに、HEMA を 85 対 56.132 の HEMA 対プレポリマーの重量比で添加した。また、100 ppm の DABCO T12 及び 100 ppm のフリーラジカル阻害剤 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) を、反応混合物に添加した。内容物を Flacktech ミキサーで混合した。瓶を、NCO 含量がゼロに近づくまで 50 のオープン内に保持した。次いで、反応物を室温に冷却した。このステップにおいて生成されたウレタンアクリレート樹脂の粘度は、50 で 0.145 Pa-s 及び 25 で 0.705 Pa-s であった。

40

## 【0035】

ステップ 2 において合成されたウレタンアクリレート樹脂の少量の試料を、Tg の測定手順において概説したように、遊離基生成触媒及び促進剤と混合した。樹脂のガラス転移温度は 95.9 であった。

## 【0036】

50

この実施例のステップ1からのプレポリマーの粘度(15.9 Pa·s)は、比較例1のステップ1からの粘度(44.3 Pa·s)よりもはるかに低い。さらに、硬化樹脂のガラス転移温度は、比較例1(65.7)と比較して高い(95.9)。

#### 【0037】

##### 発明例2

この例における第1のステップは、発明例1と全く同じであった。ステップ1の終了時の反応混合物の粘度は、50で15.6 Pa·sであった。

#### 【0038】

合成の第2のステップにおいて、HEMAをプレポリマーに添加した。ステップ1からのプレポリマーに対するHEMAの比は、52.5対56.132であった。100ppmのDABCO T12及び100ppmのフリーラジカル阻害剤2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)もまた反応混合物に添加した。内容物をFlacktekミキサーで混合した。瓶を、NCO濃度がゼロに近づくまで50のオープン内に保持した。次いで、反応物を室温に冷却した。このステップにおいて生成されたウレタンアクリレート樹脂の粘度は、50で0.564 Pa·s及び25で6.483 Pa·sであった。

10

#### 【0039】

合成の第3のステップにおいて、反応性希釈剤として使用されるビニルトルエンを、ステップ2からのウレタンアクリレート樹脂に、32.50対108.63の比で添加した。このステップにおいて生成されたウレタンアクリレート樹脂の粘度は、25で0.26 Pa·sであった。

20

#### 【0040】

ステップ2において合成されたウレタンアクリレート樹脂の少量の試料を、Tgの測定手順において概説したように、遊離基生成触媒及び促進剤と混合した。樹脂のガラス転移温度は93.4であった。

#### 【0041】

ここでも、この実施例のステップ1からのプレポリマーの粘度(15.6 Pa·s)は、比較例1のステップ1からの粘度(44.3 Pa·s)よりもはるかに低い。第2のステップにおいて、添加されたHEMAの量は、発明例1のステップ2より32.5g少なかった。第2のステップの終了時の反応混合物の粘度は、25で6.483 Pa·sであった。第3のステップにおいて、ステップ2からの反応生成物を、108.6対32.5pbwの比でビニルトルエンと混合した。このブレンドの粘度は25で0.26 Pa·sであった。硬化樹脂のガラス転移温度は93.4であった。

30

#### 【0042】

##### 発明例3

合成の第1のステップにおいて、31.782gのVoramate T-80、5.0gのTPG、5.0gのP425、5.0gのVoranol 230-260、及び14.2gのVoranol LM 8000を瓶に加え、Flacktekミキサーで混合した。瓶を70のオープン内に2時間保持した。次いで、反応混合物を冷却した。このステップにおいて形成されたプレポリマーの粘度を測定するために、少量の試料を採取した。混合物の粘度は、50で7.0 Pa·sであった。混合物のNCO含量は13.08%であった。混合物の計算NCO含量は15.546%であった。ここでも、ポリオール含量には水分が存在するため、実験NCO含量は計算値よりも低かった。ポリウレタンプレポリマーを作製するために使用される工業プロセスを模倣するために、この実施例において使用されたポリオールを乾燥させて、いかなる水分量も除去した。

40

#### 【0043】

合成の第2のステップにおいて、ステップ1からのプレポリマーに、HEMAを68対60.982のHEMA対プレポリマーの重量比で添加した。100ppmのDABCO T12及び100ppmのフリーラジカル阻害剤2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)も反応混合物に添加した。内容物をFlacktek

50

ミキサーで混合した。瓶はNCO濃度がゼロに近づくまで50のオープン内に保持した。次いで、反応物を室温に冷却した。このステップにおいて生成されたウレタンアクリレート樹脂の粘度は、50で0.682 Pa・s及び25で6.210 Pa・sであった。

