

(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2009-522418

(P2009-522418A)

(43) 公表日 平成21年6月11日(2009.6.11)

(51) Int.Cl.
C08G 18/02 (2006.01)F1
C08G 18/02テーマコード (参考)
4J034

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2008-548948 (P2008-548948)	(71) 出願人	504213548
(86) (22) 出願日	平成18年12月27日 (2006.12.27)		バイエル マテリアルサイエンス アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成20年9月1日 (2008.9.1)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/012552		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02007/076999		D-51368 Leverkusen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102006000825.1		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成18年1月5日 (2006.1.5)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状の貯蔵安定性のカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基含有有機イソシアネートの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、低い色数を有する、液状の貯蔵安定性カルボジイミド(CD)基および/またはウレトニイミン(UI)基を有するイソシアネート混合物の製造方法、前記方法により得られるイソシアネート混合物および別のイソシアネートとの混合物を製造するため、もしくはイソシアネート基を有するプレポリマーならびにポリウレタンプラスチック、有利にはポリウレタン発泡材料を製造するための該イソシアネート混合物の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボジイミド基および/またはウレトニイミン基含有有機イソシアネートの製造方法であって、ハーゼンの色数 100 A P H A、有利には 50 A P H A を有する 1 もしくは複数の有機イソシアネートを、ホスホリンタイプの触媒で部分的にカルボジイミド化し、かつ引き続き該カルボジイミド化反応を停止する方法において、カルボジイミド化をオルトエステルの存在下に実施することを特徴とする、カルボジイミド基および/またはウレトニイミン基含有有機イソシアネートの製造方法。

【請求項 2】

カルボン酸のオルトエステルを使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

一般構造 $R^1 - (C(OR^2)(OR^3)(OR^4))_n$ を有するカルボン酸のオルトエステルを使用し、その際、 R^1 は、脂肪族、脂環式、芳香族もしくは芳香脂肪族基を表し、該基は場合によりヘテロ原子を有していてもよく、かつ場合により別の官能基を有していてもよく、 $R^2 \sim R^4$ は、脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族基を表し、該基は場合によりヘテロ原子を有していてもよく、該基は場合により別の官能基を有していてもよく、かつ n は 1 以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

ギ酸、酢酸またはプロピオン酸のオルトエステルを使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 5】

オルトエステルとして、トリメチルオルトホルメート、トリエチルオルトホルメート、トリメチルオルトアセテート、トリエチルオルトアセテート、トリメチルオルトプロピオネートまたはトリエチルオルトプロピオネート、またはこれらのオルトエステルからなる混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

炭酸のオルトエステルを使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

一般構造 $C(OR^2)(OR^3)(OR^4)(OR^5)$ を有する炭酸のオルトエステルを使用し、その際、 $R^2 \sim R^5$ は、脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族基を表し、該基はヘテロ原子および/または別の官能基を有していてもよいことを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 8】

オルトエステルとして、テトラメチルオルトカーボネートまたはテトラエチルオルトカーボネート、またはこれらのオルトエステルからなる混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

ケイ酸のオルトエステルを使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

一般構造 $Si(OR^2)(OR^3)(OR^4)(OR^5)$ を有するケイ酸のオルトエステルを使用し、その際、 $R^2 \sim R^5$ は、脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族基を表し、該基はヘテロ原子および/または別の官能基を有していてもよいことを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 11】

オルトエステルとして、テトラメチルオルトシリケートまたはテトラエチルオルトシリケート、またはこれらのオルトエステルからなる混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

オルトエステルを、直接に触媒の添加の前、添加と同時に、または添加後に添加することを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

50

【請求項 13】

オルトエステルが、使用されるイソシアネートの質量に対して、1000 ppm、有利には 250 ppm、特に有利には 100 ppm の濃度で存在していることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

オルトエステルを塊状で添加することを特徴とする、請求項 12 記載の方法。

【請求項 15】

オルトエステルを、出発イソシアネートまたはすでにカルボジイミド化されたイソシアネート中のマスターバッチとして添加することを特徴とする、請求項 12 記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法により得られる、カルボジイミド基および/またはウレトニミン基を有する有機イソシアネート。

