

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4317446号  
(P4317446)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G 18/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/10	
<b>CO8G 18/76</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/76	Z
CO8G 101/00	(2006.01)	CO8G 101:00	

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-512288 (P2003-512288)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成14年7月3日(2002.7.3)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
(65) 公表番号	特表2004-534132 (P2004-534132A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成16年11月11日(2004.11.11)		A
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/007344		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開番号	W02003/006521		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(87) 国際公開日	平成15年1月23日(2003.1.23)	(74) 代理人	100100158
審査請求日	平成17年6月28日(2005.6.28)		弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	101 32 571.1	(74) 代理人	100068526
(32) 優先日	平成13年7月10日(2001.7.10)		弁理士 田村 恭生
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノマー性ジイソシアネートの含有量の少ない反応性ポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマー性非対称ジイソシアネートを多価アルコールと反応させることを含む、該ジイソシアネートと多価アルコールからの遊離のイソシアネート基を含有する反応性ポリウレタン（但し、該反応性ポリウレタン中のモノマー性非対称ジイソシアネートの含有量は0.01～0.3重量%である）の製造方法であって、以下の条件(i)～(v)を特徴とする該製造方法：

(i) 5%未満の4,4'-MDIと2,2'-MDI（但し、2,2'-MDIの含有量は0.4%未満である。）を含有するジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート（2,4'-MDI）をモノマー性非対称ジイソシアネートとして使用し、

(ii) 60g/mol～2000g/molの分子量を有する少なくとも1種のジオールを多価アルコールとして使用し、

(iii) イソシアネート基対ヒドロキシル基の比を1.05:1～2.0:1に調整し、

(iv) 有機金属化合物を所望により触媒として添加し、

(v) 生成する該反応性ポリウレタンの付加的な後処理工程と精製工程を伴わない。

【請求項 2】

ISO 2555に従って測定する反応性ポリウレタンの100におけるブルックフィールド粘度が20mPas～3000mPasである請求項1記載の方法。

【請求項 3】

10

20

少なくとも1種の線状C2～C18-アルカンジオールをジオールとして使用する請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

触媒がスズ、鉛、鉄、チタン、ビスマスもしくはジルコニウムの有機金属化合物である請求項1から3いずれかに記載の方法。

【請求項5】

反応を、触媒としてのスズ(IV)化合物の存在下において、30～130でおこなう請求項1から4いずれかに記載の方法。

【請求項6】

反応を40～75でおこなう請求項1から5いずれかに記載の方法。

10

【請求項7】

イソシアネート基対ヒドロキシル基の比を1.05:1～1.5:1に調整する請求項1から6いずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマー性ジイソシアネートの含有量の少ない反応性ポリウレタン、該反応性ポリウレタンの製造方法、並びに該反応性ポリウレタンの使用であって、反応性の1成分系もしくは2成分系接着剤/封止剤、組立発泡体、注封材料、軟質発泡体、硬質発泡体および一体発泡体を製造するための該使用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

反応性ポリウレタンは、水または酸性水素原子を有するその他の化合物と反応し得る末端基を有する。この反応性に起因して、反応性ポリウレタンを所望の場所へ所望の様式によって加工可能な状態(通常は液状～高粘性状態)で供給し、次いで水または酸性水素原子を有するその他の化合物(この場合には硬化剤と呼ばれる)の添加によって硬化される。

【0003】

この所謂「2K系」の場合には、通常は適用の直前に普通は混合系と配合系を用いて硬化剤が添加されるので、硬化剤の添加後には作業者が利用できる加工時間は非常に制限される。

30

【0004】

しかしながら、反応性末端基を有するポリウレタンは、硬化剤を添加しなくても、空気中の水分との反応によって単独で硬化することができる(1K系)。通常、このような1K系は2K系に比べて、適用前にしばしば粘性の成分を混合しなければならないという煩わしさから解放されるという利点を有する。

【0005】

1K系または2K系に通常使用されている反応性末端基を有するポリウレタンには、例えば、好ましくは末端に位置するイソシアネート(NCO)基を有するポリウレタンが含まれる。

40

【0006】

末端NCO基を有するポリウレタンを得るためには、普通は、多官能性アルコールを過剰量のモノマー性ポリイソシアネート(通常はジイソシアネート)と反応させる。この反応の終了後、反応時間にかかわらず、過剰に使用するモノマー性ジイソシアネートが一定量残存することが知られている。

【0007】

残存するモノマー性ジイソシアネートは、例えば、反応性ポリウレタンを基材とする接着剤や封止剤を加工する場合に、有害な作用をする。IPDIやTDIのようなジイソシアネートは室温においても無視できない蒸気圧を示す。この著しい蒸気圧は特に噴霧塗装の場合に問題をもたらす。何故ならば、この場合には、刺激的で感じやすい作用をする点で

50

毒性である多量のイソシアネート蒸気が塗装装置の上方に発生するからである。

【 0 0 0 8 】

通常、封止剤は室温で加工されるが、接着剤の加工はしばしば比較的高い温度でおこなわれる。例えば、ホットメルト接着剤の加工温度は100 ~ 200 であり、貼合せ用接着剤の加工温度は30 ~ 150 である。このような温度およびその他の特別な使用パラメーター（例えば、空気中の水分）のもとでは、例えば、広く使用されている二環式ジイソシアネート（特に、ジフェニルメタンジイソシアネート）はガス状もしくはエアロゾル状の放出物を生成する。従って、使用者の側では、製品加工者を保護するためのコストのかかる措置、特に呼吸用空気を制限するためのコストのかかる措置が、作業場におけるガス、蒸気もしくは浮遊物質の作業物質の最高許容濃度によって法的に要求されている（連邦労働社会省の技術規則TRGS 900による年間実施MAK値リスト参照）。

10

【 0 0 0 9 】

通常、保護措置と清浄化措置には高い財政上の投資またはコストを伴うので、使用者の側においては、モノマー性ジイソシアネートの含有量が出来る限り少ない生成物が要求されている。しかしながら、モノマー性ポリイソシアネートを含有する反応性接着剤は、その使用だけでなく、そのマーケティングに起因して問題をもたらしている。従って、例えば、遊離のMDIもしくはTDIを0.1%よりも多く含有する原料の調製品は危険物の規制に該当し、これに応じた表示がなされる。この表示義務は包装と輸送のための特別な措置に義務づけられている。

20

【 0 0 1 0 】

未反応の発出物質であるモノマー性ジイソシアネートの存在はその後の加工においても問題をもたらす。塗布層または封止層からのモノマー性ジイソシアネートは塗布もしくは封止された材料の内部へ移動することができる。このような移動性成分は専門分野においてはしばしば「移動物(Migrate)」と呼ばれている。水分と接触すると、移動物のイソシアネート基はアミノ基およびその他の代謝物へ連続的に変化する。

