

(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2015-514145

(P2015-514145A)

(43) 公表日 平成27年5月18日 (2015.5.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	4 J O 3 4
CO9J 175/04 (2006.01)	CO9J 175/04	4 J O 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-502206 (P2015-502206)	(71) 出願人	500030150 ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成25年3月19日 (2013.3.19)		
(85) 翻訳文提出日	平成26年11月14日 (2014.11.14)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/055658		アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト・レイク・シティ, ハンツマン・ウェイ500
(87) 国際公開番号	W02013/143915	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成25年10月3日 (2013.10.3)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	12162092.6	(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(32) 優先日	平成24年3月29日 (2012.3.29)	(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

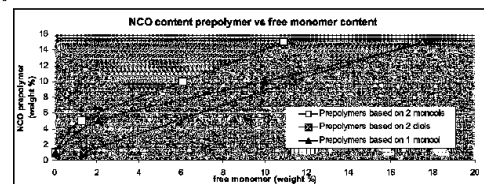
(54) 【発明の名称】 イソシアネートベースのプレポリマー

(57) 【要約】

本発明は、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物と少なくとも1種のイソシアネートとを反応させることによって得ることができるイソシアネート含有プレポリマーに関し;ここでイソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005~1.0000の範囲であり、前記少なくとも1種の第1の化合物が、イソシアネート含有プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて存在する。

【選択図】 図1

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物と少なくとも1種のイソシアネートとを反応させることによって得ることができるイソシアネート含有プレポリマーであって、

イソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005～1.0000の範囲であり、前記少なくとも1種の第1の化合物が、イソシアネート含有プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて存在する、上記イソシアネート含有プレポリマー。

10

【請求項 2】

前記第1の化合物が、好ましくは一価ポリエステル、一価C₁₋₂₀ヒドロキシアルキル、および一価ヘテロサイクリルを含む群から選ばれる一価アルコールである、請求項1に記載のプレポリマー。

【請求項 3】

プレポリマーの粘度が1000～200,000mPa・sの範囲であり、このとき粘度は、プレポリマーにいかなる可塑剤も加えずに、ASTM D4889スタンダードに従って、B型粘度計を使用して25℃で測定される、請求項1または2に記載のプレポリマー。

【請求項 4】

少なくとも1種のイソシアネートが、メチレンジフェニルジイソシアネートを、好ましくはポリメリックメチレンジフェニルジイソシアネートを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のプレポリマー。

20

【請求項 5】

前記少なくとも1種のイソシアネート、または前記少なくとも1種のイソシアネートと第1の化合物との反応生成物と、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第2の化合物と反応させ、このとき前記第1と第2の化合物が異なる、請求項1～4のいずれか一項に記載のプレポリマー。

【請求項 6】

前記少なくとも1種の第2の化合物が、前記少なくとも1種の第1の化合物より低い重量平均分子量を有し、及び/又は、前記少なくとも1種の第2の化合物が、前記少なくとも1種の第1の化合物とは異なる分岐構造を有する、請求項5に記載のプレポリマー。

30

【請求項 7】

プレポリマーが、HPLC GC定量分析による測定にて多くても1.0重量%の遊離イソシアネートモノマー含量を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載のプレポリマー。

【請求項 8】

(a)一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物と少なくとも1種のイソシアネートとを反応させ、これによって、イソシアネート含有プレポリマーを製造することを含む、請求項1～7のいずれかに記載のイソシアネート含有プレポリマーの製造方法であって、

イソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005～1.0000の範囲であり、前記少なくとも1種の第1の化合物が、イソシアネート含有プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて存在する、上記方法。

40

【請求項 9】

請求項1～7のいずれか一項に記載のプレポリマーを含むポリイソシアネート組成物。

【請求項 10】

ポリウレタンを製造するための、請求項1～7のいずれか一項に記載のプレポリマー、または請求項9に記載のポリイソシアネート組成物の使用。

【請求項 11】

好ましくは接着剤がホットメルト接着剤または貼り合わせ用接着剤である場合の、一成

50

分接着剤としての、あるいは二成分接着剤中の一成分としての、請求項1～7のいずれか一項に記載のプレポリマー、または請求項9に記載のポリイソシアネート組成物の使用。

【請求項12】

請求項1～7のいずれか一項に記載のプレポリマー、または請求項9に記載のポリイソシアネート組成物を含む接着剤。

【請求項13】

請求項1～7のいずれか一項に記載のプレポリマーから、または請求項9に記載のポリイソシアネート組成物から製造される一成分セルフレベリング液体膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、イソシアネートベースのプレポリマーおよびそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

さまざまなポリウレタン製品を製造するのに、業界ではイソシアネート基を有するプレポリマーが一般的に使用されている。これらのプレポリマーは通常、ポリオールと過剰のモノメリックポリイソシアネート〔例えば、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)等のジイソシアネート〕を反応させることによって製造される。これらのプレポリマーを製造するための方法に付きものの欠点は、未反応のモノマーが残存することである。

【0003】

20

本業界では、プレポリマー中の遊離モノマー含量を減少させるための方法が幾つかある。モノマーは蒸留によってストリップングすることができ、より蒸気圧の高いジイソシアネートベースプレポリマーの場合は特にそうである。他方、メチレンジフェニルジイソシアネートは極めて低い蒸気圧を有する。さらに、蒸気圧は濃度に比例する。こうしたことが組み合わさって、プレポリマーからメチレンジフェニルジイソシアネートモノマーを極めて低いレベルにまで除去することが極めて困難となる。さらに、蒸留時の温度を220より高くしないのが好ましい。MDIがカルボジイミドとCO₂を形成し始めることがあるからである。このプロセスは費用がかかり、高コストの装置、および低真空ポンプのための多額の投資を必要とする。

【0004】

30

これとは別に、非対称プレポリマー化(asymmetric prepolymerization)によって遊離モノマー含量を減らすことができる。しかしながら、その結果、かなりの2,4-異性体含量のために、水との反応性および硬化挙動が極めて低下することがある。このようなプレポリマーに対する機械的特性も、より望ましくないものとなる。さらに、原材料の入手可能性と価格も問題となる場合がある。

【0005】

したがって、上記問題点の1つ以上を克服するプレポリマーおよび前記プレポリマーを製造するための方法が依然として求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

本発明の目的は、上記問題点の1つ以上を克服することである。さらに詳細には、本発明の目的は、プレポリマー中の遊離モノマー含量を減少させることである。さらに詳細には、本発明の目的は、低粘度による良好な加工性を保持しつつ、プレポリマー中の遊離モノマー含量を減少させることである。さらに詳細には、本発明の目的は、良好な機械的特性を保持しつつ、プレポリマー中の遊離モノマー含量を減少させることである。さらに詳細には、本発明の目的は、低粘度と良好な機械的特性による良好な加工性を保持しつつ、プレポリマー中の遊離モノマー含量を減少させることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

驚くべきことに、選定された濃度での少なくとも1種の一価のアルコール、チオール、もしくは第二アミンとイソシアネートとを混合または反応させることによって、これら目的の1つ以上を達成することができる、ということを本発明者らは見出した。

【0008】

本発明の第1の態様によれば、イソシアネート含有プレポリマーが提供され、該プレポリマーは、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物と少なくとも1種のイソシアネートとを反応させることによって得ることができ、ここでイソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005 ~ 1.0000の範囲、好ましくは0.0005 ~ 0.7500の範囲、好ましくは0.001 ~ 0.600の範囲であり、前記少なくとも1種の第1の化合物が、イソシアネート含有プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて存在する。

10

【0009】

第2の態様によれば、本発明はさらに、(a)一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物と少なくとも1種のイソシアネートとを反応させる工程、ここでイソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005 ~ 1.0000の範囲、好ましくは0.0005 ~ 0.7500の範囲、さらに好ましくは0.001 ~ 0.600の範囲であり、前記少なくとも1種の第1の化合物が、イソシアネート含有プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて存在する；及びこれによりイソシアネート含有プレポリマーを製造すること；を含む、本発明の第1の態様に従ったイソシアネート含有プレポリマーの製造方法を包含する。

20

【0010】

第3の態様によれば、本発明は、本発明の第1の態様に従ったイソシアネート含有プレポリマーを含むポリイソシアネート組成物を包含する。

第4の態様によれば、本発明はさらに、ポリウレタンを製造するために、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーを使用すること、あるいは本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物を使用すること、を包含する。

【0011】

第5の態様によれば、本発明はさらに、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーを、あるいは本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物を、一成分系接着剤として、または二成分系接着剤中の一成分として使用することを包含し、ここで該接着剤はホットメルト接着剤または貼り合わせ用接着剤であるのが好ましい。

30

【0012】

第6の態様によれば、本発明は、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーまたは本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物を含む接着剤を包含する。

本発明の第7の態様によれば、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーから製造される、あるいは本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物から製造される一成分系セルフレベルリング液体膜(a one component self leveling liquid membrane)を包含する。

40

【0013】

独立クレームと従属クレームは、本発明の特定の特徴と好ましい特徴を明確に記している。従属クレームからの特徴は、必要に応じて、独立クレームの特徴または他の従属クレームの特徴と組み合わせることができる。

