

(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2005-502748

(P2005-502748A)

(43) 公表日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 18/82

F I

C08G 18/82

テーマコード (参考)

4J034

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2003-526972 (P2003-526972)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成14年8月27日 (2002. 8. 27)		
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月10日 (2004. 3. 10)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/027193		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(87) 国際公開番号	W02003/022901		
(87) 国際公開日	平成15年3月20日 (2003. 3. 20)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	09/952, 118	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成13年9月11日 (2001. 9. 11)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 残留イソシアネートの減少方法

(57) 【要約】

本発明は、イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーを含む組成物を、アリーラルアルキルアルコールおよび第二級アミノ基を有するアルコキシシランを含む消去剤と反応させることを含む、この組成物中のポリイソシアネート単量体の量を減少させるための方法を提供する。

【特許請求の範囲】

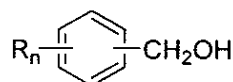
【請求項 1】

イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーを含む組成物中のポリイソシアネート単量体の量を減少させるための方法であって、この組成物を、アリールアルキルアルコールおよび1つの第二級アミノ基を有するアルコキシシランを含む消去剤と反応させることを含む方法。

【請求項 2】

アリールアルキルアルコールが、式 (I) のベンジルアルコール：

【化 1】



(I)

10

(式中、R は水素、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基であり、n は 1 から約 5 の整数である) である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アリールアルキルアルコールが、ベンジルアルコール、トリメチルベンジルアルコール、*o*-メチルベンジルアルコール、*p*-メチルベンジルアルコール、*m*-メチルベンジルアルコール、クミノール、*o*-エチルベンジルアルコール、*p*-メトキシベンジルアルコール、2, 4-ジメトキシベンジルアルコール、または *p*-エトキシベンジルアルコールである、請求項 1 に記載の方法。

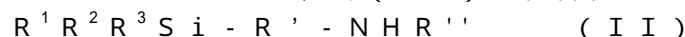
20

【請求項 4】

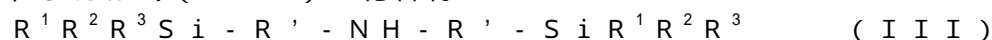
アリールアルキルアルコールが、ベンジルアルコールである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

アルコキシシランが、式 (I I) の化合物：



、または式 (I I I) の化合物：



(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 はそれぞれ、 R^1 、 R^2 、および R^3 のうち少なくとも 1 つが、容易に加水分解性基であるという条件で、アルキル基またはアルコキシ基；アリール基、アリールアルキル基、アリールオキシ基、またはアリールアルコキシ基、あるいはハロゲン原子であり、 R' は、任意に O を含み、炭素原子が 1 個から約 20 個の二価の炭化水素基であり、 R'' は、炭素原子が 1 個から約 8 個のアルキル基である) である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 6】

アルコキシシランが、N-(*n*-ブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、または N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシランである、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 7】

ポリイソシアネート単量体が、2, 4-トリレンジイソシアネートと 2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーを含む組成物中の残留ポリイソシアネート単量体を減少させるための方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーは、非常に様々なポリウレタン製品を製造するために、工業に一般的に使用される。こうしたプレポリマーは通常、ポリオールを過剰量のポリイソシアネート単量体、例えばジイソシアネートと反応させることによって調製される。工業的に広く使用されるジイソシアネートの1つは、トリレンジイソシアネート(TDI)である。TDIベースのプレポリマーは、他のジイソシアネートを用いて形成されるプレポリマーに比べて、低い粘度を示すので、特に望ましい。

【0003】

こうしたポリウレタンプレポリマー、特にこれらのTDIベースのプレポリマーを形成するためのプロセスに伴う欠点は、未反応のTDIに関する。例えば、比較的大量(2~3重量%)の未反応のTDIがしばしば存在し、その高い蒸気圧が、産業衛生上の問題を引き起こす可能性がある。