【 0 0 1 1 】

例えば、自動車のかじ取ハンドルの製造に使用されるポリウレタン - 一体発泡体においては、この移動物は望ましくない。何故ならば、移動したジイソシアネートから生成されるアミンと皮膚との接触が避けられないからである。

【 0 0 1 2 】

包装分野、特に食料品の包装分野においては、移動物は望ましくない。即ち、包装材料を通過する移動物の移動は被包装品の汚染をもたらし、また、移動性の遊離のモノマー性ジイソシアネートの量に応じて、包装材料に移動物が含まれなくなって使用可能になるまで長時間待たなければならない。

30

【 0 0 1 3 】

移動したジイソシアネートから生成されるアミン、特に芳香族第1アミンの含有量は、塩酸アニリンに基づく検出限界値によれば、試料100mlあたり塩酸アニリン0.2µgよりも少なくなければならない[保健的消費者保護と獣医学の連邦研究所(BGVV) ; § 35 LMBGによる検査方法と公的編集物(食料品の検査/水性被験食料品中の芳香族第1アミンの測定)参照]。

40

【 0 0 1 4 】

モノマー性ジイソシアネートの移動によってもたらされるその他の望ましくない効果は、被覆プラスチック箔製の財布や携帯バッグの製造に際しての所謂「耐封止効果」である。被覆プラスチック箔は脂肪酸アミドを基材とする潤滑剤によってしばしば被覆される。移動したモノマー性ジイソシアネートと脂肪酸アミドおよび/または水分との反応によって、該箔の表面上には、プラスチック箔の封止温度よりも高い融点を有する尿素化合物が形成される。これによって、被封止箔の間に異種の耐封止層が形成され、該層は均質な封止接合の形成を妨げる。

【 0 0 1 5 】

従って、上記の適用分野においては、モノマー性ジイソシアネートの含有量が激減され

50

た反応性ポリウレタン並びにこれを基材とする反応性1成分系もしくは2成分系の接着剤/封止剤、組立発泡体、注封材料、軟質発泡体、硬質発泡体および一体発泡体の開発が非常に切望されている。

【0016】

ヨーロッパ特許公報EP-A-316738には、ウレタン基を含まない出発原料であるイソシアネートを最大で0.4重量%含有するウレタン基を有するポリイソシアネートの製造方法が記載されている。この方法は、芳香族ジイソシアネートを多価アルコールと反応させ、次いで未反応の過剰の出発原料であるジイソシアネートを除去するものである。この場合、過剰の出発原料であるジイソシアネートは、イソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネートの存在下での蒸留によって除去される。

10

【0017】

独国特許公報DE 3815237A1には、2,4-TDIまたはこれに35重量%までの2,6-TDIもしくはIPDIを混合した混合物に基づくウレタンもしくはイソシアヌレートで変性されたポリイソシアネート中のモノマー含有量を低減させる方法が記載されている。このモノマー低減法は、所望による薄層蒸留とその後の水との反応によっておこなわれる。

【0018】

ヨーロッパ特許公報EP-A-0393903には、ポリウレタン-プレポリマーの製造法が記載されている。この場合、最初にモノマー性ジイソシアネートをポリオールと反応させ、次いで十分な量の触媒を添加することによって、残存するイソシアネート官能度のかなりの部分はアロファネート官能度に変換される。理論的なNCO-含有量に達した後、急冷とサリチル酸の添加によって反応は停止される。

20

【0019】

国際特許公報WO01/40342には、ポリオールと高分子量ジイソシアネートとの反応生成物に基づく反応性ポリウレタン-接着剤/封止剤組成物が記載されている。この場合、最初にジオール成分を化学量論的に過剰量のモノマー性ジイソシアネートと反応させて高分子量ジイソシアネートを生成させ、この高分子量ジイソシアネートを、例えば、モノマー性ジイソシアネートの高分子量ジイソシアネートに対して非溶剤の添加によって反応混合物から沈殿させる。次いで、この高分子量ジイソシアネートをポリオールと反応させることによってイソシアネート末端基を有する反応性プレポリマーを得る。

30

【0020】

独国特許公報DE 4136490 A1には、ポリオールとイソシアネート基含有プレポリマーから調製される溶剤を含有しない移動値の低い2K被覆系、封止剤系および接着剤系が記載されている。NCO-プレポリマーは、2.05~2.5の平均官能度と少なくとも90モル%の第2ヒドロキシル基を有するポリオール混合物と種々の反応性イソシアネート基を有するジイソシアネートを反応させることによって調製される。この場合、イソシアネート基：ヒドロキシル基=1.6~1.8：1である。第5頁の表1には、DE 4136490 A1に記載の方法によって調製されるMDI-プレポリマーのモノマー含有量は0.3%よりも高いことが示されている。

【0021】

上述の従来技術にもかかわらず、モノマー性ジイソシアネートの含有量がさらに少ない反応性ポリウレタンであって、1成分系および2成分系の反応性接着剤/封止剤、特に反応性ホットメルト接着剤もしくは貼合せ用接着剤として使用するのに適しているだけでなく、組立発泡体、注封材料、軟質発泡体、硬質発泡体および一体発泡体を製造するのに適した該反応性ポリウレタンが要請されている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

従って、本発明の課題は、接着剤もしくは封止剤として使用されるポリウレタンであって、モノマーを含有しないか、またはモノマー性ジイソシアネートの含有量が出来るだけ

50

少ないポリウレタンを提供することである。理想的には、このようなポリウレタンは表示義務が適用されないようにすべきである。モノマー性ジイソシアネートの含有量を低減させるためには、従来技術によれば、コスト高の精製工程が実施されている。具体的には、過剰のモノマー性ジイソシアネートは、例えば、超臨界二酸化炭素を用いる選択的抽出、薄層蒸留、薄膜蒸発またはモノマー性ジイソシアネートを含む反応混合物からの反応性ポリウレタンの沈殿によって除去されている。従って、本発明の別の課題は、コスト高の後処理工程を伴うことなく、モノマー性ジイソシアネートの含有量の少ない反応性ポリウレタンを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明による上記課題の解決手段は特許請求の範囲に記載した通りである。該解決手段は、実質的には以下の反応性ポリウレタンを調製することである。

即ち本発明は、付加的な後処理工程と精製工程を伴うことなく、 $160\text{ g/mol} \sim 500\text{ g/mol}$ の分子量を有する少なくとも1種のモノマー性非対称ジイソシアネートと $60\text{ g/mol} \sim 2000\text{ g/mol}$ の分子量を有する少なくとも1種のジオールを下記の(i)～(iv)の条件下で反応させることによって得られる反応性ポリウレタンであって、NCOの含有量およびモノマー性非対称性ジイソシアネートの含有量がそれぞれ4～12%および0.01～0.3重量%である該反応性ポリウレタン：