【0014】

本発明の上記の特性、特徴、および利点、ならびに他の特性、特徴、および利点は、本発明の原理を例を挙げて説明している下記の詳細な説明から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、2種のジオール、2種のモノオール、または1種のモノオールを使用して製

50

造した種々のプレポリマーに対する、プレポリマーのNCO含量対遊離モノマー含量を表わしている。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の配合物を説明する前に、理解しておかねばならないことは、本発明が、記載される特定の配合物に限定されない(当然ながら、こうした配合物は変わってよいからである)、という点である。さらに、理解しておかねばならないことは、本明細書で使用されている用語は、限定することを意図していない(本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定されるからである)、という点である。

【0017】

本明細書で使用している単数形「a」、「an」、および「the」は、特に文脈が明確に指示していない限り、単数の指示対象と複数の指示対象の両方を含む。例えば「イソシアネート基(an isocyanate group)」は、1つのイソシアネート基または2つ以上のイソシアネート基を意味する。

【0018】

本明細書で使用している「含む(comprising)」、「含む(comprises)」、および「～で構成される(comprised of)」という用語は、「含む(including)」、「含む(includes)」、「含む(containing)」、または「含む(contains)」と同義であり、包含的で制約がなく、記載されていない追加のメンバー、要素、もしくは方法の工程を除外しない。言うまでもないことであるが、本明細書で使用している「含む(comprising)」、「含む(comprises)」

【0019】

本明細書全体を通して、「約(about)」という用語は、ある値が、当該値を決定するのに使用される機器や方法に対する誤差の標準偏差を含む、ということを示すために使用されている。

【0020】

本明細書で使用している「重量%(% by weight)」、「重量%(wt%)」、「重量%(weight percentage)」、または「重量%(percentage by weight)」という用語は、互換性があるようにして使用されている。

【0021】

端点による数値範囲の記載は全ての整数を含み、必要に応じて、当該範囲内に包含されている小数を含む(例えば、1～5は、例えば素子数に言及しているとはき1、2、3、および4を含んでよく、例えば測定値に言及しているときは1.5、2、2.75、および3.80を含んでよい)。さらに、端点の記載はそれら自体の端点値を含む(例えば、1.0～5.0は1.0と5.0の両方を含む)。本明細書に記載の数値範囲はいずれも、その中に包含されている全ての部分的範囲を含むように意図されている。

【0022】

本明細書に記載の全ての文献の開示内容全体を、参照により本明細書に含める。特に、本明細書にて具体的に言及されている文献全ての開示内容を参照により本明細書に含める。

【0023】

特に明記しない限り、本発明を開示する上で使用されている用語(技術用語と科学用語を含む)は全て、本発明が属する技術分野の当業者が一般的に理解しているような意味を有する。本発明の開示内容がより良く理解できるよう、さらなるガイダンスによって用語の定義がなされている。

【0024】

下記の本文部分において、本発明の異なる態様がより詳細に記載されている。記載されているそれぞれの態様は、組み合わせることができないことが明確に示されていない限り

10

20

30

40

50

、他の任意の1つの態様もしくは複数の態様と組み合わせることができる。特に、好ましいか又は有利であることが示されている任意の特徴を、好ましいか又は有利であることが示されている他の任意の1つの特徴もしくは複数の特徴と組み合わせることができる。

【0025】

本明細書全体を通して「1つの実施態様(one embodiment)」または「ある実施態様(an embodiment)」という言及は、該実施態様に関連して記載されている特定の特徴、構造、または特性が、本発明の少なくとも1つの実施態様中に含まれている、ということを意味している。したがって、本明細書全体の種々の箇所において「1つの実施態様(one embodiment)」または「ある実施態様(an embodiment)」というフレーズが出てきても、必ずしも全て同じ実施態様に言及しているわけではない(同じ実施態様に言及している場合もあるが) 10。さらに、本発明の開示内容からして当業者には言うまでもないことであるが、1つ以上の実施態様において、特定の特徴、構造、または特性を任意の適切な仕方で組み合わせることができる。さらに、本明細書に記載の幾つかの実施態様は幾つかの特徴(しかしながら、他の実施態様に含まれている他の特徴ではない)を含むが、異なる実施態様の特徴の組合わせは、本発明の範囲内に含まれるように、そして異なる実施態様を形成するように意図されている(当業者には言うまでもないことであろう)。例えば、添付の特許請求の範囲においては、特許請求されている実施態様のいずれも、任意の組合わせにて使用することができる。

【0026】

本発明の第1の態様によれば、イソシアネート含有プレポリマーが提供され、該プレポリマーは、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物と少なくとも1種のイソシアネートとを反応させることによって得ることができる。ここでイソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005 ~ 1.0000の範囲、好ましくは0.0005 ~ 0.7500の範囲、さらに好ましくは0.001 ~ 0.600の範囲であり、前記少なくとも1種の第1の化合物が、イソシアネート含有プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて存在する。前記プレポリマーはさらに、少なくとも1種のイソシアネートと、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物とを混合することによって得ることも 20 30 できる。

【0027】

本明細書で使用している「イソシアネート含有プレポリマー」という用語は、少なくとも1つのイソシアネート基(-N=C=O)を含むプレポリマー(イソシアネート基は末端基であってよい)を表わしている。イソシアネート基は末端基であるのが好ましい。

【0028】

イソシアネート含有プレポリマーのNCO価(NCOパーセントまたはNCO含量とも呼ばれる)は、DIN53185スタンダードに従ったジブチルアミンを使用する滴定によって測定するのが好ましい。NCO価は重量%にて表示される。

【0029】

OH価(OH value)〔OH価(OH numberまたはOH含量とも呼ばれる)〕は、ASTM D1957スタンダードに従って測定するのが好ましい。OH価は、mgKOH/gにて表示される。SH価(メルカプト価とも呼ばれる)は、KOHを使用する滴定によって測定することができる。簡単に言えば、適切なルイス酸の存在下にて、SH基を無水酢酸でアセチル化する。過剰の無水酢酸を水で加水分解し、得られる酢酸を水酸化カリウム溶液で滴定する。SH価は、次の式を使用して算出することができる: SH価(mgKOH/g) = $14.025 \times (B - A) \times N / S$ 。ここでSはサンプル重量(g)であり; Aは、サンプルを滴定するのに必要とされる水酸化カリウム溶液の量(ml)であり; Bは、ブランク試験に必要とされる水酸化カリウム溶液の量(ml)であり; そしてNは、水酸化カリウム溶液の規定度である。 40

【0030】

NH価は、プロモクレゾールグリーン溶液を指示薬として使用することで、標準化した0. 50

1N塩酸を使用する、エタノール溶液中でのサンプルの滴定によって測定することができる。

【0031】

イソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005～1.000の範囲、好ましくは0.0005～0.7500の範囲であるとき、この比は、好ましくは0.0010～0.6000の範囲、好ましくは0.0010～0.2000の範囲、好ましくは0.0010～0.1000の範囲、好ましくは0.0010～0.0500の範囲、好ましくは0.0010～0.0200の範囲、好ましくは0.0020～0.0200の範囲、例えば0.0050～0.0200の範囲、例えば0.0100～0.0200の範囲である。

【0032】

プレポリマーのNCO値は、高くても15.0%であるのが好ましく、好ましくは高くても10.0%であり、好ましくは高くても5.0%であり、好ましくは高くても2.0%である。

第1の化合物は一価アルコールであるのが好ましい。

【0033】

本明細書で使用している「一価アルコール(monohydric alcohol)」、「モノアルコール(mono-alcohol)」、「モノオール(mono-ol)」、または「モノオール(monol)」という用語は、同じことを表わしており、互換性があるようにして使用されており、1つの、そして1つだけの遊離ヒドロキシル(-OH)基を含有するアルコールを表わしている。

【0034】

好適な一価アルコールの例は、遊離OH基を1つだけ含有する C_{1-20} の直鎖、分岐鎖、もしくは環状ヒドロキシルアルキル(一価 C_{1-20} ヒドロキシルアルキルとも呼ばれる);遊離OH基を1つだけ含有するポリエステル(一価ポリエステル);遊離OH基を1つだけ含有するヘテロサイクリル(一価ヘテロサイクリル);遊離OH基を1つだけ含有する酸素含有ヘテロサイクリル;およびこれらのブレンド;を含むが、これらに限定されない。例えば、前記一価アルコールは、 C_{1-20} 一価ヒドロキシルアルキル、 C_{2-18} 一価ヒドロキシルアルキル、 C_{3-18} 一価ヒドロキシルアルキル、 C_{4-18} 一価ヒドロキシルアルキル、 C_{5-18} 一価ヒドロキシルアルキル、 C_{6-18} 一価ヒドロキシルアルキル、または C_{6-18} 一価ヒドロキシルアルキルであってよい。好適なポリエステルは、少なくとも1つのエステル基を含有していて、少なくとも4炭素原子で構成される少なくとも1つのペンダントアルキル基またはペンダントアルケニル基を有する化合物を含む。好適な一価酸素含有ヘテロサイクリルの例は、環状トリメチロールプロパンホルマールとトリメチロールプロパンオキセタンである。好ましい実施態様では、第1の化合物は、一価ポリエステル、一価 C_{1-20} ヒドロキシルアルキル、および一価ヘテロサイクリルを含む群から選ばれる一価アルコールである。一価アルコールは、一価ポリエステルまたは C_{10-20} ヒドロキシルアルキルであるのが好ましい。一価アルコールは、一価ポリエステルであるのが好ましい。ある実施態様では、一価アルコールは C_{10-20} ヒドロキシルアルキルである。