10

【請求項 17】

イソシアネート混合物を製造するための請求項 16 記載のカルボジイミド基および/またはウレトニミン基を有する有機イソシアネートの使用。

【請求項 18】

プレポリマーまたはポリウレタンを製造するための請求項 16 記載のカルボジイミド基および/またはウレトニミン基を有する有機イソシアネートの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、低い色数を有する、液状の貯蔵安定性カルボジイミド(CD)基および/またはウレトニミン(UI)基含有イソシアネート混合物の製造方法、前記方法により得られるイソシアネート混合物および別のイソシアネートとの混合物を製造するため、もしくはイソシアネート基を有するプレポリマーならびにポリウレタンプラスチック、有利にはポリウレタン発泡材料を製造するための該イソシアネート混合物の使用に関する。

【0002】

CD基および/またはUI基を有するイソシアネート混合物は、ホスホリン系列、特にホスホリンオキシド系列からの効果の高い触媒を用いて、US-A-2,853,473、US-A-6,120,699およびEP-A-515933に記載されている方法により容易な方法で製造することができる。

30

【0003】

ホスホリン触媒、特にホスホリンオキシド触媒の高い触媒活性は一方では、カルボジイミド化反応を保護的な温度条件下に開始するために所望されるが、しかし他方では今日まで、ホスホリン触媒もしくはホスホリンオキシド触媒を限定することなく有効に停止することを保証する方法は知られていない。カルボジイミド化イソシアネートは、後反応する傾向がある、つまりCO₂の発生に基づいて気体を生じる。このことは特に比較的高い温度で例えば貯蔵容器中で圧力を発生させる。

【0004】

ホスホリン触媒の有効な停止を見いだすための試みはなかったわけではない。このような停止剤は例えば特許文献DE-A-2537685、EP-A-515933、EP-A-609698およびUS-A-6,120,699に言及されており、かつ例えば酸、酸塩化物、クロロギ酸塩、シリル化酸および主族元素のハロゲン化物を含む。酸、たとえば酸塩化物として存在していてもよい酸による触媒の停止は十分に有効ではない。

40

【0005】

EP-A-515933の教示によれば、ホスホリン触媒により製造されたCD/UI含有イソシアネート混合物は、使用される触媒に対して、少なくとも等モル量、有利には1~2倍のモル量の、たとえばトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート(TMST)を用いて停止される。しかし実地では、このようにして製造したCD/UI含有イソシアネートは、プレポリマー、つまり該CD/UI含有イソシアネートとポリオールと

50

の反応生成物を製造するためには、限定的に適しているにすぎない。相応して製造されたポリオールとCD/UI変性されたイソシアネートとからなる反応生成物は、気体を生じる傾向があり、このことは、輸送容器中での圧力の発生またはこのような生成物の取り扱いの際の発泡につながりうる。

【0006】

この問題は、ホスホリン触媒を停止するために使用されるシリル化酸を、比較的高いモル当量（たとえば触媒に対して5：1～10：1）で使用することにより回避することができる。しかしこの場合、実地では、得られたCD/UI変性イソシアネートが、明らかにより劣った色数を有することが判明した。このことは該イソシアネートから製造されるプレポリマーにも該当する。

10

【0007】

これはまた、ホスホリン触媒をトリフルオロメタンスルホン酸タイプの酸でUS-A-6,120,699に相応して停止する場合にも該当する。ここから製造されるプレポリマーもまた、著しく高い色数を有する。

【0008】

液状の貯蔵安定性カルボジイミド(CD)基および/またはウレトニイミン(UI)基を有するイソシアネート混合物を製造する際に、部分的に使用されるイソシアネートの反応性の明らかな変動ひいては必要とされる反応時間の変動が観察される。反応時間の不所望の延長はたとえば反応温度および/または触媒濃度（および結果として停止剤量）の増大を生じうる。しかしこのことは、方法および/または安全技術的な危険性および/または品質の問題（たとえば高い色数）と結びつく。