(i) イソシアネート基：ヒドロキシル基 = 1.05 : 1 ~ 2.0 : 1、

(ii)  $20 \sim 130$  の温度（好ましくは $25 \sim 100$ 、特に好ましくは $40 \sim 75$ ）、

(iii) 所望による触媒の存在、および

(iv) 所望による非プロトン性溶剤の存在。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明によって得られる反応性ポリウレタンは0.01～0.3重量%（好ましくは0.02～0.1重量%、特に好ましくは0.02～0.08重量%）のモノマー性の非対称性ジイソシアネートを含有する。

【0025】

本発明において、反応性ポリウレタン化合物とは、室温で固体状、ペースト状または液状の化合物であって、ウレタン基を有すると共に、遊離のイソシアネート(NCO)基も保有する化合物を意味する。本発明による反応性ポリウレタン中のNCO含有量は4～12% NCO（好ましくは4.5～10% NCO、特に好ましくは5～8% NCO）である。本発明による反応性ポリウレタンの粘度[ブルックフィールド粘度(ISO 255)]は $20 \sim 300\text{ mPa s} / 100$ （好ましくは $25 \sim 2000\text{ mPa s} / 100$ ）である。

【0026】

本発明において、モノマー性の非対称性ジイソシアネートは芳香族、脂肪族または脂環式ジイソシアネートであって、 $160 \sim 500\text{ g/mol}$ の分子量を有すと共に、ジオールに対して異なる反応性を示すNCO基を有する。ジイソシアネートのNCO基の異なる反応性は分子上のNCO基に隣接する置換基によって発生し、該置換基は、例えば立体的遮蔽によってNCO基の反応性を他のNCO基に比べて低下させ、および/または分子残基上のNCO基（例えば、第1もしくは第2 NCO基）の異なる結合によって該反応性を低下させる。

【0027】

適当な芳香族の非対称ジイソシアネートとしては、単一の異性体形態もしくは異性体の混合物としてのトルイレンジイソシアネート(TDI)の全ての異性体、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート(NDI)、ナフタリン-1,4-ジイソシアネート(NDI)、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート(MDI)並びに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと2,4'-MDI異性体および1,3-フェニレンジイソシアネート

10

20

30

40

50

との混合物が例示される。

【0028】

適当な脂環式非対称性ジイソシアネートとしては、1 - イソシアナトメチル - 3 - イソシアナト - 1, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート; IPDI)、1 - メチル - 2, 4 - ジイソシアナト - シクロヘキサンおよび上記の芳香族ジイソシアネートの水素化生成物 (特に単一の異性体形態の水素化MDI、好ましくは水素化2, 4' - MDI) が例示される。

【0029】

脂肪族の非対称性ジイソシアネートとしては、1, 6 - ジイソシアナト - 2, 2, 4 - トリメチルヘキサン、1, 6 - ジイソシアナト - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサンおよびリジンジイソシアネートが例示される。

10

【0030】

2, 4' - MDIの異性体の含有量が75%よりも多い2, 2' - / 2, 4' - / 4, 4' - MDI混合物を、例えばポリウレタン (PUR) 接着剤の製造のために使用することは古くから知られている。本発明においては、4, 4' - MDIと2, 2' - MDIの含有量が25%未満 (好ましくは5%未満、特に好ましくは2.5%未満) のジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート (2, 4' - MDI) をモノマー性の非対称ジイソシアネートとして使用する。この場合、2, 2' - MDIの含有量は特に0.4%未満である。

【0031】

本発明の特定の実施態様においては、モノマー性の非対称性ジイソシアネートがほとんど反応した後で、モノマー性の非対称性ジイソシアネートとジオールとの反応混合物へポリイソシアネートまたはキャップ化ポリイソシアネートが添加される。

20

【0032】

本発明の別の特定の実施態様においては、モノマー性の非対称性ジイソシアネートの反応性NCO基は保護基によってできる限り選択的にブロックされる。この場合、ブロッキング剤は、ブロック化されるモノマー性の非対称性ジイソシアネートの低反応性のNCO基と対応するポリオールとの反応において該ブロッキング剤が分解しないように選択される。即ち、該反応は比較的温和な条件 (例えば、所望による無極性溶剤の存在下において最高で70℃までの温度条件) でおこなわれる。イソシアネートのブロック化を開放し、ブロック化イソシアネートを用いて調製される反応性接着剤を活性化するためには、熱的活性化処理をおこなわなければならない。この種のPC - 反応性接着剤の活性化温度は約70 ~ 180℃の範囲である。

30

【0033】

好ましくは、活性化処理中または活性化処理後、反応混合物からブロッキング剤を、例えば蒸留によって除去する。ブロッキング処理は常套のブロッキング剤、例えば、ブタノンオキシム、フェノール、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル、ジメチルピラゾールまたはカプロラクタムを用いておこなうことができる。好ましくは、カプロラクタムが使用されるが、複数の上記の化合物を適宜併用してもよい。

【0034】

本発明による反応性ポリウレタンの製造に使用されるジオールは60 g/mol ~ 2000 g/mol (好ましくは200 g/mol ~ 1500 g/mol) の分子量を有する。分子量に関しては、DIN 53240によって決定されるOH - 価が重要である。この場合、基本的には、全ての線状もしくは低分枝状のC2 ~ C18 - アルカンジオールを使用することができる。さらに、低分子量のポリエーテルおよび芳香族ジヒドロキシ化合物 (ジフェノール) の低分子量アルコキシル化生成物も使用できる。

40

【0035】

第2ヒドロキシ基を有するジオールが特に適している。本発明に使用されるジオールの具体例としては次のものが挙げられる。エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチルプロパンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、2, 4, 4 - トリメチルヘキサンジオール

50

- 1, 6, 2, 2, 4 - トリメチルヘキサンジオール - 1, 6, 1, 4 - シクロヘキサンジメ  
 タノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール  
 、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、  
 ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、平均分子量(数平均分子量  $M_n$ ) が 2000  
 までのポリエチレングリコールのホモポリマー、平均分子量(数平均分子量  $M_n$ ) が 20  
 00までのポリプロピレングリコールのホモポリマー、平均分子量(数平均分子量  $M_n$ )  
 が 2000までのプロピレングリコールとエチレングリコールとのブロックコポリマーお  
 よびランダムコポリマー、ビスフェノール A のアルコキシル化生成物、ビスフェノール F  
 のアルコキシル化生成物、ジヒドロキシアントラセンの異性体、ジヒドロキシナフタリン  
 の異性体、ピロカテキン、レゾルシン、および芳香族ヒドロキシ基あたり 8 個までのアル  
 コキシ単位を有するヒドロキノンおよび上記のジオールの任意の混合物。