【0004】

種々のイソシアネートプレポリマーに混入する未反応のポリイソシアネートの量を減少させるために開発されている方法には、流下膜式蒸発、薄膜蒸発(wiped film evaporation)、蒸留、種々の溶媒またはモレキュラーシープを使用する抽出、あるいはベンジルアルコールなどの反応性の高い有機試薬を用いる反応がある。しかし、これらの方法の大部分は、高温、減圧、および/または多段階ステップを必要とする。

【0005】

米国特許第4,061,662号は、イソシアネートプレポリマーをモレキュラーシープと接触させることによって、イソシアネートプレポリマーから未反応のTDIを除去するためのプロセスを開示している。追加の処理ステップでは、所望のプレポリマーを得るために追加の時間が必要であり、プレポリマーのコストは増大する。

【0006】

米国特許第3,248,372号、同第3,384,624号、および同第3,883,577号は、抽出技術によって、プレポリマーから遊離のイソシアネートモノマーを除去することに関するプロセスを記載している。こうしたプロセスには、多段階ステップが必要とされる。

【0007】

米国特許第4,385,171号によれば、イソシアネートプレポリマーを蒸留して未反応のジイソシアネートを除去することも可能である。しかし、追加物(chaser)として、そのプレポリマーと不十分に混和し、かつ除去されるべきジイソシアネートよりも沸点が高い化合物を使用する必要がある。

【0008】

米国特許第3,183,112号、同第4,683,279号、同第5,051,152号、および同第5,202,001号は、流下膜式蒸発および/または薄膜蒸発を記載している。米国特許第5,502,001号では、~100のプレポリマーを、不活性な気体、特に窒素を加えながら、薄膜蒸発装置に通過させ、TDIを取り除くための蒸留プロセスに送ることによって、残留TDI含有量を0.1重量%未満に減少させることが可能である。

【0009】

イソシアネート化合物は、ヒドロキシ基やアミノ基などの活性な水素原子を含む有機化合物と反応することが知られている。米国特許第3,384,624号は、過剰量の2,4-TDI単量体を除去するための適切な有機化合物としてのベンジルアルコールを開示している。このプロセスは、高温(70より高温を少なくとも1時間)を必要とし、通常工業グレードのTDIの成分である2,6-TDIの除去には適さない。

【0010】

米国特許第3,627,722号、同第3,632,557号、および同第4,374,237号は、イソシアネートプレポリマーをアミノシランと反応させることによって調製

されたシラン含有イソシアネート-ポリウレタンポリマーを開示している。ここでは残留イソシアネート単量体化合物は報告されなかった。この方法は、アルコキシシラン基から追加の架橋部位を導入するために使用された。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーから、未反応のポリイソシアネート、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)の量を減少させる方法を提供する。

【0012】

本発明は、イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーを含む組成物中のポリイソシアネート単量体の量を減少させるための方法であって、この組成物を、アリアルアルコールおよび1つの第二級アミノ基を有するアルコキシシランを含む消去剤(quenching agent)と反応させることを含む方法を提供する。

【0013】

驚くべきことに、本発明の方法の実施においては、概して高温を使用する必要がない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーを形成するために、過剰量のポリイソシアネート単量体を、活性水素基を有するポリマー、例えば末端水酸基を有するポリオールなどと反応させる場合、かなりの量の有毒な未反応のポリイソシアネートが残る可能性がある。本発明の方法は、未反応のポリイソシアネート単量体の量を最小限にし、それによって毒性リスクを減少させる。

【0015】

イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーは、アミノ基、アルコール基、またはチオール基、あるいはそれほど好ましくはないがカルボキシル基など、イソシアネート基と反応性がある基を有するポリマーを、過剰量のポリイソシアネートと反応させることによって得ることができる。例えば、イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーは、ポリイソシアネート単量体を、約5:1から約1.05:1、好ましくは約2.0:1から2.5:1のNCO/OH当量比で、ポリオキシエチレン-プロピレンポリオール共重合体と反応させることによって調製することができる。イソシアネート末端プレポリマーの調製は、例えば、米国特許第4,315,703号および同第4,476,276号、ならびにこれらの特許で挙げられた参考文献に開示されている。