20

【0009】

従って本発明の課題は、液状の貯蔵安定性の、および淡色のカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有するイソシアネート混合物を簡単かつ経済的に製造する方法であって、上記の欠点をもはや有しておらず、かつ低い色数を有する液状の貯蔵安定性のイソシアネート混合物を生じる方法を提供することであった。

【0010】

本発明は、カルボジイミド基および/またはウレトニイミン基含有有機イソシアネートの製造方法であって、ハーゼンの色数 100 APHA、有利には 50 APHAを有する1もしくは複数の有機イソシアネートを、ホスホリンタイプの触媒で部分的にカルボジイミド化し、かつ引き続き該カルボジイミド化反応を停止する方法において、カルボジイミド化をオルトエステルの存在下に実施することを特徴とする方法に関する。このことにより必要とされる反応時間を低減するか、もしくは低く維持することができ、かつ/または必要とされる触媒量を低減することができる。

30

【0011】

本発明による方法では、オルトエステルあるいはまた複数の異なったオルトエステルの混合物を使用することができる。オルトエステルはこの場合、出発イソシアネートに、またはカルボジイミド化の間に反応混合物に添加することができる。この場合、オルトエステルは、有利には塊状で、つまり希釈しないで、またはマスターバッチとして、たとえば出発イソシアネートまたはすでにカルボジイミド化されたイソシアネート中でのオルトエステルの溶液として添加される。

40

【0012】

この場合、ハーゼンの色数の測定は、DIN/EN/ISO 6271-2（2002年9月）により塊状で、基準としての水に対して5 cmの層厚さで行うことができる。測定装置としてたとえばDr. Lange LIC 0300の光度計を使用することができる。

【0013】

当然のことながら、高い色数を有する有機イソシアネートもまた、使用物質として使用することができる。しかしこの場合、有利な色数に関する利点を、全面的に利用することができない。

50

【0014】

本発明は、上記の方法により得られるカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有する有機イソシアネートにも関する。これらのカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有する有機イソシアネートは、室温で、およびCD/UI含有率および/または使用されるイソシアネートに依存して、低温(たとえば0)まで液状である。

【0015】

本発明の対象は、改善された色数を有する別のイソシアネートとの混合物を製造するため、もしくはイソシアネート基を有するプレポリマーを製造するための、本発明によるカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有する有機イソシアネートの使用でもある。

10

【0016】

本発明の対象は最後に、ポリウレタンプラスチックを製造するための、改善された色数を有する本発明によるカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有する有機イソシアネートおよび該イソシアネートから製造されるイソシアネート混合物および/またはプレポリマーの使用でもある。

【0017】

本発明による方法のための出発材料として、100APHA、有利には50APHAのハーゼンの色数を有する任意の有機イソシアネートを使用することができる。しかし有利には本発明による方法を、ポリウレタン化学において使用することができる有機ジイソシアネートのカルボジイミド化のために使用する。

20

【0018】

当然のことながら、高い色数を有する有機イソシアネートもまた、使用物質として使用することができる。しかしこの場合、有利な色数に関する利点を、全面的に利用することができない。

【0019】

適切なイソシアネートはたとえば芳香族、芳香脂肪族、脂肪族および/または脂環式のジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートである。

【0020】

脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートの代表例として、たとえばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(それぞれ純粋な異性体ならびに異性体混合物)が挙げられる。

30

【0021】

芳香脂肪族ジイソシアネートの代表例としてたとえばキシリレンジイソシアネートの種々の異性体が挙げられる。

【0022】

特に芳香族ジイソシアネートおよびポリイソシアネート、たとえばトルイレンジイソシアネートおよびジフェニルメタン系列のジイソシアネートおよびポリイソシアネートが適切である。

【0023】

以下のものが特に適切である：

40

芳香族ジイソシアネート、たとえば2,4-および/または2,6-ジイソシアナトトルエン(TDI)、2,2'-、2,4'-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)、もしくはこれらの芳香族ジイソシアネートの任意の混合物、