10

## 【0036】

さらに、低分子量の多官能アルコールとアルキレンオキシドとの反応生成物(所謂ポリ  
 エーテル)もジオールとして使用することができる。好ましいアルキレンオキシドは、2  
 ~ 4 個の炭素原子を有するものである。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコ  
 ール、ブタンジオールの異性体、ヘキサンジオールもしくは 4, 4 - ジヒドロキシ - ジフ  
 ェニルプロパンとエチレンオキシド、プロピレンオキシドもしくはブチレノキシドとの反  
 応生成物またはこれら 2 種以上の混合物が適当である。

## 【0037】

化合物の特定の実施態様においては、モノマー性の非対称性ジイソシアネートをジオー  
 ルとポリオールの混合物と反応させる。好ましくは、該混合物は、グリセリン、トリメチ  
 ロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、糖アルコールおよびこれ  
 らの 2 種もしくはそれ以上の混合物から選択されるポリオールを 1 ~ 40 重量%含有し、  
 該ポリオールは前記のアルキレンオキシドと反応してポリエーテルポリオールを生成する  
 。分子量が約 100 g/mol ~ 1800 g/mol のランダムポリエーテルおよびプロ  
 ックポリエーテルポリオールも適当である。

20

## 【0038】

本発明の特定の実施態様においては、60 g/mol ~ 2000 g/mol の分子量を  
 有するジオールと 2000 g/mol ~ 20000 g/mol (好ましくは 4000 g/  
 mol ~ 8000 g/mol の分子量 ( $M_n$ ) を有するポリオールの混合物が使用される  
 。ポリオールとしては、例えば、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアセタールおよびポ  
 リカーボネートを含む群から選択されるポリマーが適当である。混合物中のポリオールの  
 含有量は 5 ~ 30 重量%である。

30

## 【0039】

本発明による反応性ポリウレタンは、製造時の反応性ポリウレタンの生成を促進する触  
 媒をさらに含有するのが好ましい。驚くべきことには、触媒として金属有機化合物を使用  
 することによって、残存モノマー量が非常に少ないポリウレタンが得られることが判明し  
 た。本発明において使用できる触媒としては、例えば、次に挙げるものが適当である：ス  
 ズ、鉛、鉄、チタン、ビスマスもしくはジルコニウムの金属有機化合物、例えばテトライ  
 ソプロピルチタネート、鉛 - フェニル - エチル - ジチオカルバミネート、カルボン酸のス  
 ズ(II)塩、例えば、スズ(II)アセテート、スズ(II)エチルヘキソエートおよびスズ  
 (II)ジエチルヘキソエート。

40

## 【0040】

別の化合物群としてはジアルキル - スズ(IV)カルボキシレート類が挙げられる。カル  
 ボン酸の炭素原子数は 2、好ましくは少なくとも 10、特に 14 ~ 32 である。ジカルボ  
 ン酸も使用することができる。カルボン酸としては次の化合物が例示される：アジピン酸  
 、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、ピメリン酸、テレフタル酸、フェニル酢  
 酸、安息香酸、酢酸、プロピオン酸、2 - エチルヘキサン酸、カプリル酸、ラウリン酸、  
 ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸。本発明において特に好ましい触媒はス  
 ズ(IV)化合物群の金属有機化合物である。具体的な化合物としてはジブチルスズ - もし

50

くはジオクチルスズ - ジアセテート、 - マレエート、 - ビス - ( 2 - エチルヘキソエート )、 - ジラウレート、 - ジクロリド、 - ジドデシルメルカプチド、トリブチルスズアセテート、ビス ( - メトキシカルボニル - エチル ) スズジラウレートおよびビス ( - アセチル - エチル ) スズジラウレートが例示される。

【 0 0 4 1 】

スズの酸化物、硫化物およびチオール酸塩も使用可能である。具体的な化合物としては次の化合物が例示される：ビス (トリブチルスズ) オキシド、ビス (トリオクチルスズ) オキシド、ジブチル - もしくはジオクチル - スズジドデシルチオレート、ビス ( - メトキシカルボニル - エチル ) スズジドデシルチオレート、ビス ( - アセチル - エチル ) スズ - ビス ( 2 - エチル - ヘキシルチオレート )、ジブチル - もしくはジオクチル - スズジドデシルチオレート、ブチル - もしくはオクチル - スズトリス (チオグリコール酸 - 2 - エチルヘキソエート)、ジブチル - もしくはジオクチル - スズ - ビス (チオグリコール酸 - 2 - エチルヘキソエート)、トリブチル - もしくはトリオクチル - スズ (チオグリコール酸 - 2 - エチルヘキソエート)、ブチル - もしくはオクチル - スズトリス (チオエチレングリコール - 2 - エチルヘキソエート)、ジブチル - もしくはジオクチル - スズビス (チオエチレングリコール - 2 - エチルヘキソエート)、トリブチル - もしくはトリオクチル - スズ (チオエチレングリコール - 2 - エチルヘキソエート  $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCC_8H_{17})_3-n$ 、(式中、Rは炭素原子数4~8のアルキル基を示す)、ビス ( - メトキシカルボニル - エチル ) スズ - ビス (チオエチレングリコール - 2 - エチルヘキソエート)、ビス ( - メトキシカルボニル - エチル ) - スズ - ビス (チオグリ

10

20

【 0 0 4 2 】

ビスマス - 有機化合物としては、特にビスマスカルボキシレートが使用される。この場合のカルボン酸の炭素原子数は2~20(好ましくは4~14)である。このようなカルボン酸としては酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、イソ酪酸および2-エチルヘキサ酸が例示される。ビスマスカルボキシレートと他の金属カルボキシレート(例えば、スズカルボキシレート)との混合物も使用できる。

30

【 0 0 4 3 】

その他の使用可能な触媒は塩基、例えば、アルカリヒドロキシド、アルカリアルコレートおよびアルカリフェノレートである。この場合、この種の触媒は、条件によっては、望ましくない副反応(例えば三量比反応)を促進することがあることに留意すべきである。

【 0 0 4 4 】

本発明の別の目的は、NCOの含有量およびモノマー性の非対称性ジイソシアネートの含有量がそれぞれ4~12%および0.01~0.3重量%である反応性ポリウレタンの製造方法を提供することである。

該反応性ポリウレタンの製造方法は、付加的な後処理工程と精製工程を伴うことなく、160g/mol~500g/molの分子量を有する少なくとも1種の非対称モノマー性ジイソシアネートおよび60g/mol~2000g/molの分子量を有する少なくとも1種のジオールを下記の(i)~(iv)の条件下で反応させることを含む該製造方法：