【0035】

本明細書で使用している基または基の一部としての「アルキル」という用語は、好ましくは鎖中に少なくとも4個の炭素原子を有する、不飽和部位をもたない分岐鎖、直鎖、または環状の炭化水素を表わす。炭素原子の後に下付き文字が使用されている場合、下付き文字は、命名された基が含んでよい炭素原子の数を表わす。したがって、例えば C_{1-20} アルキルは、1～20個の炭素原子で構成されるアルキルを意味する。

【0036】

本明細書で使用している「ヒドロキシルアルキル」および「一価ヒドロキシルアルキル」という用語は、1つのヒドロキシル(-OH)置換基で置換されている上記アルキル基を表わす。

本明細書で使用している基または基の一部としての「アルケニル」という用語は、好ましくは鎖中に少なくとも4個の炭素原子を有する、少なくとも1つ(通常は1～3つ、好ましくは1つ)の不飽和部位(すなわち炭素-炭素 sp^2 二重結合)をもつ分岐鎖、直鎖、または環状の炭化水素を表わす。二重結合は、シス配置またはトランス配置であってよい。

【0037】

ある実施態様では、第1の化合物がチオールである。本明細書で使用している「チオール」という用語は、少なくとも1つ(好ましくは1つ)の遊離スルフヒドリル(-SH)基を含む化合物を表わす。好適なチオールは、 C_{1-15} (好ましくは C_{2-5})の直鎖もしくは分岐鎖チオアルキル、または1つ以上のチオール基で置換されたポリエステルから選ぶことができる。好適なポリエステルは、少なくとも1つのエステル基を含有していて、少なくとも4個の炭素原子で構成される少なくとも1つのペンダントアルキル基もしくはペンダントアルケニル基を有する化合物を含み、ここで前記アルキル基もしくは前記アルケニル基が少なくとも1つのチオール基で置換されている。好適なチオールは、エタンチオール(e-メルカプタン)、ブタンチオール(n-ブチルメルカプタン)、tert-ブチルメルカプタン、およびペンタンチオール(ペンチルメルカプタン)(例えば1-ペンタンチオール)を含む群から選ぶことができる。

10

【0038】

ある実施態様では、第1の化合物が第二アミンである。本明細書で使用している「第二アミン」という用語は、少なくとも1つの第二アミン基を含む(好ましくは1つの、そして1つだけの第二アミン基を含む)化合物を表わす。好適なアミンの例はN,N,N',N'-テトラメチルジプロピレントリアミン〔Jeffcat Z-130(Huntsman社から市販)としても知られている〕であるが、これに限定されない。

【0039】

前記第1の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて、好ましくは少なくとも45重量%の量にて、好ましくは少なくとも50重量%の量にて、好ましくは少なくとも55重量%の量にて、好ましくは少なくとも60重量%の量にて、好ましくは少なくとも65重量%の量にて、好ましくは少なくとも70重量%の量にて、好ましくは少なくとも75重量%の量にて、好ましくは少なくとも80重量%の量にて存在する。幾つかの実施態様では、前記第1の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%~多くても90重量%の合計量にて、好ましくは少なくとも50重量%~多くても90重量%の量にて、好ましくは少なくとも60重量%~多くても90重量%の量にて、好ましくは少なくとも70重量%~多くても90重量%の量にて、好ましくは少なくとも80重量%~多くても87重量%の量にて存在してよい。

20

【0040】

第1の化合物を少なくとも40重量%の量にて使用することによって、プロセスに適した粘度が得られ、さらにプレポリマーの相溶性と安定性も改良される。

30

ある実施態様では、前記第1の化合物が一価アルコールであり、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて、好ましくは少なくとも45重量%の量にて、好ましくは少なくとも50重量%の量にて、好ましくは少なくとも55重量%の量にて、好ましくは少なくとも60重量%の量にて、好ましくは少なくとも65重量%の量にて、好ましくは少なくとも70重量%の量にて、好ましくは少なくとも75重量%の量にて存在する。

【0041】

幾つかの実施態様では、前記一価アルコールは、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%~多くても90重量%の合計量にて、好ましくは少なくとも50重量%~多くても90重量%の量にて存在してよい。

40

【0042】

第1の化合物は、32~20,000ダルトンの範囲の重量平均分子量を有する一価アルコールであるのが好ましい。第1の化合物は、100~15,000ダルトンの範囲の、好ましくは800~10,000ダルトンの範囲の重量平均分子量を有する一価アルコールであるのが好ましい。

【0043】

幾つかの実施態様では、前記第1の化合物は、少なくとも1つの第三アミン基を含む。例えば、前記第1の化合物は、少なくとも1つの第三アミン基を含む一価アルコールであってよい。例えば、前記一価アルコールは、少なくとも1つの第三アミン基で置換された一価ポリエステル、少なくとも1つの第三アミン基で置換された一価 C_{1-20} ヒドロキシアルキル、または少なくとも1つの第三アミン基で置換された一価ヘテロサイクリルであってよい

50

。このような第三アミノ基を使用して発泡・ゲル化触媒活性を増大させることができる。第三アミノ基を含む好ましい化合物は、N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル(Jeffcat ZF-10としても知られている、Huntsman社から市販)、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール(DMEEまたはJeffcat ZR-70としても知られている、Huntsman社から市販)、N,N,N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン(Jeffcat Z-10としても知られている、Huntsman社から市販)、N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン(Jeffcat ZR-50としても知られている、Huntsman社から市販)、およびN,N-ジメチルエタノールアミン(DMEAとしても知られている、Huntsman社から市販)を含む群から選ぶことができる。

【0044】

10

必要に応じて、少なくとも1種のイソシアネートまたは少なくとも1種のイソシアネートと第1の化合物との反応生成物を、(好ましくは引き続き)一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第2の化合物と混合することができ、ここで前記第1と第2の化合物とは異なる。前記の少なくとも1種のイソシアネートまたは少なくとも1種のイソシアネートと第1の化合物との反応生成物を、(好ましくは引き続き)一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第2の化合物(例えば少なくとも2種、例えば少なくとも3種の化合物)と反応させるのが好ましく、ここで前記第1とさらなる化合物とは異なる。幾つかの実施態様では、混合工程及び/又は反応工程は同時に行われる。混合工程及び/又は反応工程は、段階的に行うのが好ましい。

20

【0045】

第1の化合物とは異なる、さらなる一価のアルコール、チオール、または第二アミンを加えることのメリットは、遊離イソシアネートモノマー含量をさらに減らすことにある。

ある実施態様では、前記少なくとも1種のイソシアネートを、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる2種以上の化合物と混合する、及び/又は、反応させる。

【0046】

少なくとも1種の第2の化合物は一価アルコールであるのが好ましい。前記一価アルコールは、一価ポリエステル、一価 C_{1-20} ヒドロキシアルキル、および一価ヘテロサイクリルを含む群から選ぶことができる。少なくとも1種の第2の化合物は、30~20,000ダルトンの範囲の重量平均分子量を有する一価アルコールであるのが好ましい。少なくとも1種の第2の化合物は、100~10,000ダルトンの範囲の重量平均分子量を有する一価アルコールであるのが好ましい。

30

【0047】

幾つかの実施態様では、前記第2の化合物は、前記第1の化合物より低い重量平均分子量を有する。幾つかの実施態様では、前記第2の化合物は、前記第1の化合物とは異なる立体障害を有する。これは、例えば、第1と第2の化合物に対して異なる分岐構造を使用することによって得ることができる。

【0048】

第1の化合物が一価アルコールであって、第2の化合物が、第1の化合物とは異なる別の一価アルコールであるのが好ましい。前記第1と第2の一価アルコールは、異なる重量平均分子量Mw及び/又は異なるOH価を有してよい。好ましい実施態様では、前記第2の一価アルコールは、前記第1の一価アルコールより低い重量平均分子量を有する。好ましい実施態様では、第1と第2の一価アルコールは異なる立体障害を有する。

40

【0049】

幾つかの実施態様では、前記第2の化合物は、少なくとも1つの第三アミノ基を含む。例えば、前記第1の化合物及び/又は前記少なくとも1種の第2の化合物は、少なくとも1つの第三アミノ基を含む一価アルコールであってよい。例えば、前記一価アルコールは、少なくとも1つの第三アミノ基で置換された一価ポリエステル、少なくとも1つの第三アミノ基で置換された一価 C_{1-20} ヒドロキシアルキル、または少なくとも1つの第三アミノ基で置換