モノマーのジイソシアナトジフェニルメタン異性体80~100質量%の含有率およびジフェニルメタン系列の二官能性よりも高い官能性のポリイソシアネート0~20質量%の含有率を有するジフェニルメタン系列のジイソシアネートおよびポリイソシアネートの混合物、その際、ジイソシアナトジフェニルメタン異性体は、0~100質量%までが、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、100~0質量%までが2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンおよび0~8質量%までが2,2'-ジイソシアナトジフェ

50

ニルメタンからなっており、その際、全ての百分率は合計で100質量%である。

【0024】

出発材料として有利な有機イソシアネートは特に、芳香族ジイソシアネート、たとえば2,4-および/または2,6-ジイソシアナトトルエン(TDI)、2,2-,2,4-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)、もしくはこれらの芳香族ジイソシアネートの任意の混合物である。特に有利であるのは、2,2-,2,4-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)もしくはこれらの芳香族ジイソシアネートの任意の混合物であり、その際、出発材料(有機イソシアネート)中の2,2-,2,4-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの合計は、少なくとも85質量%であり、かつその際、ジイソシアナトジフェニルメタン異性体は、0~100質量%までが、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、100~0質量%までが、2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、かつ0~8質量%までが、2,2'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、その際、前記の百分率は合計して100質量%である。特に有利であるのは、2,2-,2,4-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)もしくは芳香族ジイソシアネートの任意の混合物であり、その際、出発材料(有機イソシアネート)中の2,2-,2,4-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの合計は、少なくとも90質量%であり、かつその際、ジイソシアナトジフェニルメタン異性体は、0~100質量%までが、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、100~0質量%までが、2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、かつ0~8質量%までが、2,2'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、その際、前記の百分率は合計して100質量%である。特に有利であるのは、2,2-,2,4-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)もしくは芳香族ジイソシアネートの任意の混合物であり、その際、出発材料(有機イソシアネート)中の2,2-,2,4-および/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの合計は、少なくとも99質量%であり、かつその際、ジイソシアナトジフェニルメタン異性体は、0~100質量%までが、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、100~0質量%までが、2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、かつ0~8質量%までが、2,2'-ジイソシアナトジフェニルメタンからなり、その際、前記の百分率は合計して100質量%である。

10

20

30

【0025】

本発明による方法はホスホリンタイプの触媒の存在下で実施される。ホスホリンタイプの触媒はたとえばEP-A-515933およびUS-A-6,120,699から公知である。これらの触媒の典型的な例はたとえば従来技術から公知の式：

【化1】



40

のホスホリンオキシドの混合物である。

【0026】

使用される触媒の量は、出発イソシアネートの品質および/または反応性に依存する。従ってそのつど必要とされる触媒量は、最も簡単な場合には前試験において決定することができる。

【0027】

オルトエステルの使用により、出発イソシアネートの反応性が高められる。これはたとえば、これらが出発イソシアネート中の潜在的にHClを分離する副成分の反応性低減作

50

用に対抗することに基づいて行われうる。しかしまた、その他の作用メカニズムも可能である。

【0028】

適切なオルトエステルは、たとえばカルボン酸のオルトエステルである。カルボン酸の適切なオルトエステルは、一般構造 $R^1 - (C(OR^2)(OR^3)(OR^4))_n$ を有し、その際、

R^1 は脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族の基を表し、該基は、ヘテロ原子および/または別の官能基を有していてもよく、

$R^2 \sim R^4$ は、脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族の基を表し、該基は、ヘテロ原子および/または別の官能基を有していてもよく、

n は、1以上である。

【0029】

$R^2 \sim R^4$ は、全て同じであるか、または全て異なっていてよく、あるいは $R^2 \sim R^4$ の2つが同じであってもよい。同様に、基 $R^2 \sim R^4$ の2つまたは3つが、単一の分子の一部であり、従って環式もしくは二環式のオルトエステル構造が存在していることも可能である。