【0016】

イソシアネート基を有するポリマーまたはオリゴマーを調製するために使用できるポリイソシアネート単量体には、脂肪族および芳香族ポリイソシアネートが含まれる。好ましいポリイソシアネートは、芳香族ポリイソシアネートである。使用できる最も有用なポリイソシアネート化合物の1つは、特にトリレン-2,4-イソシアネート80重量パーセントとトリレン-2,6-イソシアネート20重量パーセントのブレンドとしてのトリレンジイソシアネートである。2,4-異性体と2,6-異性体の65:35ブレンドも、特に有用である。これらのポリイソシアネートは、「ハイレーン(Hylene)」という商品名で、またナコネート(NaccinateTM)80として、またモンドール(MondurTM)RD-80として市販されている。トリレンジイソシアネートはまた、例えばメチレンジイソシアネートなどの他のポリイソシアネート単量体との混合物として使用することもできる。使用できる他のポリイソシアネート化合物は、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、ジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、および1,5-ナフタレンジイソシアネートの他の異性体である。「モンドール(Mondur)」MRSおよび「パピ(PAPI)」という商品名で販売されているものなど、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどのポリイソシアネート重合体も使用することができる。市販さ

10

20

30

40

50

れている有用なポリイソシアネートのリストは、カーク・オスマー化学大辞典 (Encyclopedia of Chemical Technology by Kirk and Othmer)、第2版、第12巻、46、47頁、インターサイエンス出版 (Interscience Pub.) (1967年)に見出される。

【0017】

本明細書では、本発明を、ポリイソシアネート単量体としてのTDIに関して述べる。しかし、TDIは、例示のためだけに、一例として言及されているに過ぎず、本発明は、所定量の他のポリイソシアネート単量体の消去にも適用できることを理解するべきである。

【0018】

TDI単量体と反応するアリアルアルキルアルコールまたはアルコキシシランは、ポリマーまたはオリゴマーの末端イソシアネート基とはあまり反応しないことが望ましい。例えば、TDIは通常、2,4-異性体と2,6-異性体との混合物として使用され、TDI単量体の2つのイソシアネート(-NCO)基の反応性は異なる、すなわち4位の-NCO基は、2または6位の-NCO基よりも反応性が高い。したがって、ポリオールと2,4-TDIとの反応では、4位の-NCO基は、ポリオールとの反応によって消え、主に2,4-TDIの2位由来の末端イソシアネート基を有するポリマーが生じる。残留2,4-TDIは依然として、より反応性の高い4位の-NCO基を含んでいる。ベンジルアルコールなどのアリアルアルキルアルコールは、TDIの2位由来の、プレポリマーの反応性のより低い末端-NCO基とほとんど反応せずに(通常10%未満)、遊離の残留TDI単量体の4位のイソシアネート基と選択的に反応することができる。

10

20

【0019】

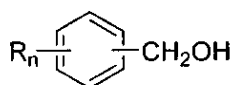
好ましい実施形態では、イソシアネート基を有するポリマーを含む組成物中に存在する残留2,4-TDI単量体と2,6-TDI単量体の混合物を、第二級アミノ基を有するアルコキシシランと共にアリアルアルキルアルコールを用いて消去させる。

【0020】

アリアルアルキルアルコールは、式(I)のベンジルアルコール:

【0021】

【化1】



(I)

30

【0022】

(式中、Rは水素、アルキル基、アリアル基、アルキルアリアル基、アリアルアルキル基、アルコキシ基、またはアリアルオキシ基であり、nは1から約5の整数である。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルが含まれ、好ましいアリアル基には、フェニルおよびナフチルが含まれ、好ましいアリアルアルキル基には、フェンメチル、フェネチル、フェンプロピル、およびフェンブチルが含まれ、アルキルアリアル基の例にはまた、クメニル、メシチル、トリル、およびキシリルが含まれ、アルコキシ基には、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、およびプロポキシが含まれる)が好ましい。