40

(i) イソシアネート基：ヒドロキシル基 = 1.05 : 1 ~ 2.0 : 1、

(ii) 20 ~ 130 (好ましくは25 ~ 100)の温度、

(iii) 所望による触媒の存在、および

(iv) 所望による非プロトン性溶剤の存在。

【 0 0 4 5 】

モノマー性の非対称性ジイソシアネートとジオールの反応は20 ~ 130 (好ましくは25 ~ 100、特に好ましくは40 ~ 75)でおこなう。

【 0 0 4 6 】

50

特定の実施態様においては、モノマー性の非対称性ジイソシアネートとジオールの反応は室温でおこなう。別の特定の実施態様においては、モノマー性の非対称性ジイソシアネートとジオールの反応は、50 ~ 80 の温度において、反応混合物を、例えば攪拌等による連続的な機械的混合を伴うことなくおこなう。この実施態様は、反応を、反応機の代わりに、大桶、コンテナまたはタンク内で実施できるという利点がある。

**【0047】**

特に好ましい実施態様においては、反応は、30 ~ 100 の温度において、触媒としてのスズ(IV)化合物の存在下でおこなう。最初の反応段階におけるNCO/OH比は1.1 ~ 2.0 (好ましくは1.2 ~ 1.95、特に好ましくは1.4 ~ 1.9)である。

10

**【0048】**

別の特定の実施態様においては、モノマー性の非対称性ジイソシアネートとジオールを非プロトン性溶剤中でおこなうことによって、反応の選択性が一層高められる。非プロトン性溶剤を含有する混合物中におけるモノマー性の非対称性ジイソシアネートとジオールの含有量は20 ~ 80重量% (好ましくは30 ~ 60重量%、特に好ましくは35 ~ 50重量%)である。非プロトン性溶剤中での反応は、20 ~ 100 (好ましくは25 ~ 80、特に好ましくは40 ~ 75) の温度でおこなう。非プロトン性溶剤には、例えばハロゲン含有有機溶剤も含まれるが、アセトン、メチルイソブチルケトンまたは酢酸エチルが好ましい。

**【0049】**

さらにまた別の特定の実施態様においては、反応終了後に溶剤は留去される。得られる反応性ポリウレタンは、該反応性ポリウレタンに基づいて最大で0.3重量% (好ましくは最大で0.1重量%、特に好ましくは最大で0.03重量%)のモノマー性ジイソシアネートを含有する。モノマー性イソシアネートの含有量はガスクロマトグラフィー、高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)またはゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって決定される。

20

本発明による反応性ポリウレタンのISO 2555によるブルックフィールド粘度は20 mPas / 100 ~ 3000 mPas / 100 (好ましくは50 mPas / 100 ~ 1500 mPas / 100、特に好ましくは100 mPas / 100 ~ 1000 mPas / 100)である。

30

**【0050】**

このようにして製造されるモノマーを含有しないか、もしくはモノマー含有量が少ない反応性ポリウレタンは第2の反応段階において、90 ~ 150 (好ましくは110 ~ 130) の温度でポリオールと自体既知の方法によって反応させ、これによってイソシアネート末端基を有する反応性ポリウレタン組成物が得られる。この場合、NCO/OH比は1.2 : 1 ~ 5 : 1とする。反応性ポリウレタン中のモノマー含有量は既に非常に少なくなっているので、第2の反応段階においては10 : 1までの高いNCO/OH比を採用することができる。

**【0051】**

この場合、ポリオールとしては多数の高分子量のポリヒドロキシ化合物を使用することができる。好ましくは、ポリオールとしては、1分子当たり2個または3個のヒドロキシル基を有し、室温で液状、固体ガラス状、非結晶性または結晶性のポリヒドロキシ化合物(分子量: 400 ~ 20000、好ましくは1000 ~ 6000)が適当である。このような化合物としては2官能性および/または3官能性のポリプロピレングリコールが例示されるが、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムコポリマーおよび/またはブロックコポリマーも使用可能である。使用可能な別の好ましいポリエーテル類はポリテトラメチレングリコール[ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリテトラヒドロフラン]であり、この種の化合物は、例えば、テトラヒドロフランの酸性重合によって調製することができる。この場合、ポリテトラメチレングリコールの分子量の範囲は600 ~ 6000、好ましくは800 ~ 5000である。

40

50

## 【0052】

さらに、ポリオールとしては、液状、ガラス状の非結晶性または結晶性のポリエステルも適当である。この種のポリエステルは、ジカルボン酸またはトリカルボン酸と低分子量のジオールまたはトリオールとの縮合反応によって調製することができる。この場合、該カルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、3,3-ジメチルグルタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー脂肪酸およびこれらの混合物が例示され、また、ジオール等としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ダイマー脂肪アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパンおよびこれらの混合物が例示される。

10

## 【0053】

本発明において使用可能なさらに別のポリオール類は - カプロラクトンに基づくポリエステルまたは「ポリカプロラクトン」が挙げられる。

## 【0054】

含油化学に由来するポリエステルポリオールも使用可能である。この種のポリエステルポリオールは、例えば少なくとも部分的なオレフィン性不飽和脂肪酸を含有する油脂混合物のエポキシ化トリグリセリドを1種もしくは複数種の $C_{1} \sim C_{12}$ アルコールで完全に開環させた後、トリグリセリド誘導体の部分的エステル化によって $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル基を有するアルキルエステルポリオールを形成させる方法によって調製することができる。

20

## 【0055】

別の適当なポリオール類はポリカーボネート-ポリオールおよびダイマージオール（例えば、ヘンケル社の市販品）並びにヒマシ油およびこれらの誘導体である。

また、ヒドロキシ官能性ポリブタジエン、例えば「ポリ-bd」の商品名で市販されている製品も本発明による組成物用のポリオールとして使用することができる。

## 【0056】

本発明の別の特定の実施態様においては、少なくとも1個の放射線重合性官能基および少なくとも1個の酸性水素原子を有する化合物を第2の反応段階で使用する。酸性水素原子を有する化合物は、ツェレウィチノフ試験で決定される活性水素であって、N原子、O原子またはS原子に結合した活性水素原子を有する化合物である。このような活性水素としては、特に水、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基、ヒドロキシ基およびチオール基の水素原子が挙げられる。

30

## 【0057】

放射線としては特にUV光または電子線による放射線が挙げられる。特に好ましくは、この種の化合物は、UV光または電子線による照射によって重合し得る官能基として、オレフィン性不飽和二重結合を有する基を保有する。このような化合物のモル質量は100~15000 g/mol、好ましくは100~10000 g/mol、特に好ましくは100~8000 g/molである。

40

## 【0058】

少なくとも1個のUV光または電子線による照射によって重合可能な官能基および少なくとも1個の活性水素を有する限り、接着剤に通常使用されている全てのポリマー性化合物（例えば、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、ポリオレフィン等）あるいはゴムポリマー（例えば、ニトリルゴム、スチレン/ブタジエンゴム等）が適当である。

しかしながら、ポリアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートまたはポリウレタンアクリレートを使用するのが好ましい。何故ならば、この種のポリマーは、本発明において必要な官能基をポリマー分子中に組み込む特に簡単な方法を提供するからである。