【0030】

適切なカルボン酸のオルトエステルはたとえば、ギ酸のオルトエステル、たとえばトリメチルオルトホルメート、トリエチルオルトホルメート、酢酸のオルトエステル、たとえばトリメチルオルトアセテート、トリエチルオルトアセテート、プロピオン酸のオルトエステル、たとえばトリメチルオルトプロピオネート、トリエチルオルトプロピオネートまたはこれらの混合物である。

【0031】

前記の化合物は単に例としてみなされ、適切なカルボン酸のオルトエステルは、前記の化合物に限定されない。

【0032】

適切なオルトエステルはたとえば炭酸のオルトエステルである。炭酸の適切なオルトエステルは、一般構造 $C(OR^2)(OR^3)(OR^4)(OR^5)$ を有し、その際、

$R^2 \sim R^5$ は、脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族の基を表し、該基は、ヘテロ原子および/または別の官能基を有していてもよい。

【0033】

$R^2 \sim R^5$ は全て同じであるか、または全て異なっていてよく、あるいは基 $R^2 \sim R^5$ の2つがそれぞれ同じであってもよく、あるいは基 $R^2 \sim R^5$ の2つまたは3つが同じであってもよい。同様に、基 $R^2 \sim R^5$ の2つ、またはそのつど2つまたは3つが、単一の分子の一部であり、従って環式もしくは二環式のオルトエステル構造が存在していることも可能である。

【0034】

炭酸の適切なオルトエステルはたとえばテトラメチルオルトカーボネートおよびトリエチルオルトカーボネートまたはこれらからなる混合物である。前記の化合物は単に例としてみなされ、適切な炭酸のオルトエステルは、前記の化合物に限定されない。

【0035】

適切なオルトエステルはたとえばケイ酸のオルトエステルでもある。ケイ酸の適切なオルトエステルは、一般構造 $Si(OR^2)(OR^3)(OR^4)(OR^5)$ を有し、その際、

$R^2 \sim R^5$ は、脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族の基を表し、該基は、ヘテロ原子および/または別の官能基を有していてもよい。

【0036】

$R^2 \sim R^5$ は、全て同じであるか、または全て異なっていてよく、あるいは基 $R^2 \sim R^5$ の2つがそれぞれ同じであってもよく、あるいは基 $R^2 \sim R^5$ の2つまたは3つが、同じであってもよい。同様に、基 $R^2 \sim R^5$ の2つ、またはそのつど2つまたは3つが、単一の分子の一部であり、従って環式もしくは二環式のオルトエステル構造が存在していることも

10

20

30

40

50

可能である。

【0037】

ケイ酸の適切なオルトエステルはたとえばテトラメチルオルトシリケートおよびテトラエチルオルトシリケートまたはこれらからなる混合物である。前記の化合物は単に例としてみなされ、適切なケイ酸のオルトエステルは、前記の化合物に限定されない。

【0038】

オルトエステルまたは複数の異なったオルトエステルの混合物は、直接に触媒の添加前、添加と同時に、または添加後に初めて添加することができる。有利にはオルトエステルは、触媒の添加後に初めて、つまりカルボジイミド化の間に添加することができる。添加の最も良好な時点は、簡単な前試験で確認することができ、有利にはイソシアネートの合計で所望される反応率の50%の達成前、特に有利には30%達成前、およびとりわけ有利には20%達成前である。

10

【0039】

オルトエステルの最適な使用量は同様に、簡単な前試験により確認することができ、かつ使用されるイソシアネートの質量に対して、有利には1000ppm、特に有利には250ppm、およびとりわけ有利には100ppmである。

【0040】

従って、オルトエステルは、出発イソシアネートに、またはカルボジイミド化の間に反応混合物に添加することができる。この場合、オルトエステルは、有利には塊状で、つまり希釈しないで、またはマスターバッチとして、たとえば出発イソシアネートまたはすでにカルボジイミド化されたイソシアネート中でのオルトエステルの溶液として添加される。

20

【0041】

オルトエステルを使用することによって、カルボジイミド化反応に関して高い反応性が生じ、このことによって必要とされる反応時間および/または必要とされる触媒量を低減することができる。