40

【0023】

アリアルアルキルアルコールの例は、ベンジルアルコール、トリメチルベンジルアルコール、o-メチルベンジルアルコール、p-メチルベンジルアルコール、m-メチルベンジルアルコール、クミノール、o-エチルベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、2,4-ジメトキシベンジルアルコール、およびp-エトキシベンジルアルコールである。アリアルアルキルアルコールは、ベンジルアルコールであるのが最も好ましい

50

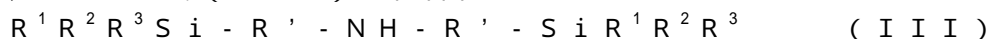
。

【0024】

アルコキシシランは、式 (I I) の化合物：



、あるいは式 (I I I) の化合物：



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、 R^1 、 R^2 、および R^3 のうち少なくとも1つが、アルコキシまたはアリアルキルオキシ基あるいはハロゲン原子などの容易に加水分解性基であるという条件で、炭素原子が6個までのアルキル基またはアルコキシ基、アリアルキル基、アリアルアルキル基、アリアルオキシ基、あるいはアリアルアルコキシ基、あるいはハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素)であり、前記アルキル基またはアルコキシ基は、炭素原子が約10個までであり、前記アリアル部分は、フェニルまたは - もしくは - ナフチル基であり、 R' は、任意にOを含み、炭素原子が1個から約20個の二価の炭化水素基であり、 R'' は、炭素原子が1個から約8個のアルキル基である)が好ましい。

10

【0025】

適切なアルコキシシランには、N-(n-ブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、またはN-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシランが含まれる。

【0026】

アリアルアルキルアルコールと第二級アミノ基を有するアルコキシシランの混合物の、残留ポリイソシアネート単量体との反応では、残留ポリイソシアネート単量体のイソシアネート基のうちの少なくとも1つが消える。したがって、ポリイソシアネート単量体上のイソシアネート基の数は、「消去」によって効果的に減少する。説明のために、ポリイソシアネート単量体は、そのイソシアネート基のうちの少なくとも1つが消えて、反応性のない化学種になる場合、消去されたものとみなす。

20

【0027】

使用される消去剤の量は、消去によって、ポリマーまたはオリゴマー上のイソシアネート基の数をそれほど減少させずに、最大量のポリイソシアネート単量体を効果的に減少させるように選択される。こうした量は、通常の実験法によって決定することができる。消去ステップの後に残留してもよい残留ポリイソシアネート単量体の量は、0であることが好ましいが、約0.50重量%までの範囲でもよい。

30

【0028】

本明細書による方法の実施においては、概して高温を使用する必要はない。

【0029】

アルコキシシランに対するアリアルアルキルアルコールのモル比は、1:1から約5:1までの範囲であることが好ましい。

【0030】

アリアルアルキルアルコールのアルコキシシラン混合物の、残留TDIに対するモル比は、好ましくは約1.0から約2.5までの範囲、より好ましくは約1.5から約2.0までの範囲である。

40

【0031】

単一の第二級アミノ基を有するアルコキシシラン、例えばビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン[Osisi Co.製のシルクエスト(SilquestTM)A-1170]は、アリアルアルキルアルコールのイソシアネート基との反応を触媒することができる。あるいは、このアルコキシシランは、求核剤として働くことができる。アルコキシシランが、ポリマーまたはオリゴマーの末端-NCO基と反応する場合には、その-NCO基の損失を埋め合わせるために、反応性の高いシリル基、例えば-Si(OMe)₃を導入することとなる。大量のアルコキシシランは、-NCO基と比較的ゆっくりと反応するので、これらの触媒としての寿命は、長時間であり得る。

50

【0032】

触媒としてのアルコキシシランの使用は、触媒として第三級アミンが使用される場合には起こる可能性がある副反応をもたらさない。例えば、第三級アミンは、時間経過に伴いポリマーの粘度を増加させる可能性がある内部架橋反応を誘発する可能性がある。触媒としてのアルコキシシランの使用は、アルコキシシランが、反応物として働くことができ、反応混合物から効果的に除去されるという点で好都合である。