50

## 【 0 0 5 9 】

OH基を有する線状および/または低分枝状のポリアクリレートが適当である。この種のポリアクリレートは、例えば、OH基を有するエチレン性不飽和モノマーの重合によって得られる。この種のモノマーは、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸と二官能性アルコールとのエステル化によって得ることができる。この場合、通常は、アルコールを幾分過剰に使用する。適当なエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびマレイン酸が例示される。対応するOH基保有アクリレートエステルまたはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレートおよび2種もしくはそれよりも多種のこれらの化合物の混合物が例示される。

10

## 【 0 0 6 0 】

アクリルエステル-コポリマー-ポリオールは、例えば、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとヒドロキシ官能性のアクリル酸化合物および/またはメタクリル酸化合物[例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたはヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート]とのラジカル共重合によって調製することができる。この調製方法によれば、ポリオールのヒドロキシル基は通常は統計的に分布されるので、該ポリオールは、平均したOH官能度を有する線状または低分枝状ポリオールである。ポリオールとしては2官能性化合物が好ましいが、より高位の多官能性ポリオールも少なくとも副次的な量で使用することができる。

20

## 【 0 0 6 1 】

特定の条件下、特に、水が存在する場合、例えば湿潤表面上において、NCO末端基を有するポリウレタン-プレポリマーを基材とする反応性接着剤を使用する場合には、二酸化炭素が発生し、これによって、例えば、表面構造に不都合な効果をもたらされる。さらに、この種の反応性接着剤は滑らかで不活性な表面(例えば、ガラス、セラミックおよび金属等の表面)には付着しない。このため、多くの場合には、反応性接着剤を塗布する前にプライマーの塗布が必要となる。ポリウレタンを基材とする反応性接着剤と、例えば上記表面との間における強固で耐久性のある結合を可能にするためには、反応性末端基を有する化合物として含ケイ素有機化合物、好ましくは次式(I)で表されるアルコキシラン基を有する化合物が第2の反応段階において使用される： $X-A-Si(Z)_n(OR)_3$

30



## 【 0 0 6 2 】

この構造式において、Xは酸性水素原子を含む少なくとも1個の反応性官能基を有する残基、例えば、少なくとも1個のOH基、SH基、NH基、NH<sub>2</sub>基、COOH基もしくは酸無水物基またはこれらの官能基から選択される2種以上の官能基を有する残基を示す。本発明の好ましい実施態様においては、一般式(I)におけるX、A、Z、Rおよび変数nは下記の意義を有する。

X：OH、SH、H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH、(HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NまたはNH<sub>2</sub>、  
 A：CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、線状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和な炭素原子数2~約12のアルキル基、炭素原子数6~約18のアリール基、炭素原子数約7~約19のアリールアルキル基、または置換基としてアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を有するケイ素原子数が約1~約20のシロキサン基、  
 Z：-O-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、または線状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和な炭素原子数が2~約12のアルキル基もしくはアルコキシ基、  
 R：-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、または線状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和な炭素原子数が2~約12のアルキル基、および  
 n：0、1または2。

40

## 【 0 0 6 3 】

原則的には、1種もしくは複数種のポリオールの選択は、反応性イソシアネート末端基

50

を有するポリウレタン組成物の用途に応じておこなわれる。

高粘性もしくはペースト状の流動性接着剤／封止剤の場合には、少なくとも液状のポリオールを主として使用するのが好ましい。二成分系の接着剤／封止剤の場合には、第1成分は、反応性イソシアネート末端基を有するポリウレタン組成物を含有し、第2成分はヒドロキシ官能性ポリオールまたはヒドロキシ官能性ポリウレタンを含有することができる。しかしながら、本発明による反応性ポリウレタンは、ヒドロキシ官能性成分に対する硬化剤として使用することができる。ヒドロキシ官能性成分は1種もしくは複数種の前述のポリオールまたはヒドロキシル基含有ポリウレタンプレポリマーを含有する。

【0064】

本発明による反応性ポリウレタンを反応性ホットメルト接着剤（PUR - ホットメルト）の製造に使用する場合、ポリオール成分は、組成物が室温で固体状になるように選択される。この要求は、固体状の非晶質および／または固体状の結晶質のポリヒドロキシ化合物を使用することによって満たすこともできるが、相当量の短鎖ポリヒドロキシ化合物を使用することによっても満たすことができる。何故ならば、高濃度のウレタン基は、該組成物が室温においても固体状態であることを意味するからである。ポリオールの選択基準は、例えば、次の論文に記載されている：H. F. フーバーおよびH. ミュラー、「LMWコポリマーを用いる急反応性ホットメルト」、アドヘッシブ、エイジ、1967年（1月）、第32頁～第35頁。

【0065】

文献に記載されているPUR - ホットメルトは冷却に際しての結晶化または軟質セグメント（例えば、ポリエステルブロック）の非晶質硬化によって凝固する。97%よりも高純度の2,4'-MDIと主として結晶性のジオール（分子量：60g/mol～2000g/mol）との反応によって、融点が80～120の反応性ポリウレタンが得られる。このポリウレタンは、特に液状のポリオール硬化剤と組み合わせたホットメルトとして、常套の塗布法によって被接着基体上に塗布されると、冷却過程に、高い初期強度を伴う急速固化をもたらす。

【0066】

製造時の反応性ポリウレタン組成物の生成および／または接着剤／封止剤の塗布後の湿気架橋を促進させるためには、有機金属触媒のほかに脂肪族第3アミンを本発明による反応性ポリウレタンに添加することができる。第3アミンとしては、イソシアネート基に対して反応性のある基（特にヒドロキシル基および／またはアミノ基）をさらに有する第3アミンが適当であり、具体的には次の化合物が例示される：ジメチルモノエタノールアミン、ジエチルモノエタノールアミン、メチルエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリヘキサノールアミン、トリペンタノールアミン、トリシクロヘキサノールアミン、ジエタノールメチルアミン、ジエタノールエチルアミン、ジエタノールプロピルアミン、ジエタノールブチルアミン、ジエタノールペンチルアミン、ジエタノールヘキシルアミン、ジエタノールシクロヘキシルアミン、ジエタノールフェニルアミン、およびこれらのアミンのエトキシル化生成物とプロポキシル化生成物、ジアザビスシクロオクタン（DABCO）、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン [「デスマラピッド（Desmorapid）DB」（バイエル社製）]、ビス - ジメチルアミノエチルエーテル [触媒A1（UCC社製）]、テトラメチルグアニジン、ビス - ジメチルアミノメチルフェノール、2 - (2 - ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2 - ジメチルアミノエチル - 3 - ジメチルアミノプロピルエーテル、ビス(2 - ジメチルアミノエチル)エーテル、N,N - ジメチルピペラジン、N - (2 - ヒドロキシエトキシエチル) - 2 - アザノルボルナン、あるいは不飽和二環式アミン、例えば、ジアザビスシクロウンデセン（DBU）および「テキサキャット（Texacat）DP - 914」（テキサコ・ケミカル社製）、N,N,N,N - テトラメチルブタン - 1,3 - ジアミン、N,N,N,N - テトラメチルプロパン - 1,3 - ジアミン、およびN,N,N,N - テトラメチルヘキサン - 1,6 - ジアミン。