【0042】

カルボジイミド化反応は通常、50~150、有利には60~100の温度範囲で実施される。しかし、これよりも明らかに高い反応温度(たとえば約280まで)も可能である。最適な反応温度は出発イソシアネートおよび/または使用される触媒に依存し、かつ簡単な前試験で確認することができる。

30

【0043】

カルボジイミド化反応は一般に、3~50%、有利には5~30%のカルボジイミド化度(カルボジイミド化度は、出発イソシアネート中に存在するイソシアネート基の全量に対するカルボジイミド化されたイソシアネート基の百分率である)に達した場合に中断される。

【0044】

カルボジイミド化度は本発明による方法を実施している間に、NCO値を、たとえば当業者に自体公知の滴定を用いて、またはオンライン法を用いて測定することができる。適切なオンライン法はたとえば近赤外線もしくは中赤外線分析である。

40

【0045】

カルボジイミド化度は、本発明による方法を実施している間に、同様にたとえば反応器混合物中で発生する二酸化炭素の量に基づいて認識することができる。従ってこれらの体積分析により測定可能な二酸化炭素量は、任意の時点で達成されたカルボジイミド化度についての情報を与える。

【0046】

さらに基本的にはその他の適切な、当業者に公知のプロセス追跡のオフライン法またはオンライン法を使用することもできる。

【0047】

カルボジイミド化反応の終了にあたり、触媒に対して、有利には少なくとも等モル量、

50

特に有利には1～20倍のモル過剰の、とりわけ有利には1～10倍のモル過剰の停止剤、有利にはトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート(TMSOTf)またはアルキル化剤、または前記の停止剤の混合物を使用する。この場合、有利にはアルキル化剤またはトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート(TMSOTf)を唯一の停止剤として使用する。

【0048】

有利なアルキル化剤は、トリフルオロメタンスルホン酸のエステル、無機酸(有利には強無機酸)のエステル、またはトリアルキルオキソニウム化合物である。

【0049】

カルボジイミド化の反応生成物は、色安定剤、たとえば通常イソシアネートに添加される色安定剤を含有していてもよい。その際、添加の時点は重要ではない。色安定剤は出発材料として使用されるイソシアネートにカルボジイミド化前に添加するか、または反応が完了した後に反応生成物に添加することができる。同様に、色安定剤を、出発材料にも、反応生成物にも添加することが可能である。このような安定剤は一般に当業者に公知であり、かつたとえば立体障害フェノール、亜リン酸エステルまたは立体障害アミンの群からの物質を含む。色安定剤はそのつど単独で、またはその他の、同一の、もしくは異なった物質群の代表物質との混合物として使用することができる。使用される色安定剤の量は、当業者に公知のパラメータ内で、通常は出発材料として使用されるイソシアネートもしくはカルボジイミド化の反応生成物に対して、個々の物質もしくは混合物に関して、100 ppm～10000 ppmの範囲で変動する。

10

20

【0050】

イソシアネート基を有するプレポリマーは、本発明による方法により製造されるカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有する有機イソシアネートと、ポリウレタン化学において慣用のポリオールとの反応により得られる。適切なポリオールは、62～599 g/モル、有利には62～300 g/モルの分子量範囲の単純な多価アルコール、たとえばエチレングリコール、トリメチロールプロパン、プロパンジオール-1,2、ブタンジオール-1,2またはブタンジオール-2,3、ヘキサジオール、オクタジオール、ドデカンジオールおよび/またはオクタデカンジオール、しかし特にはポリウレタン化学から自体公知の種類、600～8000 g/モル、有利には800～4000 g/モルを有する、少なくとも2個、通常2～8個、有利には2～4個の第1級および/または第2級ヒドロキシル基を有する高分子ポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールである。

30

【0051】

このようなポリオールの例は、US特許4218543、第7欄、第29行目～第9欄第32行目に記載されている。

【0052】

本発明による方法の利点は明らかである。カルボジイミド化の間にオルトエステルが存在することにより、反応混合物の反応性は高められ、かつ/または統一される。このことにより必要とされる反応時間を低減するか、もしくは低く維持することができる。かつ/または必要とされる触媒量を低減することができる。さらに、カルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有するイソシアネートも、該イソシアネートから製造されるプレポリマーも、良好な貯蔵安定性および淡い色を有している。