50

された一価ヘテロサイクリルであってよい。このような第三アミノ基を使用して発泡・ゲル化触媒活性を増大させることができる。第三アミノ基を含む好ましい化合物は、N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル(Jeffcat ZF-10としても知られている、Huntsman社から市販)、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール(DMEEまたはJeffcat ZR-70としても知られている、Huntsman社から市販)、N,N,N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン(Jeffcat Z-110としても知られている、Huntsman社から市販)、N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン(Jeffcat ZR-50としても知られている、Huntsman社から市販)、およびN,N-ジメチルエタノールアミン(DMEAとしても知られている、Huntsman社から市販)を含む群から選ぶことができる。

【0050】

10

幾つかの実施態様では、前記第2の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.001重量%の量にて存在する。幾つかの実施態様では、前記第2の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.010重量%の量にて存在する。幾つかの実施態様では、前記第2の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.100重量%の量にて存在する。幾つかの実施態様では、前記第2の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として多くても10.0重量%、好ましくは多くても5.0重量%、好ましくは多くても2.0重量%、好ましくは多くても1.0重量%、好ましくは多くても0.5重量%の量にて存在する。好ましい実施態様では、前記第2の化合物が一価アルコールであり、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.001重量%の量にて存在する。好ましい実施態様では、前記第2の化合物が一価アルコールであり、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.010重量%の量にて存在する。好ましい実施態様では、前記第2の化合物が一価アルコールであり、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.100重量%の量にて存在する。好ましい実施態様では、前記第2の化合物が、少なくとも1つの第三アミノ基を含む一価アルコールであり、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.001重量%の量にて存在する。

20

【0051】

ある実施態様では、前記第2の化合物が少なくとも1つの第三アミノ基を含み、プレポリマーの総重量を基準として、少なくとも0.001重量%で多くても2.0重量%の合計量にて存在する。ある実施態様では、前記第2の化合物が、少なくとも1つの第三アミノ基を含む一価アルコールであり、プレポリマーの総重量を基準として、少なくとも0.001重量%で多くても2.0重量%の合計量にて存在する。

30

【0052】

幾つかの実施態様では、前記少なくとも1種の第1の化合物が、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の、好ましくは少なくとも50重量%の量にて存在し、前記第2の化合物が、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.001重量%の量にて存在する。

【0053】

幾つかの実施態様では、前記第1と第2の化合物が一価アルコールであり、前記少なくとも1種の第1の一価アルコールが、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の、好ましくは少なくとも50重量%の量にて存在し、前記第2の一価アルコールが、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.1重量%の量にて存在する。

40

【0054】

幾つかの実施態様では、前記第1と第2の化合物が一価アルコールであり、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40.1重量%の、好ましくは少なくとも50.1重量%の、好ましくは少なくとも60.1重量%の合計量にて存在してよく、前記第2の一価アルコールが、前記少なくとも1種の第1の一価アルコールより低い重量平均分子量を有する。

【0055】

幾つかの実施態様では、前記第1と第2の化合物が一価アルコールであり、前記第1の化合物が、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の量にて存在し、前記第2の化合物が、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.1重量%の量にて存在し、

50

前記第1の化合物より低い重量平均分子量を有する。

【0056】

ある実施態様では、本発明は、本発明の第1の態様に従ったイソシアネート含有プレポリマーを提供し、ここでイソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、前記第1と第2の化合物の、それぞれOH価、SH価、またはNH価の加重平均との比が0.0005～1.000の範囲、好ましくは0.0005～0.7500の範囲、例えば0.0010～0.600の範囲である。

【0057】

ある実施態様では、本発明は、本発明の第1の態様に従ったイソシアネート含有プレポリマーを提供し、ここでイソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、全ての一価のアルコール、チオール、または第二アミンの、それぞれOH価、SH価、またはNH価の加重平均との比が0.0005～1.000の範囲、好ましくは0.0005～0.7500の範囲、例えば0.0010～0.600の範囲である。

10

【0058】

加重平均は、以下のように算出することができる。例えば、第1のモノオール4部と第2のモノオール3部が存在する場合、OH価の加重平均は、 $(4 \times \text{モノオール1のOH価} + 3 \times \text{モノオール2のOH価}) / (4 + 3)$ 。

【0059】

イソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、2種以上の一価のアルコール、チオール、または第二アミンの、それぞれOH価、SH価、またはNH価の加重平均との比が0.0005～1.000の範囲、好ましくは0.0005～0.7500の範囲であるとき、この比は、好ましくは0.0010～0.6000の範囲、好ましくは0.0010～0.2000の範囲、好ましくは0.0010～0.1000の範囲、好ましくは0.0010～0.0500の範囲、好ましくは0.0010～0.0200の範囲、好ましくは0.0020～0.0200の範囲(例えば0.0050～0.0200の範囲)、好ましくは0.0050～0.0150の範囲である。

20

【0060】

幾つかの実施態様では、第1の化合物が、遊離OH基を1つだけ含有するポリエステルであり、1つだけの遊離OH基を、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の量にて含有するポリエステルポリオールであるのが好ましい。幾つかの実施態様では、第1の化合物が一価ポリエステルであってよく、そして第2の化合物が、一価 C_{1-20} ヒドロキシアルキルもしくはこれらのブレンド、および一価ヘテロサイクリルから選ばれる一価アルコールであってよい。例えば、第1の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の量にて存在する一価ポリエステルであってよく、第2の化合物は、一価 C_{1-20} ヒドロキシアルキルもしくはこれらのブレンド、および一価ヘテロサイクリルから選ぶことができ、そして第2の化合物は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.1重量%の量にて存在してよい。

30

【0061】

本発明の第1の態様に従ったプレポリマーは、少なくとも1種のイソシアネートを含む。少なくとも1種のイソシアネートは、メチレンジフェニルジイソシアネートを含むのが好ましい。好ましい実施態様では、メチレンジフェニルジイソシアネートは、少なくとも2.0の、好ましくは少なくとも2.2の、さらに好ましくは少なくとも2.4の、さらに好ましくは少なくとも2.6の、さらに好ましくは少なくとも2.8の官能価を有する。本明細書で使用している「官能価」という用語は、1分子当たりのイソシアネート基の平均数を表わす(イソシアネート中に存在する統計的に関連した分子数に対して平均する)。

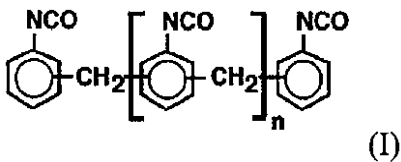
40

【0062】

ある実施態様では、少なくとも1種のイソシアネートは、ピュアMDI(2,4'-、2,2'-、および4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート)と式(I)

【0063】

【化 1】



【 0 0 6 4 】

(式中、nは、1～10、好ましくは1～5であってよい整数である)の高級同族体との任意の混合物であってもよいポリメリックメチレンジフェニルジイソシアネートを含む。

ある実施態様では、少なくとも1種のイソシアネートは、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも25重量%、好ましくは少なくとも30重量%の量にて存在する。

【 0 0 6 5 】

少なくとも1種のイソシアネートはさらに、別のポリイソシアネート含んでよい。ポリイソシアネートは、少なくとも2.8、好ましくは少なくとも2.9、好ましくは少なくとも3.0の官能価を有する高官能価ポリメリックポリイソシアネートを含む。本発明のプレポリマーにおいて使用することができるポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート；任意の適切な異性体混合物でのm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、およびトリレン-2,6-ジイソシアネート〔トルエンジイソシアネートとしても知られており、TDIとも呼ばれる(例えば、2,4-TDIや2,6-TDI)〕；クロロフェニレン-2,4-ジイソシアネート；ナフタレン-1,5-ジイソシアネート；ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート；4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチル-ジフェニル；3-メチル-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート；ジフェニルエーテルジイソシアネート；シクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、シクロヘキサン-2,3-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシル-2,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシル-2,6-ジイソシアネート、これらの混合物、およびビス-(イソシアナートシクロヘキシル)メタン〔例えば4,4'-ジイソシアナートジシクロヘキシルメタン(H12MDI)〕等の脂環式ジイソシアネート；2,4,6-トリイソシアナートトルエンや2,4,4-トリイソシアナートジフェニルエーテル等のトリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)；ブチレンジイソシアネート；トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート；イソシアナートメチル-1,8-オクタンジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート(TMxDI)；1,4-シクロヘキサンジイソシアネート(CDI)；ならびにトリジンジイソシアネート(TODI)；などがあるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 6 】

本発明の第1の態様に従ったプレポリマーは、低粘度のために改良された加工性を有することができる、ということを本発明者らは見出した。この効果は、可塑剤を加えなくても観察された。

【 0 0 6 7 】

粘度は、可塑剤または粘度低下剤を加える前に測定するのが好ましい(本明細書では「非可塑化プレポリマー(non-plasticized prepolymer)」と呼ぶ)。好ましい実施態様では、(非可塑化)プレポリマーの粘度は、1000～200,000mPa.sの範囲、例えば1500～150,000mPa.sの範囲、例えば2000～100,000mPa.sの範囲、例えば2500～50,000mPa.sの範囲、例えば5000～20,000mPa.sの範囲、例えば5000～18,000mPa.sの範囲、例えば5000～15,000mPa.sの範囲であり、ここで粘度は、いかなる可塑剤もプレポリマーに加えないで、ASTM D4889スタンダードに従って、B型粘度計(モデルDV-II、スピンドル21、フルスケールの30～80%に従ったrpm)を使用して25℃にて測定する。