【0033】

本発明の目的および利点を、以下の実施例によってさらに説明するが、これらの実施例中に記述された特定の材料およびその量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を過度に限定するものと解釈されるべきではない。

10

【実施例】

【0034】

材料：

イソシアネート基を有するプレポリマー（プレポリマーA）を、当量比1：2.352の、三官能性ポリオール〔プロピレンオキシドとエチレンオキシドの共重合体、アーチケミカル社（Arch Chemicals）製のポリG（poly GTM）83-84〕とTDI〔米国バイエル社（Bayer USA）製のモンドール（MondurTM）TD-80〕から調製した（装入されたTDI 10.5重量%）。このプレポリマーは、残留TDI 1.8～2.0重量%とイソシアネート基 2.8～3.2重量%を含む、3M社の中間生成物である。この残留TDIは通常、NMRによって求められる通り、2,6-20
-TDI 60～70%と2,4-TDI 30～40%との混合物である。ベンジルアルコールおよび第二級アミンは、アルドリッチ社（Aldrich）製であり、第二級アミノアルコキシシランは工業用サンプルであった。

20

【0035】

残留遊離TDIの分析：

プレポリマー中のイソシアネート含有量は、n-ブチルアミンを用いたプレポリマーの滴定によって求められた。装入された全TDIに対する残留TDIのモル比は、ウェスタンオンタリオ大学（the University of Western Ontario）で、600MHzのバリアン社（Varian）製NMR装置で実施された¹H-NMR分析から得られた。

30

【0036】

プレポリマー中の残留TDIの重量百分率は、TDI装入比と残留TDIモル比によって算出された。

【0037】

イソシアネートプレポリマー中のTDI含有量を減少させるための一般手順

機械式攪拌装置を備え付け、乾燥窒素でパージした250mlの三口丸底フラスコに、イソシアネートプレポリマー200gを加えた。このプレポリマーに、攪拌しながら（300～600rpm）、（比較例1～7で示されている通りの）活性な水素を含む化合物、あるいはベンジルアルコールとアミノアルコキシシランとの混合物（実施例1～4）を滴下した。2～4時間後に、反応混合物を収集した。

40

【0038】

比較例1～7：

比較例1～3では、プレポリマーAを、脂肪族の第二級アミンであるビス（2-エチルヘキシル）アミン（BEHA）、芳香族の第二級アミンであるN-エチルアニリン（NEA）、および第二級アミノアルコキシシランであるビス〔（3-トリメトキシシリル）プロピル〕アミン（A-1170）と、TDIに対する反応物のモル比1.1で反応させた。

【0039】

比較例4および5では、プレポリマーAを、70～85 で、残留TDIの量に対して1.1または1.6当量のBAと反応させた。NMR分析では、BAの45～55%のみがイソシアネート基と反応し、そのうちの大部分が2,4-TDI由来であることが示され

50

た。おそらく、B A の、2 , 6 - T D I との反応性が低いことが原因で、こうした場合は、残留 T D I 含有量は、8 5 で 2 時間経過後も変わらない。