40

【0053】

これらのカルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有する有機イソシアネートおよび該イソシアネートからポリオールとの反応により製造されるプレポリマーは、イソシアネートの重付加法によりポリオールとの(たとえばポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとの)反応によりポリウレタンプラスチックを製造するための貴重な出発材料である。

【0054】

実施例：

50

出発生成物：

Desmodur 44 M (登録商標)、Bayer AG (4,4 -ジフェニルメタンジイソシアネート、NCO含有率：33.6質量%)

ホスホリンオキシドタイプの触媒：1-メチル-1-オキソ-1-ホスファシクロペン
ト-2-エンと、1-メチル-オキソ-1-ホスファシクロペン
ト-3-エンとからなる
工業用混合物、トルエン中1質量%

停止剤：トリメチルシリルトリフルオロメタン-スルホネート(TMST)

カルボジイミド基および/またはウレトニイミン基を有する有機イソシアネートを製造
するための一般的な規定

3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン750ppmを含有する、< 10
15APHAのハーゼンの色数を有する工業用4,4-MDI(Desmodur 4
4 M (登録商標)、Bayer Material Science AG)10kgを
、N₂/攪拌下で約90 に加熱する。引き続き、表に記載されている量の触媒溶液を添
加して、所望の触媒量とする。反応混合物に相応する量のオルトエステルを添加する(時
点、物質および量は表を参照のこと。A：トリエチルオルトアセテート)。反応混合物を
N₂/攪拌下で、所望のNCO含有率に達するまで約95 に加熱する。その後、停止剤
トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート(TMST)の添加によりカルボジイ
ミド化を停止し、かつ1時間、後攪拌する。

【0055】

その結果は、以下の表にまとめられている。 20

【0056】

ハーゼンの色数の測定は、DIN/EN/ISO6271-2(2002年9月)によ
り塊状で基準としての水に対して5cmの層厚さで行うことができる。測定装置としてた
とえばDr. Lange LIC0300の光度計を使用することができる。

【0057】

【表 1】

	原料 反応条件								生成物
	加水分解可能な塩素 [ppm]	触媒濃度 [ppm]	停止剤	停止剤濃度 [ppm]	オルトエステル	オルトエステル濃度 [ppm]	添加時点 触媒添加後の コンディショニング剤 [min]	反応時間 [min]	
比較例 1	10	2,5	TMST	50	-	-	-	310	29,4
比較例 2	20	2,5	TMST	50	-	-	-	360	31,6
例 1	19	2,5	TMST	50	A	100	120	395	29,5

【0058】

比較例 1 および 2 から、反応性もしくは反応時間に対する加水分解可能な塩素の高い値の否定的な影響が明らかである。本発明による例では、加水分解可能な塩素の同一の量で、比較例 2 に対して改善された反応性が達成され、360 分後に比較例 2 では、当初約 33.6% の NCO 値が、本発明による例の 29.5% に対して 31.6% に低下していた。

【0059】

比較例 1 と本発明による例との対比は、オルトエステルの添加により、加水分解可能な塩素の含有率が 2 倍の場合には、ふたたび比較可能な反応性が達成される、つまり同一の NCO 値で比較可能な反応時間が達成されることを示している。

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/EP2006/012552
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C267/00 C07D229/00 C08G18/79		
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) C07C C07D 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 284 730 A (NARAYAN THIRUMURTI ET AL) 18 August 1981 (1981-08-18) abstract column 1, lines 60-68 column 2, lines 1-50 Beispiele claims 1-5, 31-35	16-18
A	the whole document	1-15
X	EP 0 515 933 A2 (BAYER AG [DE]) 2 December 1992 (1992-12-02) cited in the application abstract Beispiele	16, 18
A	the whole document	1-15
	-/-	
<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 document 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 29 May 2007		Date of mailing of the international search report 05/06/2007
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) 340-3016		Authorized officer Panday, Narendra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/012552