【 0 0 6 8 】

さらに、本発明のプレポリマーでは、遊離イソシアネートモノマー(例えば、2,4'-異性体、2,2'-異性体、4,4'-異性体、およびこれらの混合物の形でのメチレンジフェニルジイソシアネートモノマー)の含量を少なくすることができる、ということを本発明者らは見

出した。

【0069】

幾つかの実施態様では、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーは、プレポリマーの総重量を基準として、多くても10重量%の遊離イソシアネートモノマー、好ましくは多くても5.0重量%の遊離イソシアネートモノマー、好ましくは多くても3.0重量%の遊離イソシアネートモノマー、好ましくは多くても2.0重量%の遊離モノマー、好ましくは多くても1.0重量%の遊離モノマー、好ましくは多くても0.5重量%の遊離モノマー、最も好ましくは多くても0.1重量%の遊離モノマーを含む。遊離イソシアネートモノマーの含量は、可塑剤または粘度低下剤を加える前に測定するのが好ましい。遊離イソシアネートモノマーの含量は、HPLC GC定量分析によって測定するのが好ましい。

10

【0070】

本発明のプレポリマーは1種以上の添加剤を含んでよい。幾つかの実施態様では、添加剤は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも0.01重量%(例えば少なくとも0.03重量%、例えば例えば少なくとも0.1重量%)、好ましくは少なくとも0.3重量%(例えば少なくとも0.5重量%、例えば少なくとも1.0重量%)の量にて存在する。

【0071】

添加剤は可塑剤であってよい。プレポリマー中の可塑剤の量は制限するのが好ましい。好ましい実施態様では、プレポリマーは、プレポリマーの総重量を基準として0.0重量%～多くても50.0重量%の可塑剤、好ましくは0.0重量%～多くても15.0重量%の可塑剤、好ましくは0.0重量%～多くても10.0重量%の可塑剤、好ましくは0.0重量%～多くても5.0重量%の可塑剤、好ましくは0.0重量%～多くても1.0重量%の可塑剤、好ましくは0.00重量%～多くても0.01重量%の可塑剤、好ましくは0.000重量%～多くても0.001重量%の可塑剤を含む。

20

【0072】

本発明の目的に適う適切な可塑剤は、二塩基性もしくは多塩基性カルボン酸と一価アルコールとのエステル等の、当業界に公知の従来の可塑剤を含む。このようなポリカルボン酸の例は、コハク酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、ダイマー脂肪酸とトリマー脂肪酸(例えばオレイン酸)、およびこれらの組み合わせ(これらはモノマー脂肪酸と混合することができる)を含む群から選ぶことができるが、これらに限定されない。好適な一価アルコールは、上記にて例示したとおりである。

30

【0073】

好適な可塑剤の他の例は、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジメチル、およびフタル酸ジブチル等のフタル酸エステル;リン酸トリブチル、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリフェニル、およびリン酸クレジルジフェニル等のリン酸エステル;塩素化ビフェニル;芳香族油;アジピン酸ジイソノニルやアジピン酸ジ-(2-エチルヘキシル)等のアジピン酸エステル;ならびにこれらの組み合わせ;を含む群から選ぶことができる。好適な可塑剤の特定の例は、BASF社からPALATINOL(登録商標)の商品名にて〔例えばPALATINOL(登録商標)711P〕、およびPLASTOMOLL(登録商標)の商品名にて〔例えば、PLASTOMOLL(登録商標)DNAやPLASTOMOLL(登録商標)DOA〕市販されている。

40

【0074】

好適な可塑剤の他の例は、上記した分岐もしくは非分岐の脂肪族アルコール、脂環式アルコール、および芳香族アルコールのリン酸エステルを含む。適切な場合は、ハロゲン化アルコールのリン酸エステル(例えばトリクロロエチルホスフェート)も使用することができる。理解しておかねばならないことは、上記のアルコールとカルボン酸の混合エステルも使用することができる、という点である。本発明の目的に対し、いわゆるポリメリック可塑剤も使用することができる。このような可塑剤の例は、アジピン酸、セバシン酸、またはフタル酸のポリエステルを含む群から選ぶことができる。フェノールアルキルスルホ

50

ネート(例えばフェニルパラフィンスルホネート)も使用することができる。理解しておかねばならないことは、プレポリマーは、上記可塑剤の2種以上のいかなる組み合わせも含んでよい、という点である。これとは別に、このような可塑剤はさらに、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートから選ぶこともできる。これらは、Huntsman社からJeffsol(登録商標)の商標で市販されている。

【0075】

添加剤はアミンであってよい。好ましい実施態様では、プレポリマーは少なくとも1種のアミンを含む。アミンは第二アミン(例えばジブチルアミン)であるのが好ましい。

本発明の第2の態様によれば、本発明の第1の態様に従ったイソシアネート含有プレポリマーの製造方法が提供され、該製造方法は、(a)一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第1の化合物と少なくとも1種のイソシアネートとを反応させる工程、ここでイソシアネート含有プレポリマーのNCO価と、それぞれ前記一価のアルコール、チオール、または第二アミンのOH価、SH価、もしくはNH価との比が、0.0005~1.0000の範囲、好ましくは0.0005~0.7500の範囲、好ましくは0.001~0.600の範囲であり、前記少なくとも1種の第1の化合物が、イソシアネート含有プレポリマーの総重量を基準として少なくとも40重量%の合計量にて存在する;これによってイソシアネート含有プレポリマーを製造すること;を含む。幾つかの実施態様では、少なくとも1種のイソシアネートがメチレンジフェニルジイソシアネートを含む。

【0076】

幾つかの実施態様によれば、該製造方法はさらに、(b)必要に応じて、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第2の化合物と、少なくとも1種のイソシアネート及び/又は工程(a)の生成物とを反応させる工程を含み、ここで前記第2の化合物は、前記第1の化合物とは異なる。

【0077】

幾つかの実施態様では、第2の態様に従った製造方法は、(b)引き続き、一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる2種以上の第2の化合物と、少なくとも1種のイソシアネート及び/又は工程(a)の生成物とを反応させる工程をさらに含んでよく、ここで前記第2の化合物は、前記第1の化合物とは異なる。

【0078】

幾つかの実施態様では、第2の態様に従った製造方法は、(b)一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第2の化合物と、少なくとも1種のイソシアネート及び/又は工程(a)の生成物とを反応させる工程、ここで前記第2の化合物は、前記第1の化合物とは異なる;および(c)一価のアルコール、チオール、および第二アミンを含む群から選ばれる少なくとも1種の第3の化合物と、少なくとも1種のイソシアネート、及び/又は、工程(a)及び/又は(b)の生成物とを反応させる工程、ここで前記第3の化合物は、前記第1の化合物および前記第2の化合物とは異なる;をさらに含んでよい。

【0079】

好ましい実施態様では、少なくとも1つの混合/反応工程は、少なくとも60℃、好ましくは少なくとも65℃、好ましくは少なくとも70℃、好ましくは少なくとも75℃、好ましくは少なくとも80℃の温度にて行う。全ての混合工程と反応工程を前記温度で行うのが好ましい。

【0080】

一価アルコール等の化合物は、少なくとも1種のイソシアネートに徐々に(例えば段階的に)加えることもできるし、あるいは連続的(例えば少しずつ)に加えることもできる。化合物は、少しずつ連続的に加えるのが好ましい。一価アルコールは、少しずつ連続的に加えるのが好ましい。

【0081】

幾つかの実施態様では、少なくとも1つの混合/反応工程は、触媒の存在下で行うことができる。全ての混合工程と反応工程を触媒の存在下で行うことができる。

好適な触媒の例としては、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE、Huntsman社か

10

20

30

40

50

ら市販)等の非グラフト触媒、およびジメチルエタノールアミン(DMEA)や2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール(DMEE)等のグラフト触媒などがあるが、これらに限定されない。触媒は、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)または2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール(DMEE)が好ましい。触媒は、グラフト触媒であるのが好ましい。

【0082】

幾つかの実施態様では、触媒は有機金属触媒である。これらの実施態様では、触媒は、錫、鉄、鉛、ビスマス、水銀、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、およびこれらの組合わせを含む群から選ばれる元素を含む。特定の実施態様では、触媒は錫触媒を含む。本発明の目的に適う好適な錫触媒は、有機カルボン酸の錫(II)塩〔例えば、酢酸錫(II)、オクタン酸錫(II)、エチルヘキサン酸錫(II)、およびラウリン酸錫(II)〕から選ぶことができる。ある実施態様では、有機金属触媒はジブチル錫ジラウレート〔有機カルボン酸のジアルキル錫(IV)塩〕を含む。本発明の目的に適う好適な有機金属触媒の特定の例であるジブチル錫ジラウレートは、Air Products and Chemicals社からDABCO(登録商標)の商標で市販されている。有機金属触媒はさらに、有機カルボン酸の他のジアルキル錫(II)塩(例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫マレエート、およびジオクチル錫ジアセテート)を含んでよい。