【0067】

10

20

30

40

50

触媒はオリゴマー形態またはポリマー形態で存在させてもよい（例えば、N - メチル化ポリエチレンイミン等）。

特に好ましい触媒はモルホリン誘導体である。適当なモルホリン化合物としては次の化合物が例示される：ビス（2 - （2, 6 - ジメチル - 4 - モルホリノ）エチル） - （2 - （4 - モルホリノ）エチル）アミン、ビス（2 - （2, 6 - ジメチル - 4 - モルホリノ）エチル） - （2 - （2, 6 - ジエチル - 4 - モルホリノ）エチル）アミン、トリス（2 - （4 - モルホリノ）エチル）アミン、トリス（2 - （4 - モルホリノ）プロピル）アミン、トリス（2 - （4 - モルホリノ）ブチル）アミン、トリス（2 - （2, 6 - ジメチル - 4 - モルホリノ）エチル）アミン、トリス（2 - （2, 6 - ジエチル - 4 - モルホリノ）エチル）アミン、トリス（2 - （2 - メチル - 4 - モルホリノ）エチル）アミンもしくはトリス（2 - （2 - エチル - 4 - モルホリノ）エチル）アミン、ジメチルアミノプロピルモルホリン、ビス - （モルホリノプロピル） - メチルアミン、ジエチルアミノプロピルモルホリン、ビス - （モルホリノプロピル） - エチルアミン、ビス - （モルホリノプロピル） - プロピルアミン、モルホリノプロピルピロリドンもしくはN - モルホリノプロピル - N' - メチルピペラジン、ジモルホリノジエチルエーテル（DMDEE）またはジ - （2, 6 - ジメチルモルホリノエチル）エーテル。

#### 【0068】

上記のモルホリン誘導体は、特に水（湿気） - イソシアネート反応に対して特に高い触媒活性を示す。従って、反応性接着剤 / 封止剤、組立発泡体、注封材料、軟質発泡体、硬質発泡体および一体発泡体の硬化および架橋に対しては、この種の触媒は非常に低濃度でも高い触媒効率を發揮する。

接着剤配合物中における本発明による反応性ポリウレタンへ添加される触媒の濃度は0.001 ~ 2重量%、好ましくは0.02 ~ 0.9重量%である。

#### 【0069】

本発明による反応性ポリウレタンまたは本発明による反応性ポリウレタン組成物は、所望により、付加的に安定剤、付着性調整用添加剤（例えば、粘着性付与性樹脂）、フィラー、顔料、可塑剤および / または溶剤を含有していてもよい。

#### 【0070】

本発明における「安定剤」とは、一方の観点からは、反応性ポリウレタンもしくは反応性ポリウレタン組成物の製造時、貯蔵時および適用時における粘度安定性をもたらす添加剤を意味する。この意味での安定剤としては単官能性カルボン酸の塩化物、単官能性の高反応性イソシアネートおよび非腐食性無機酸が適当であり、例えば、ベンゾイルクロリド、トルエンスルホニルイソシアネート、リン酸およびリン含有酸等が挙げられる。

#### 【0071】

本発明における「安定剤」とは、他方の観点からは、酸化防止剤、UV安定剤または加水分解安定剤を意味する。このような安定剤の選択は、一方では反応性ポリウレタンもしくは反応性ポリウレタン組成物の主成分に応じておこなわれ、他方では適用条件および硬化製品に対して予想される荷重に応じておこなわれる。反応性ポリウレタンまたは反応性ポリウレタン組成物が主としてポリエーテル成分から構成される場合には、主として酸化防止剤が必要となり、所望によりUV安定剤を併用してもよい。このような安定剤としては市販されているヒンダードフェノール類および / またはチオエーテルおよび / または置換ベンゾトリアゾールおよびHALS（ヒンダードアミン光安定剤）型のヒンダードアミン類が例示される。

反応性ポリウレタンまたは反応性ポリウレタン組成物の主成分がポリエステル成分から構成される場合には、加水分解安定剤、例えば、カルボジイミド型の安定剤を使用することができる。

#### 【0072】

本発明による反応性ポリウレタンまたは本発明による反応性ポリウレタン組成物を溶融接着剤、貼着接着剤または接着剤 / 封止剤中で使用する場合には、これらのポリウレタンまたはポリウレタン組成物は、付着性付与性樹脂（例えば、アビエチン酸、アビエチン酸

エステル、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂または炭化水素樹脂)並びに充填剤(例えば、シリケート、タルク、炭酸カルシウム、粘土、カーボンブラック)、可塑剤(例えば、フタレート)もしくはチキソトロピー調整剤(例えば、ベントン、熱分解法ケイ酸、尿素誘導体、微細繊維、パルプ短繊維)またはカラーペーストおよび顔料を含有していてもよい。

#### 【0073】

好ましくは、反応性溶融接着剤における粘着性強化性添加剤としては、特に移動性ポリイソシアネートが適当である。この場合、該ポリイソシアネートはMDIよりも実質上低い蒸気圧を有しているべきである。MDIよりも実質上低い蒸気圧を有する移動性のある粘着性強化性のポリイソシアネートとしては主としてトリイソシアネート、例えばチオリン酸-トリス-(p-イソシアナト-フェニルエステル)、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネートおよび特にジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の3官能性の種々の異性体同族体が使用される。後者には主として次の化合物が含まれる: イソシアナト-ビス-( (4-イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼン、2-イソシアナト-4-( (3-イソシアナトフェニル)メチル)-1-( (4-イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼン、4-イソシアナト-1,2-ビス-( (4-イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼン、1-イソシアナト-4-( (2-イソシアナトフェニル)メチル)-2-( (3-イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼン、4-イソシアナト-1-(0-イソシアナトフェニル)-3(p-イソシアナトフェニル)-m-キシレン、2-イソシアナト-(0-イソシアナトフェニル)-1-(p-イソシアナトフェニル)-m-キシレン、2-イソシアナト-1,3-ビス( (2-イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼン、2-イソシアナト-1,4-ビス( (4-イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼン、イソシアナト-ビス( (イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼン、1-イソシアナト-2,4-ビス( (4-イソシアナトフェニル)メチル)-ベンゼンおよびこれらの混合物。この場合、所望により、より高位の官能性同族体が少量含まれていてもよい。