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 356 851 A (ICI LTD) 19 June 1974 (1974-06-19) the whole document -----	1-18
X,P	EP 1 616 858 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 18 January 2006 (2006-01-18) paragraphs [0008], [0009], [0011], [0031], [0036] claims 9-11 -----	16-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/012552

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4284730	A	18-08-1981	CA 1148545 A1	21-06-1983
EP 0515933	A2	02-12-1992	AT 155460 T	15-08-1997
			CA 2069384 A1	29-11-1992
			DE 4117384 A1	03-12-1992
			ES 2103853 T3	01-10-1997
			JP 3236348 B2	10-12-2001
			JP 5178812 A	20-07-1993
			US 5202358 A	13-04-1993
GB 1356851	A	19-06-1974	BE 784701 A1	11-12-1972
			DE 2228600 A1	04-01-1973
			ES 403735 A1	01-05-1975
			FR 2140668 A1	19-01-1973
			IT 965060 B	31-01-1974
			NL 7207864 A	13-12-1972
EP 1616858	A	18-01-2006	BR PI0502822 A	01-03-2006
			CN 1721395 A	18-01-2006
			DE 102004033849 A1	16-02-2006
			JP 2006028510 A	02-02-2006
			KR 20060050062 A	19-05-2006
			SG 119273 A1	28-02-2006
			US 2006025557 A1	02-02-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/012552

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C267/00 C07D229/00 C08G18/79		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C C07D C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 284 730 A (NARAYAN THIRUMURTI ET AL) 18. August 1981 (1981-08-18) Zusammenfassung Spalte 1, Zeilen 60-68 Spalte 2, Zeilen 1-50 Beispiele Ansprüche 1-5, 31-35	16-18
A	das ganze Dokument	1-15
X	EP 0 515 933 A2 (BAYER AG [DE]) 2. Dezember 1992 (1992-12-02) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Beispiele	16, 18
A	das ganze Dokument	1-15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetüht) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
29. Mai 2007	05/06/2007	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Panday, Narendra	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/012552

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 356 851 A (ICI LTD) 19. Juni 1974 (1974-06-19) das ganze Dokument	1-18
X,P	EP 1 616 858 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 18. Januar 2006 (2006-01-18) Absätze [0008], [0009], [0011], [0031], [0036] Ansprüche 9-11	16-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/012552

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4284730	A	18-08-1981	CA	1148545 A1	21-06-1983
EP 0515933	A2	02-12-1992	AT	155460 T	15-08-1997
			CA	2069384 A1	29-11-1992
			DE	4117384 A1	03-12-1992
			ES	2103853 T3	01-10-1997
			JP	3236348 B2	10-12-2001
			JP	5178812 A	20-07-1993
			US	5202358 A	13-04-1993
GB 1356851	A	19-06-1974	BE	784701 A1	11-12-1972
			DE	2228600 A1	04-01-1973
			ES	403735 A1	01-05-1975
			FR	2140668 A1	19-01-1973
			IT	965060 B	31-01-1974
			NL	7207864 A	13-12-1972
EP 1616858	A	18-01-2006	BR	PI0502822 A	01-03-2006
			CN	1721395 A	18-01-2006
			DE	102004033849 A1	16-02-2006
			JP	2006028510 A	02-02-2006
			KR	20060050062 A	19-05-2006
			SG	119273 A1	28-02-2006
			US	2006025557 A1	02-02-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス = ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 シュテファン ヴェアスホーフエン

ドイツ連邦共和国 メンヒェングラートバッハ リップハーン 1 1

(72)発明者 マルクス シュタインヴェークス

ドイツ連邦共和国 クレフェルト イルムガルデイスヴェーク 4 6

Fターム(参考) 4J034 HA06 HA07 HA13 HA14 HB06 HB09 JA41 JA42 KA01 KA02

KB03 KC18 KD01 KD02 KD14 KE02 QA01 QB11 QB17