10

【0083】

他の好適な触媒の例は、塩化鉄(II);塩化亜鉛;オクタン酸鉛;トリス(N,N-ジメチルアミノプロピル)-s-ヘキサヒドロトリアジンを含めたトリス(ジアルキルアミノアルキル)-s-ヘキサヒドロトリアジン;水酸化テトラメチルアンモニウムを含めた水酸化テトラアルキルアンモニウム;水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを含めたアルカリ金属水酸化物;ナトリウムメトキシドとカリウムイソプロポキシドを含めたアルカリ金属アルコキシド;10~20個の炭素原子及び/又はラテラルOH基を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩;トリエチルアミン;N,N,N'-テトラメチルエチレンジアミン;N,N-ジメチルアミノプロピルアミン;N,N,N',N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン;トリス(ジメチルアミノプロピル)アミン;N,N-ジメチルピペラジン;テトラメチルイミノ-ビス(プロピルアミン);ジメチルベンジルアミン;トリメチルアミン;トリエタノールアミン;N,N-ジエチルエタノールアミン;N-メチルピロリドン;N-メチルモルホリン;N-エチルモルホリン;ビス(2-ジメチルアミノ-エチル)エーテル;N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(DMCHA);N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン;1,2-ジメチルイミダゾール;3-(ジメチルアミノ)プロピルイミダゾール;N,N,N'-ジメチルアミノプロピルヘキサヒドロトリアジン;酢酸カリウム;N,N,N'-トリメチルイソプロピルアミンホルメート;およびこれらの組合わせ;を含む群から選ぶことができるが、これらに限定されない。理解しておかねばならないことは、触媒成分は、上記触媒の2種以上の任意の組合わせを含んでよい、という点である。

20

30

【0084】

触媒は、プレポリマーの総重量を基準として少なくとも10ppm、好ましくは少なくとも0.01重量%、好ましくは少なくとも0.20重量%の量にて存在する。

第3の態様によれば、本発明は、本発明の第1の態様に従ったイソシアネート含有プレポリマーを含むポリイソシアネート組成物を包含する。

【0085】

本発明は、接着剤、塗料、エラストマー、フォーム、またはポリウレタンを製造するための、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーの使用、または本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物の使用を包含する。本発明はさらに、前記の製造された接着剤、塗料、エラストマー、フォーム、またはポリウレタンを包含する。

40

【0086】

第4の態様によれば、本発明はさらに、ポリウレタンを製造するための、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーの使用、または本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物の使用を包含する。本発明はさらに、前記ポリウレタンを包含する。

【0087】

本発明は、一成分系(水分によって硬化させることができる)におけるプレポリマーの使

50

用を包含する。本発明はさらに、前記一成分系を包含する。本発明はさらに、二成分系における(好ましくは、二成分ポリウレタン系または二成分熱硬化性ポリイソシアヌレート系における)プレポリマーの使用を包含する。本発明はさらに、前記二成分系を包含する。

【0088】

第5の態様によれば、本発明はさらに、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーもしくは本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物の、一成分接着剤としての、または二成分接着剤中の成分としての使用を包含する。本発明はさらに、前記一成分接着剤または前記二成分接着剤を包含する。これらの接着剤は、物体を貼り合わせるのに使用するのが好ましい。

10

【0089】

第6の態様によれば、本発明は、本発明の第1の態様に従ったプレポリマーまたは本発明の第3の態様に従ったポリイソシアネート組成物を含む接着剤を包含する。

本発明によるプレポリマーまたはそれを用いて得られるポリイソシアネートは、一成分(1C)接着剤(例えば水分硬化)を配合するための原材料として特に有用であり、このとき遊離モノマー含量は、多くても1.0重量%、好ましくは多くても0.5重量%、好ましくは多くても0.2重量%、最も好ましくは多くても0.1重量%である。本発明によるプレポリマーまたはそれを用いて得られるポリイソシアネートはさらに、二成分(2C)接着剤を配合するのに特に有用であり、このとき遊離モノマー含量は多くても1.0重量%、好ましくは多くても0.5重量%、好ましくは多くても0.2重量%、最も好ましくは多くても0.1重量%である。

20

【0090】

一成分接着剤は、DIY(do-it-yourself)接着剤(空気中の水分と反応する)を含んでよい。二成分系はポリオールと反応してよい。接着剤はD4接着剤であるのが好ましい。本明細書で使用している「D4接着剤」とは、D4等級に対するEN204規格に対応した接着剤を表わしている。本発明の幾つかの実施態様では、プレポリマーは、DIY木材用接着剤に対するD4(EN204)規格を満たすと同時に、多くても1.0重量%、好ましくは多くても0.5重量%、好ましくは多くても0.2重量%、最も好ましくは多くても0.1重量%の遊離モノマー含量を示す。

30

【0091】

接着剤はホットメルト接着剤であるのが好ましい。本発明はさらに、前記ホットメルト接着剤を包含する。本発明によるプレポリマーまたはそれを用いて得られるポリイソシアネートは、反応性ホットメルト(RHM)接着剤を配合するのに特に有用であり、このとき遊離モノマー含量は、多くても1.0重量%、好ましくは多くても0.5重量%、好ましくは多くても0.2重量%、最も好ましくは多くても0.1重量%である。

【0092】

接着剤は、貼り合わせ用接着剤であるのが好ましい。本発明はさらに、前記貼り合わせ用接着剤を包含する。本発明によるプレポリマーまたはそれを用いて得られるポリイソシアネートは、貼り合わせ用接着剤を配合するのに特に有用であり、このとき遊離モノマー含量は、多くても1.0重量%、好ましくは多くても0.5重量%、好ましくは多くても0.2重量%、最も好ましくは多くても0.1重量%である。

40

【0093】

幾つかの実施態様では、プレポリマーは、貼り合わせ用接着剤を配合するのに、そして好ましくはフレキシブル包装用接着剤を配合するのに特に有用な場合がある。プレポリマーは、速硬性で低移行性の1Cおよび2Cフレキシブル包装用接着剤を配合するための原材料として特に有用である。

【0094】

貼り合わせ用接着剤は2C系であるのが好ましい。本発明の実施態様に従った幾つかの接着剤は、芳香族アミンの移行を減少させることにより〔すなわち、移行率を法律的に義務付けられている限度未満(例えば、ポリ芳香族アミンの含量が2ppb未満)にする〕、間接的

50

食品接触のためのフレキシブル包装に使用するのに適した接着剤を提供する。

【0095】

幾つかの実施態様では、これらのプレポリマーをベースとする二成分系は、永続的な粘着特性を達成することができる。したがって本発明はさらに、本発明のプレポリマーを使用して製造される感圧接着剤を包含する。

【0096】

本発明のプレポリマーは、ラミネートフィルムや積層板(接着剤を使用して得られる)が使用されるフレキシブル包装に対して特に有用である。

本発明の接着剤のアプリケーションとしては、エアレススプレー機、エアスプレー機、浸漬アプリケーション、ロールコーター、およびブラシアプリケータ等の公知のアプリケーションを挙げることができる。本発明の接着剤を使用する貼り合わせに対して使用される条件は、好ましくは20~150 (例えば20~100、例えば40~150)、特に好ましくは40~100 である。

10

【0097】

本発明の接着剤を使用することによりラミネートフィルムを製造する際に、使用されるフィルムは重要なことではない。フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルタイプのフィルム;ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンタイプのフィルム;ナイロン等のポリアミドタイプのフィルム;アルミニウム箔や銅箔等の金属箔;エチレン-ビニルアセテートコポリマーやそのケン化生成物;セロファン;ポリ塩化ビニル;ポリ塩化ビニリデン;ポリスチレン;および紙;などを挙げることができる。さらに、これらフィルムの延伸生成物と表面処理(例えば、コロナ放電処理や表面被覆処理)生成物も適切に使用することができる。

20

【0098】

本発明の接着剤は、2つのフィルム層間の貼り合わせだけでなく、3つ以上のフィルム層間の貼り合わせに対しても適切に使用することができる。

本発明のプレポリマーまたはそれを用いて得られるポリイソシアネートは、被覆用途向けの一成分湿気硬化セルフベリング性液体膜を作製するための原材料として特に有用である。第7の態様によれば、本発明は、本発明の第1の態様によるプレポリマーから、あるいは本発明の第3の態様によるポリイソシアネート組成物から製造される一成分セルフベリング性液体膜を包含する。

30

【0099】

幾つかの実施態様では、プレポリマーは、リグノセルロースを含む材料(本明細書では「リグノセルロース材料」とも呼ぶ)のための接着剤を配合するのに有用である。

本発明はさらに、本発明のプレポリマーを含む基材(a substrate)を含む。本発明はさらに、本発明のプレポリマーを使用して製造されるリグノセルロース物品(lignocellulosic body)を含む。

【0100】

本発明はさらに、塗料、エラストマー、一成分系フォーム、または二成分系フォームを製造するための、プレポリマーの使用を含む。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、これらの実施例によって本発明が限定されることはない。