【0044】

合成の第3のステップにおいて、反応性希釈剤として使用されるビニルトルエンを、ステップ2からのウレタンアクリレート樹脂に38.624対128.928の重量比で添加した。このステップにおいて生成されたウレタンアクリレート樹脂の粘度は、25で0.25 Pa・sであった。

【0045】

ステップ2において合成されたウレタンアクリレート樹脂の少量の試料を、Tgの測定手順において概説したように、遊離基生成触媒及び促進剤と混合した。樹脂のガラス転移温度は112.6であった。

10

【0046】

この実施例は、このプロセスにおいてポリオールのみ組み合わせが使用され得ることを実証している。2種及び3種の官能性ポリオールのブレンドでは、この実施例のステップ2からのプレポリマーの粘度(7.0 Pa・s)は、比較例1のステップ1からの粘度(44.3 Pa・s)よりもはるかに低い。さらに、硬化樹脂のガラス転移温度は、比較例1(65.7)と比較して(112.6)であった。

【0047】

配合物及び結果を以下の表4に要約する。

20

【0048】

【表4】

表4

	EW	官能価	比較例1	発明例1	発明例2	発明例3
ステップ1-プレポリマー						
8000 LM		2.000		12.000	12.000	14.200
TPG	96.000	2.000	9.190	9.190	9.190	5.000
P425	212.500	2.000	9.190	9.190	9.190	5.000
Voranol 22 0-260	83.330	3.000				5.000
TDI	87.100	2.000	25.210	25.752	25.752	31.782
50Cにおける粘度 (Pa·s)			44.300	15.900	15.600	7.000
計算NCO%			14.497%	11.499%	11.499%	15.546%
測定NCO%			13.680%			13.080%
ステップ2-キャッピング						
HEMA	130.140		73.600	85.000	52.500	68.000
T-12			100ppm	100ppm	100ppm	100ppm
TEMPO			100ppm	100ppm	100ppm	100ppm
50Cでの粘度 (Pa·s)			0.088	0.145	0.564	0.682
25Cでの粘度 (Pa·s)			0.440	0.705	6.483	6.210
ステップ3-希釈						
ビニルトルエン					32.500	38.624
25Cでの粘度 (Pa·s)			0.440	0.705	0.260	0.250
NCO/OH当量			2.083	2.082	2.082	2.622
反応性希釈剤%			0.461	0.461	0.461	0.461
触媒						
Trigonox 239			0.020	0.020	0.020	0.020
オクタン酸コバルト、 12%Co			0.003	0.003	0.003	0.003
DSC硬化Tg1*			65.7	95.9	93.4	112.6
高MW PO/PU			0.000	0.187	0.187	0.186
高MW PO/合計			0.000	0.078	0.075	0.075

【0049】

試験方法

試験方法は、以下を含む：

10

20

30

40

50

### 粘度分析

粘度測定は、T A InstrumentsのRheometer AR2000で行った。せん断速度は10/sであり、試験温度は25及び50であった。

【0050】

### ウレタンアクリレートのブランクの調整

金型は、2枚のデュオ箔(Duo-foil)アルミニウムシートの上に配置され、2つの厚い重金属プレートの間で圧縮された、「U」字型の1/8インチ厚のアルミニウムスペーサから作製されたものである。Duo-foilアルミニウムシートを独自の離型剤で被覆した。スペーサの内側寸法に続くガスケット材料に、ゴム管を使用した。一旦組み立てられると、金型は大きなC型クランプと一緒に固定される。「U」字型のスペーサの開放端は上方を向いており、Duo-foilは金属板の端まで延在する。Duo-foilの上端は金属板の端部より高く、反応混合物の充填のために湾曲している。ブランクを100で1~2時間硬化させた。

10

【0051】

### ガラス転移温度の測定

約5~10mgの試料を密閉したアルミパンに入れ、次いでこれを封止して、DSC-TA Instrument Model 2000に入れた。試料を数分間平衡化させた。次いで、温度を2~150まで上昇させた。次いで、試料を0に急冷し、次いで第2の温度走査を10/分で開始して、完全に硬化した試料のガラス転移温度を定量化した。

20

【手続補正書】

【提出日】平成30年11月1日(2018.11.1)

【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】

硬化性樹脂組成物を作製するためのプロセスであって、

(1) a) イソシアネート;ならびに

b) i) 50から400の平均当量を有するポリオールを含む第1のポリオール混合物;および

ii) 1000から5000の平均当量を有するポリオールを含む第2のポリオール混合物

を反応させ、ウレタンプレポリマーを形成するステップと、

(2) 前記ウレタンプレポリマーにキャッピング剤を添加して、前記硬化性樹脂組成物を形成するステップと

を含むプロセス。

【請求項2】

前記硬化性樹脂組成物に、反応性希釈剤を添加することをさらに含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記鋼化性樹脂組成物に、フリーラジカル生成触媒を添加することをさらに含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項4】