【 0 0 4 0 】

比較例 6 および 7 では、プレポリマー A を、0 . 1 5 重量 % の T E A と共に、室温で B A と反応させた。

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

表 1. 活性な水素を含む化合物による未反応の TDI の消去¹

例	反応物 ²	反応前の 残留 TDI		残留 TDI に対する 反応物の モル比	反応した 反応物 (モル%)	反応後の 残留 TDI		消去された 残留 TDI (モル%)	消去された 残留 TDI の パーセンテージ	TDI 消去の 効率 ³
		重量%	モル%			重量%	モル%			
C-1	BEHA	1.82	16.2	1.1	17.8	1.03	9.2	7.0	43.2	39.3
C-2	NEA	1.82	16.2	1.1	17.8	0.76	6.8	9.4	58.0	52.8
C-3	A-1170	1.82	16.2	1.1	17.8	0.65	5.8	10.4	64.2	58.4
C-4	BA ⁴	1.82	16.2	1.6	11.9	0.92	8.2	8.0	49.4	67.2
C-5	BA ⁵	1.82	16.2	1.1	9.8	1.08	9.6	6.6	40.7	67.3
C-6	BA/TEA ⁶	1.97	17.6	0.94	16.5	0.52	4.6	13	73.9	78.8
C-7	BA/TEA ⁶	1.97	17.6	1.25	22.0	0.34	3.0	14.6	83.0	66.4

¹ 反応条件は、別段の指示がない限り、消去反応は、25°Cで2時間実施された。

² BAはベンジアルコロールであり；BEHAはビス(2-エチルヘキシル)アミンであり；NEAはN-エチルアミンであり；A-1170はビス[(3-トリメチシリル)プロピル]アミンであり、TEAはトリエチルアミンである。

³ 効率(%) = (除去されたTDI(モル%) / 反応した反応物(モル%)) * 100

⁴ 消去反応は、70°Cで2時間実施された。

⁵ 消去反応は、85°Cで2時間実施された。

⁶ TEAは、プレポリマーの0.15重量%である。

【0042】

実施例 1 :

プレポリマーを最初にBAと85 で2時間反応させ、室温に冷却し、次いでA-1170と室温で2時間反応させた。NMR分析により、85 で2時間経過後に、BAは55%のみが反応したのに対し、A-1170を加えて2時間後には完全に反応したことが明

らかになった。

【0043】

実施例 2 ~ 5 :

プレポリマー A を、BA と A - 1170 との混合物と室温で反応させた。BA と A - 1170 の総当量は、残留 TDI に対して 1.86 に固定させた。これらの反応は、室温で 4 時間実施し、生成物を、アルゴン雰囲気中に、室温で保管した。

【0044】

【表 2】

表2. ベンジルアルコールとA-1170の混合物によるTDIの消去

例	反応前の残留TDI		消去反応前の、 プレポリマー中の 活性なNCOの モル%*	残留TDIに 対する反応物の モル比	消去反応後の 残留TDI		反応温度 (°C)	消去反応後の、 プレポリマー中の 活性なNCOの モル%*	反応中に消去された プレポリマー中の NCO (%) *
	重量%	モル%#			重量%	モル%#			
2	1.82	16.2	57.4	1.1 (BA) 1.1 (A-1170)	0.27	2.4	85および25	46.0	20
3	1.97	17.6	57.6	0.94 (BA) 0.94 (A-1170)	0.21	1.9	25	47.9	17
4	1.97	17.6	57.6	1.25 (BA) 0.63 (A-1170)	0.24	2.1	25	49.5	14
5	1.97	17.6	57.6	1.57 (BA) 0.31 (A-1170)	0.41	3.7	25	52.9	8

*この値は、4位でポリオールと反応した2, 4-TDIにのみ相当する。

#モル%は、残留TDI / 装入された全TDI × 100 (%) である。

10

20

30

40

50

【0045】

本発明の範囲および精神を逸脱しない限り、本発明に対する様々な改変および変更は、当業者には明らかであろう。本発明は、本明細書で示された例示的な実施形態および実施例によって過度に限定されることを意図されておらず、こうした実施例および実施形態は例示目的で示され、本発明の範囲内は特許請求の範囲によってのみ限定されるものである、

ことを理解されたい。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
20 March 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/022901 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 18/28, 18/18, 18/76, 18/10
- (21) International Application Number: PCT/US02/27193
- (22) International Filing Date: 27 August 2002 (27.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/952,118 11 September 2001 (11.09.2001) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: TONG, JIANGDONG; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). SENGUPTA, ASHOK; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: WEISS, Lucy, C. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KL, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:**
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations
- Published:**
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/022901 A1

(54) Title: PROCESS FOR REDUCING RESIDUAL ISOCYANATE

(57) Abstract: The invention provides a process for reducing the amount of monomeric polyisocyanate in a composition comprising a polymer or oligomer bearing isocyanate groups, the method comprising reacting the composition with a quenching agent, the quenching agent comprising an arylalkyl alcohol and an alkoxy silane bearing a secondary amino group.