40

【実施例】

【0101】

以下に記載の実施例は、本発明の実施態様に従ったプレポリマーと組成物の特性を説明する。特に明記しない限り、以下の実施例において、そして本明細書の全体にわたって、部とパーセント値は全て、それぞれ重量部と重量%である。

【0102】

プレポリマーの製造においては下記の成分を使用した:

イソシアネート1: NCO価が31.0%で官能価が2.7であるポリメリックメチレンジフェニルイソシアネート(pMDI)(ソフトブロック含量0.0%)。

50

【 0 1 0 3 】

イソシアネート2: NCO価が30.5%で官能価が2.85であるポリメリックメチレンジフェニルイソシアネート(pMDI)(ソフトブロック含量0.0%)。

モノオール1: M_w が900で官能価が1である、ヒマシ油とグリセロールとのエステル交換反応と脱水反応の生成物をベースとするポリエステルモノオール。

【 0 1 0 4 】

モノオール2: M_w が193で官能価が1である、 C_{12} - C_{13} 第一アルコールのブレンド(CASn° 67762-41-8)。Shell Chemicals社からNeodol 23Eとして市販されている。

モノオール3: 5-エチル-1,3-ジオキサン-5-メタノールとしても知られている、 M_w が146のCTPF(環状トリメチロールプロパンホルマール)(CASn° 5187-23-5)。

10

【 0 1 0 5 】

モノオール4: 3-エチル-3-オキセタンメタノールとしても知られている、 M_w が116のTMPO(トリメチロールプロパンオキセタン)(CASn° 3047-32-3)。

モノオール5: グリセリンカーボネート(Huntsman社からJeffsol GCとして市販されている)。

【 0 1 0 6 】

チオール1: ペンタンチオール。

第二アミン1: N,N,N',N' -テトラメチルジプロピレントリアミン(Huntsman社からJeffcat Z-130として市販されている)。

20

【 0 1 0 7 】

ジオール1: 分子量が2000のポリプロピレングリコール(PPG2000)。

ジオール2: 分子量が125で官能価が2のポリプロピレングリコール。

DMDEE: 2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル。

【 0 1 0 8 】

DMEA: N,N -ジメチルエタノールアミン。

方法

実施例においては下記の方法を使用した。

【 0 1 0 9 】

NCO価(またはNCO%)(重量%にて表示)は、DIN53185スタンダードに従って測定した。簡単に言えば、イソシアネートと過剰のジ-n-ブチルアミンとを反応させてウレアを形成させる。次いで未反応のアミンを標準硝酸で、プロモクレゾールグリーン指示薬の色が変わるまで、あるいは電位差滴定の終点まで滴定する。NCO%またはNCO価は、生成物中に存在するNCO基の重量%であると定義される。

30

【 0 1 1 0 】

OH価(OH value)〔OH価(OH number)またはOH含量とも呼ばれる〕は、ASTM D1957スタンダードに従って測定した。簡単に言えば、ピリジンと熱の存在下でヒドロキシル基を無水酢酸でアセチル化する。過剰の無水酢酸を水で加水分解し、生成する酢酸を水酸化カリウム標準溶液で滴定する。OH価はmgKOH/gサンプルで表示する。OH価は以下の式を使用して算出した:

OH価(mgKOH/g)= $56.1 \times (B - A) \times N/S$ (式中、Sは、サンプルの重量(g)であり;Aは、サンプルを滴定するのに必要とされる水酸化カリウム溶液の量(ml)であり;Bは、ブランク試験に必要なとされる水酸化カリウム溶液の量(ml)であり;Nは、水酸化カリウム溶液の規定度である)。

40

【 0 1 1 1 】

遊離モノマーの濃度は、HPLC GC定量分析によって測定した。

プレポリマーの、気候条件での(温度23℃、相対湿度50%にて7日後)、沸騰後での(6時間の沸騰試験後に2時間冷水)、および水浸漬後での(20 ± 5℃にて水中に4日)最終的なラップせん断強度は、スタンダードEN204-205に従って測定した。

【 0 1 1 2 】

実施例 1

50

プレポリマー1-4は、OH価が62のモノオール1とイソシアネート2とを混合することによって製造した。配合処方を表1に示す。比較用プレポリマー (Comp.prepo)1-4は、OH価が56のジオール1とイソシアネート2とを混合することによって得た。配合処方を表1に示す。

【0113】

プレポリマーのNCO価 (prepoのNCO価) と遊離モノマー含量を測定した。プレポリマーのNCO価とモノオールもしくはジオールのOH価との比 (NCOprep/OHアルコール) を求めた。得られた結果を表1に示す。

【0114】

得られたプレポリマーの粘度を測定し、それらの安定性を視覚的に評価した。

【0115】

【表1】

表1

	イソシアネート2	モノオール1	ジオール1	Prepo の NCO 価	NCO prepo / OH アルコール	遊離 (イソシアネート) モー	粘度 (湿潤)	25°Cでの外観	80°Cでの外観	
	(wt %)	(wt%)	(wt%)	(wt%)		wt%	mPas @ 25°C			24 hr @ 80°C
Prepo 1	55.89	44.11	0.00	15	0.2419	17.9	2500	透明	透明	OK
Comp. prepo 1	55.32	0.00	44.68	15	0.2679	19.3	16000	透明	透明	OK
Prepo 2	41.66	58.34	0.00	10	0.1613	10.0	3600	透明	透明	OK
Comp. prepo 2	40.91	0.00	59.09	10	0.1786	14.2	34000	透明	ミルキー	相が分離
Prepo 3	27.44	72.56	0.00	5	0.0806	2.1	11000	透明	透明	OK
Comp. prepo 3	26.50	0.00	73.50	5	0.0893	8.5	228000	ミルキー	相が分離	相が分離
Prepo 4	15.00	85.00	0.00	1	0.0161	<0.1	43000	透明	透明	OK
Comp. prepo 4	15.97	0.00	84.03	1	0.0179	2.4		ミルキー	相が分離	ゲル化

【0116】

プレポリマー5-11は、OH価が62のモノオール1、OH価が290のモノオール2、OH価が390のモノオール3、OH価が475のモノオール4、またはOH価が475のモノオール5と、イソシアネート1または2とを混合することによって製造した。配合処方を表2に示す。

【0117】

プレポリマー (prepo) のNCO価と遊離モノマー含量を測定した。プレポリマーのNCO価とモノオールのOH価との比 (NCO prepo / OH) を表2に示す。

【0118】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	イソシアネート1	イソシアネート2	モノオール1	モノオール2	モノオール3	モノオール4	モノオール5	Prepo の NCO 価	NCO prepo/OH	遊離イソシアネートモノマー
	(wt %)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)		(wt%)
Prepo 5	16.00	0.00	84.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1	0.0161	0.5
Prepo 6	0.00	60.00	0.00	40.00	0.00	0.00	0.00	10	0.0345	0.5
Prepo 7	0.00	51.00	0.00	49.00	0.00	0.00	0.00	5	0.0172	<0.1
Prepo 8	43.40	0.00	0.00	56.60	0.00	0.00	0.00	1	0.0034	<0.1
Prepo 9	57.00	0.00	0.00	0.00	43.00	0.00	0.00	5	0.0105	0.3
Prepo 10	60.00	0.00	0.00	0.00	0.00	40.00	0.00	4.7	0.0099	0.4
Prepo 11	55.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	44.84	1	0.0021	0.2

【 0 1 1 9 】

さらに、幾つかのプレポリマー(1、6、および10)の耐水性(durability)を、EN-204-205に従って試験した。

気候条件(温度23℃、相対湿度50%)での7日後(最終強度)に、ラップせん断強度を測定した。最終強度に達した後、水(20±5℃)中に4日間浸漬した後にラップせん断強度(水試験)を測定した。最終強度はさらに、6時間の沸騰試験とこの後2時間の冷水浸漬にも耐えた。沸騰試験後に測定されたラップせん断強度も表3に示す。

【 0 1 2 0 】

プレポリマー1、6、および10はD4等級を達成した。

【 0 1 2 1 】

【表 3】

表 3

	最終強度	沸騰試験	水試験	Prepo の NCO 価	遊離イソシアネートモノマー
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(wt%)	(wt%)
Prepo 1	10.6	5.2	4.9	15	17.9
Prepo 6	11.2	4.5	5.1	10	0.5
Prepo 10	10.8	4.1	4.8	4.7	0.4

【 0 1 2 2 】

実施例 2

表4に示すように、プレポリマー12～17は、実施例1のプレポリマー3の成分と、DMDEE、DMEA、または第二アミン1とを混合することによって製造した。プレポリマーの遊離モノマー含量とNCO価を測定し、プレポリマー3の遊離モノマー含量と比較した。得られた結果を表4に示す。