ステップ(1)が、溶媒含有環境内で生じる、請求項1から3のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項5】

ステップ(1)が、溶媒不含環境内で生じる、請求項1から3のいずれか一項に記載の

プロセス。

【請求項 6】

イソシアネート反応性官能基およびイソシアネート官能基が、ステップ(1)において 0.25 : 1 から 0.9 の範囲内の重量比で存在する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記キャッピング剤が、ステップ(2)において少なくとも 20 重量%を超える量で存在する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記ポリオール混合物中、前記第 1 のポリオール混合物が、ステップ(1)において 20 から 80 重量%の範囲内の量で存在し、前記第 2 のポリオール混合物が、ステップ(1)において 20 から 80 重量%の範囲内の量で存在する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のプロセスにより調製された硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の硬化性樹脂組成物から調製された複合材料、コーティング、接着剤、インク、カプセル化物、または鋳物を含む、硬化物品。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2017/019150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08G18/48 C08G18/67 C08G18/76 C08G18/24 C08G18/12		
C09D175/16 C09J175/16		
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09D C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/196753 A1 (SCHOENFELD RAINER [US] ET AL) 23 October 2003 (2003-10-23) paragraph [0041]; example 2 paragraph [0082] -----	1-19
X	EP 2 009 038 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; JSR CORP [JP]) 31 December 2008 (2008-12-31) Synthetic Example 1; paragraph [0018]; table 1 paragraph [0040] paragraph [0077] -----	1-19
X	EP 2 028 202 A1 (SHOWA HIGHPOLYMER [JP]) 25 February 2009 (2009-02-25) paragraph [0012]; table 1 paragraph [0016] paragraph [0026] -----	1-19
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 April 2017		08/05/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Sütterlin, Martin

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/US2017/019150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/098308 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 2 July 2015 (2015-07-02) Synthetic Example 2; paragraph [0031] paragraph [0042] paragraph [0044] - paragraph [0047] -----	1-19

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/019150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003196753 A1	23-10-2003	AU 2003221998 A1	29-09-2003
		EP 1485252 A1	15-12-2004
		US 2003192643 A1	16-10-2003
		US 2003196753 A1	23-10-2003
		WO 03078163 A1	25-09-2003
-----			
EP 2009038 A1	31-12-2008	AT 465195 T	15-05-2010
		CN 101027332 A	29-08-2007
		EP 1809681 A1	25-07-2007
		EP 2009038 A1	31-12-2008
		JP 4564834 B2	20-10-2010
		JP 2006119559 A	11-05-2006
		KR 20070093047 A	17-09-2007
		US 2008125546 A1	29-05-2008
		WO 2006049488 A1	11-05-2006
-----			
EP 2028202 A1	25-02-2009	EP 2028202 A1	25-02-2009
		JP 4855252 B2	18-01-2012
		PT 2028202 E	04-12-2012
		WO 2007144942 A1	21-12-2007
-----			
WO 2015098308 A1	02-07-2015	CN 105722938 A	29-06-2016
		JP 5822052 B1	24-11-2015
		JP WO2015098308 A1	23-03-2017
		KR 20160067895 A	14-06-2016
		TW 201529784 A	01-08-2015
		WO 2015098308 A1	02-07-2015
-----			

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ムハンマド・エイ・シャフィ

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビルディング ビー - 1608

(72)発明者 ファイフェン・チアン

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビルディング ビー - 1608

(72)発明者 ルイージ・ペラカーニ

イタリア共和国 コッレツジョ 42015 ヴィア・カルピ 29

(72)発明者 ドワイト・ディー・レイサム

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビルディング ビー - 1608

(72)発明者 ウィリアム・エル・ヒーナー・フォース

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビルディング ビー - 1608

(72)発明者 チウユン・スー

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビルディング ビー - 1608

(72)発明者 ハーシャド・エム・シャー

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301

F ターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DB04 DB05 DB07 DF01 DG01 FA01 FA02 FB01  
FC01 HA01 HA07 HA08 HC03 HC12 HC13 HC22 HC46 HC52  
HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 KA01 KC17 KD02 KD07  
KD12 KE02 LA23 QA03 QA05 QB03 QB12 RA03 RA05 RA07  
RA10 RA11 RA12