PROCESS FOR REDUCING RESIDUAL ISOCYANATE

5

Field of the Invention

This invention relates to a process for reducing residual monomeric polyisocyanate in a composition comprising a polymer or oligomer bearing isocyanate groups.

10

Background of the Invention

Polyurethane prepolymers bearing isocyanate groups are commonly used in industry to make a wide variety of polyurethane products. These prepolymers are usually prepared by reacting a polyol with an excess of a monomeric polyisocyanate, for example, a diisocyanate. One of the diisocyanates extensively used industrially is tolylene diisocyanate (TDI). TDI-based prepolymers demonstrate lower viscosities compared to prepolymers formed with other diisocyanates, and are, therefore, particularly desirable.

Disadvantages associated with the process for forming these polyurethane prepolymers, particularly those TDI-based prepolymers, involve the unreacted TDI. For example, a relatively large amount (2-3 wt.%) of unreacted TDI is often present, and its high vapor pressure can lead to industrial hygiene issues.

Methods that have been developed to reduce the quantity of unreacted polyisocyanate contaminating various isocyanate prepolymers include falling film evaporation, wiped film evaporation, distillation, extraction using various solvents, or molecular sieves, or reaction with an organic reactive reagent such as benzyl alcohol. Most of these methods require, however, elevated temperature, reduced pressure, and/or multiple steps.

U.S. Patent No. 4,061,662 discloses a process for removing unreacted TDI from an isocyanate prepolymer by contacting the prepolymer with molecular sieves. Additional processing steps require additional time to yield the desired prepolymer and increase the cost of the prepolymer.

30

WO 03/022901

PCT/US02/27193

U.S. Patent Nos. 3,248,372; 3,384,624; and 3,883,577 describe processes related to removing free isocyanate monomers from prepolymers by solvent extraction techniques. Multiple steps are required in such processes.

It is also possible to distill an isocyanate prepolymer to remove the unreacted diisocyanate according to U.S. Patent No. 4,385,171. However, it is necessary to use as a chaser a compound that is only partially miscible with the prepolymer and has a higher boiling point than that of the diisocyanate to be removed.

U.S. Patent Nos. 3,183,112; 4,683,279; 5,051,152; and 5,202,001 describe falling film and/or wiped film evaporation. In U.S. Patent No. 5,502,001, the residual TDI content can be reduced to less than 0.1 wt% by passing the prepolymer at ~100°C through a wiped film evaporator, while adding an inert gas, specially nitrogen, to the distillation process to sweep out the TDI.

It is known that isocyanate compounds react with organic compounds containing active hydrogen atoms such as hydroxy and amino groups. U.S. Patent No. 3,384,624 disclosed benzyl alcohol as a suitable organic compound to remove excess of monomeric 2,4-TDI. The process requires elevated temperature (over 70°C for at least 1 hour) and is not suitable for removing 2,6-TDI, which is usually a component of industrial grade TDI.

U.S. Patent Nos. 3,627,722; 3,632,557; and 4,374,237 disclose silane-containing isocyanate-polyurethane polymers prepared by reacting isocyanate prepolymers with amino silanes. There were no reports of residual monomeric isocyanate compounds. This method was used to introduce additional cross-linking sites from alkoxy silane groups.

Summary of the Invention

The invention provides a method of reducing the amount of unreacted polyisocyanate, for example, tolylene diisocyanate (TDI) from a polyurethane prepolymer bearing isocyanate groups.

The invention provides a process for reducing the amount of monomeric polyisocyanate in a composition comprising a polymer or oligomer bearing isocyanate groups, the process comprising reacting the composition with a quenching agent, the quenching agent comprising an arylalkyl alcohol and an alkoxy silane bearing one secondary amino group.