【 0 1 2 3 】

【表 4】

表 4

	Prepo 3	DMDEE	DMEA	第 2 アミン 1	遊離イソシアネートモノマー	Prepo の NCO 価
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
Prepo 3	100.0	0.0	0.0	0.0	2.1	5
Prepo 12	99.9	0.1	0.0	0.0	1.7	5
Prepo 13	99.8	0.2	0.0	0.0	1.2	4.9
Prepo 14	99.7	0.3	0.0	0.0	0.9	4.8
Prepo 15	99.0	1.0	0.0	0.0	0.8	4.4
Prepo 16	98.2	0.0	1.8	0.0	0.9	4
Prepo 17	93.0	0.0	0.0	7.0	< 0.1	3

10

【 0 1 2 4 】

実施例 3

プレポリマー 18 と 19 は、第二アミン 1 とイソシアネート 2 とを混合することによって製造した。プレポリマーの NCO 価を測定した。配合処方と NCO 価を表 5 に示す。

【 0 1 2 5 】

【表 5】

20

表 5

	イソシアネート 2	第 2 アミン 1	Prepo の NCO 価
	(wt%)	(wt%)	(wt%)
Prepo 18	60.0	40.0	9.3
Prepo 19	51.8	48.2	5

【 0 1 2 6 】

実施例 4

プレポリマー 20 と 21 は、チオール 1 とイソシアネート 2 とを混合することによって製造した。プレポリマーの NCO 価を測定した。配合処方と NCO 価を表 6 に示す。

30

【 0 1 2 7 】

【表 6】

表 6

	イソシアネート 2	チオール 1	Prepo の NCO 価	遊離イソシアネートモノマー
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
Prepo 20	59.9	40.1	2.5	
Prepo 21	57.8	42.2	1	< 0.1

40

【 0 1 2 8 】

実施例 5

プレポリマー 22 ~ 33 は、2 種のジオールまたは 1 種以上のモノオールとイソシアネート 2 とを混合することによって製造した。プレポリマーの NCO 価を測定した。配合処方と NCO 価を表 7 に示す。

【 0 1 2 9 】

【表 7】

表 7

	イソシアネート 2	モノオール 1	モノオール 2	ジオール 1	ジオール 2	Prepo の NCO 価	NCO prepo / OH アルコール	遊離イソシアネートモノマー
	(wt %)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)		(wt%)
Prepo 22	59.8	32.16	8.04	0.00	0.00	15	0.1349	10.9
Prepo 23 (comp)	67.22	0.00	0.00	26.22	6.56	15	0.0669	17.5
Prepo 24	55.89	44.11	0.00	0.00	0.00	15	0.2419	17.9
Prepo 25	46.83	42.54	10.63	0.00	0.00	10	0.0929	6.1
Prepo 26 (comp)	56.65	0.00	0.00	34.68	8.67	10	0.0446	11.3
Prepo 27	41.66	58.34	0.00	0.00	0.00	10	0.1613	10
Prepo 28	33.86	52.91	13.23	0.00	0.00	5	0.04645	1.3
Prepo 29 (comp)	46.07	0.00	0.00	43.13	10.79	5	0.0223	5.9
Prepo 30	27.44	72.56	0.00	0.00	0.00	5	0.0806	2.1
Prepo 31	23.49	61.21	15.3	0.00	0.00	1	0.0093	0.05
Prepo 32 (comp)	37.61	0.00	0.00	49.91	12.48	1	0.0045	1.4
Prepo 33	15.00	85.00	0.00	0.00	0.00	1	0.0161	0.05

【 0 1 3 0 】

図1は、2種のジオール、2種のモノオール、または1種のモノオールを使用して製造した種々のプレポリマーに対する、プレポリマーのNCO含量対遊離モノマー含量を表わしている。

【 0 1 3 1 】

図から明らかなように、特に、低いNCO価では、1種のモノオールを使用すると、2種のジオール使用した場合より遊離モノマーの減少をもたらし、2種のモノオールを使用すると、遊離モノマーのさらなる減少をもたらす。

【 0 1 3 2 】

理解しておかねばならないことは、本発明の実施態様を提供する上で好ましい実施態様について説明してきたが、本発明の要旨を逸脱することなく種々の改良や変更を行うことができる、という点である。

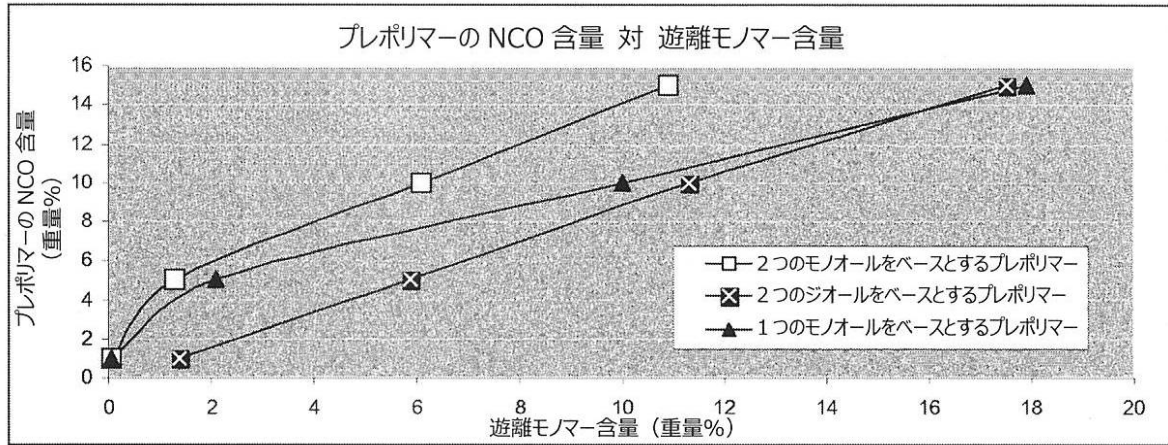
10

20

30

40

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/055658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/28 C08G18/76 C09J175/04 C08G18/18
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 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	EP 1 188 779 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]) 20 March 2002 (2002-03-20) examples 5-7 -----	1-3,5-9
X	US 3 947 338 A (JERABEK ROBERT D ET AL) 30 March 1976 (1976-03-30) column 2, line 65 - column 4, line 30 examples I, IV, V -----	1-4,7-10
X	EP 2 025 693 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 18 February 2009 (2009-02-18) examples 20,28,29 ----- -/--	1-4,7-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

31 May 2013

Date of mailing of the international search report

11/06/2013

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

Krätzschar, Ulrike

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/055658

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/152381 A1 (SAVINO THOMAS G [US] ET AL) 17 June 2010 (2010-06-17) paragraph [0010] - paragraph [0016] paragraphs [0018], [0023], [0024], [0027] table I	1-13
X	----- WO 2008/106637 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO [US]; BROWN CHAD W [US]; BYERS JIM D [US]) 4 September 2008 (2008-09-04) paragraphs [0149], [0156]; tables 5,6 -----	1-4,7-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/055658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1188779	A1	20-03-2002	AT 268790 T 15-06-2004 CA 2352660 A1 16-02-2002 CN 1338453 A 06-03-2002 DE 10039837 A1 07-03-2002 DK 1188779 T3 30-08-2004 EP 1188779 A1 20-03-2002 ES 2220631 T3 16-12-2004 JP 4942262 B2 30-05-2012 JP 2002105042 A 10-04-2002 KR 20020014680 A 25-02-2002 TW I226892 B 21-01-2005
US 3947338	A	30-03-1976	NONE
EP 2025693	A1	18-02-2009	CA 2637505 A1 27-01-2009 CN 101367907 A 18-02-2009 EP 2025693 A1 18-02-2009 JP 2009030059 A 12-02-2009 US 2009030161 A1 29-01-2009 US 2011263797 A1 27-10-2011
US 2010152381	A1	17-06-2010	CA 2687898 A1 12-06-2010 US 2010152381 A1 17-06-2010
WO 2008106637	A1	04-09-2008	AU 2008221280 A1 04-09-2008 CA 2678406 A1 04-09-2008 CN 101646705 A 10-02-2010 EA 200970819 A1 26-02-2010 EP 2134761 A1 23-12-2009 JP 2010520332 A 10-06-2010 US 2008214774 A1 04-09-2008 WO 2008106637 A1 04-09-2008

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, 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, 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, DK, DM, DO, 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, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100126985

弁理士 中村 充利

(72)発明者 ヴァーベケ, ウェズリー

ベルギー国 1 8 2 0 スティーノカジール, ダムラン 5 3

(72)発明者 ルロワ, ディミトリ

ベルギー国 1 1 5 0 ブリュッセル, コロネル・ドムリ・ラン 7, ボワット 4

Fターム(参考) 4J034 CA02 CA13 CA32 CB01 CC02 CC05 CC28 CC29 CC37 CC43
 CC45 CC52 CC62 CC65 DA01 DA03 DA07 DB01 DB04 DB07
 DF01 DG04 DG08 HA01 HA02 HA07 HC12 HC64 HC67 HC71
 JA42 KA01 KB02 KB05 KC02 KC08 KC16 KC17 KC18 KC23
 KC35 KD02 KD03 KD04 KD07 KD11 KD12 KD25 KE01 KE02
 QA03 QA05 QB12 QB13 QB15 QC01 RA07 RA08
 4J040 EF051 EF301 GA20 KA16 KA17 KA31