#### 【0074】

ジフェニルメタンジイソシアネートに類似するジフェニルメタンジイソシアネートの3官能性同族体は、ホルムアルデヒドとアニリンとの縮合物をホスゲン化させることによって製造されるので、MDIの3官能性同族体の工業用混合物にはジイソシアネートが含まれているが、その含有量はトリイソシアネート混合物に基づいて20重量%を越えないようにすべきであり、また、4官能性およびより高位の官能性のイソシアネートの含有量は25重量%を越えないようにすべきである。

#### 【0075】

さらに、トリイソシアネートとしては、ジイソシアネートと低分子量トリオールとの付加物、特に芳香族ジイソシアネートとトリオール、例えば、トリメチロールプロパンまたはグリセリンとの付加物も適当である。これらの付加物の場合にも、ジイソシアネートとより高位の官能性成分の含有量に関しては上記の制限が適用される。

#### 【0076】

脂肪族トリイソシアネートも本発明による組成物にとっては適当であり、この種のトリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のビウレット化物、HDIのイソシアヌレート化物およびイソホロンジイソシアネート(IPDI)の三量化物等が例示される。この場合のジイソシアネートの含有量は1重量%未満であり、また4官能性以上のイソシアネートの含有量は25重量%を越えないようにすべきである。この場合、良好な取り扱い性の観点からは、HDIの三量化物およびIPDIの三量化物が特に好ましい。

#### 【0077】

上記の移動性ポリイソシアネートは、反応性ポリウレタン組成物を製造するための第2の反応段階において併用することができる。別の可能性としては、その後の配合段階において粘着性強化性の移動性ポリイソシアネートを別に混合してもよい。

## 【 0 0 7 8 】

貼合せ用接着剤として使用する場合、特定の付加的特性（例えば、熱や化学薬品に対する安定性等）を得るためには、エポキシド樹脂、フェノール樹脂、ノボラック、レゾールおよびメラミン樹脂等をさらに付加する必要がある。さらに、この場合には、反応性ポリウレタン組成物を、好ましくは極性非プロトン性溶剤を用いて溶液の形態で調製することができる。この場合、好ましい溶剤は約 50 ~ 140 の沸点を有する。ハロゲン化炭化水素溶剤も適当であるが、特に、酢酸エチル、メチルエチルケトン（MEK）およびアセトンが好ましい。

## 【 0 0 7 9 】

本発明による反応性ポリウレタンおよびこれを用いて調製される反応性ポリウレタン組成物は、反応性の一成分系および二成分系の接着剤／封止剤、組立発泡体、注封材料、軟質発泡体、硬質発泡体並びに一体発泡体において使用される。この使用は、例えば、常套の既知のポリウレタン接着剤／封止剤の場合のように、反応性の一成分系もしくは二成分系の接着剤／封止剤、反応性ホットメルト接着剤、または一成分系もしくは二成分系の溶剤型接着剤としておこなわれる。既知の反応性の一成分系もしくは二成分系の接着剤／封止剤、組立発泡体、注封材料、軟質発泡体、硬質発泡体および一体発泡体に比したときの実質的利点は、作業衛生上考慮すべきモノマー性ジイソシアネート（分子量：500 g/mol 未満）の含有量が著しく低いことである。既知のモノマー性の反応性ポリウレタンに比したときの別の利点は、経済的な点にある。何故ならば、複雑でコスト高の後処理工程を伴うことなくモノマー不含有が達成されるからである。穏やかで選択的な反応によって、例えば、通常は熱的な後処理工程において生成する副生物（例えば架橋生成物または解重合生成物等）を含有しない反応性ポリウレタンが得られる。非対称性ジイソシアネートと第2ジオールとの選択的な反応によって、立体的に保護された反応性ポリウレタンが得られ、該ポリウレタンは、優れた溶融安定性を示すポリウレタン - 溶融接着剤をもたらす。

## 【実施例】

## 【 0 0 8 0 】

本発明の対象を以下の実施例によってさらに詳細に説明する。

## 1. 反応性ポリウレタンの調製

表1に示す条件により反応性ポリウレタンを次の様にして調製した。純粋な2,4'-MDI（2,4'-異性体の含有量は少なくとも97.5%）をモノマー性の非対称性ジイソシアネートとして反応容器内へ入れ、50℃まで加熱した。加熱を停止した後、市販のポリプロピレングリコール（分子量：約760）を10分間かけて添加した。この混合物を、トシルイソシアネートを0.03%添加することによって酸性化した。サーモスタットを用いて反応温度を60℃に維持し、反応を22時間おこなった後、130℃の反応温度において反応を4時間おこなった。

NCO/OH比は表1の「インデックス」の欄に示す。また、以下の表2に生成物DおよびFのNCO含有量と粘度を示す。

## 【 0 0 8 1 】

## 【表1】

生成物	インデックス	反応温度	触媒	MDI-含有量
A	1.7	130℃	なし	1.4%
B	1.7	60℃	なし	0.9%
C	1.5	130℃	なし	0.5%
D	1.5	60℃	なし	0.2%
E	1.5	60℃	0.1% DMDEE	0.18%
F	1.5	60℃	0.01% DBTL	0.06%

## 【 0 0 8 2 】

【表 2】

生成物	NCO-含有量：		130℃における粘度
	理論値	実測値	
D	3.66%	3.52%	210 mPas
F	3.66%	3.35%	370 mPas

## 【0083】

## 2. 反応性ポリウレタンとポリオールとの反応

反応性ポリウレタンF（表1参照）または市販の純粋な4,4'-MDIを既知の方法によって、ドデカン二酸と1,6-ヘキサジオールとの生成物（ヒドロキシ官能性ポリエステル；OH価：30）と、インデックス値が2.2で反応温度が130の条件下で反応させた（該ポリエステルは市販品「ダイナコル（Dynacoll）7380」である）。生成物の特性を表3に示す。

10

## 【0084】

【表 3】

	「ダイナコル7383」を一方の反応成分とするPU-組成物	
	生成物 F（実施例）	4,4'-MDI（比較例）
130℃における粘度	24,800 mPas	6,200 mPas
開放時間	70 s	45 s
凝固時間	25 s	25 s
MDI-モノマー含有量	<0.1%（検出限界）	2.9%

20

## 【0085】

表3の実施例によるPU組成物は反応性溶融接着剤として良好な特性を示し、プラスチック、例えば、窓枠被覆用の軟質PVC箔およびABS箔等に対する付着性は、95で相対湿度95%の条件下に7日間放置した後でも非常に良好であったが、表3の比較例によるPU組成物は碎けて剥離した。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100103115

弁理士 北原 康廣

(72)発明者 ミヒャエル・クレープス

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 2 4 ヒルデン、ボーゲンシュトラッセ1番

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2000-129115(JP,A)

特開平10-237153(JP,A)

特開平08-208787(JP,A)

特開平07-090046(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87