WO 03/022901

PCT/US02/27193

Surprisingly, in carrying out the process of the invention, it is generally not necessary to employ elevated temperatures.

5

Detailed Description of the Invention

When an excess of a monomeric polyisocyanate is reacted with a polymer bearing active hydrogen groups, for example, a polyol bearing terminal hydroxyl groups, to form a polymer or oligomer bearing isocyanate groups, a substantial amount of unreacted polyisocyanate, which is toxic, can remain. The process of this invention minimizes the amount of unreacted monomeric polyisocyanate, and thereby reduces toxic risk.

The polymer or oligomer bearing isocyanate groups can be obtained by reacting a polymer bearing groups that are reactive to isocyanate groups, such as amino groups, alcohol groups, or thiol groups, or less preferably carboxyl groups, with an excess of polyisocyanate. The polymer or oligomer bearing isocyanate groups can be prepared, for example, by reacting a monomeric polyisocyanate with a copolymer of polyoxyethylene-propylene polyol using an NCO/OH equivalent ratio of about 5:1 to about 1.05:1, preferably a ratio of about 2.0:1 to 2.5:1. The preparation of isocyanate-terminated prepolymers is disclosed in, for instance, United States Patent Nos. 4,315,703 and 4,476,276 and in references mentioned in those patents.

Monomeric polyisocyanates that can be used to prepare the polymer or oligomer bearing isocyanate groups include aliphatic and aromatic polyisocyanates. The preferred polyisocyanates are aromatic polyisocyanates. One of the most useful polyisocyanate compounds that can be used is tolylene diisocyanate, particularly as a blend of 80 weight percent of tolylene-2,4-isocyanate, and 20 weight percent of tolylene-2,6-isocyanate; a 65:35 blend of the 2,4- and 2,6-isomers is also particularly useful. These polyisocyanates are commercially available under the trademark "Hylene" , as Nacconate™ 80, and as Mondur™ RD-80. The tolylene diisocyanates can also be used as a mixture with other monomeric polyisocyanates, for example, methylene diisocyanate. Other polyisocyanate compounds that can be used are other isomers of tolylene diisocyanate, hexamethylene-1,6-diisocyanate, diphenyl-methane-4,4'-diisocyanate, m- or p-phenylene diisocyanate and 1,5-naphthalene diisocyanate. Polymeric polyisocyanates can also be used, such as

WO 03/022901

PCT/US02/27193

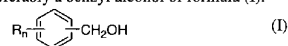
polymethylene polyphenyl polyisocyanates, such as those sold under the trademarks "Mondur" MRS, and "PAPI". A list of useful commercially available polyisocyanates is found in Encyclopedia of Chemical Technology by Kirk and Othmer, 2nd Ed., Vol. 12, pages 46, 47, Interscience Pub. (1967).

5 The invention is here described with reference to TDI as the monomeric polyisocyanate. It should be appreciated, however, that TDI is referred to as an example for the purpose of illustration only, and the invention is also applicable to quenching the amount of other monomeric polyisocyanates.

The arylalkyl alcohol or the alkoxysilane that reacts with monomeric TDI desirably will not appreciably react with the terminal isocyanate groups of the polymer or oligomer. For example, TDI is normally used as a mixture of the 2,4- and 2,6-isomers, and the reactivities of the two isocyanate (-NCO) groups of monomeric TDI are different, i.e., the 4-position -NCO group is more reactive than the 2- or 6- position -NCO group. Consequently, reaction of a polyol with 2,4-TDI results in a polymer having terminal isocyanate groups derived mainly from the 2-position of 2,4-TDI, the 4-position -NCO group having been eliminated by reaction with the polyol. Residual 2,4-TDI still contains the more reactive 4-position -NCO group. An arylalkyl alcohol, such as benzyl alcohol can selectively react with the isocyanate group at the 4-position of free residual monomeric TDI with little reaction (usually less than 10%) with the less reactive terminal -NCO groups of the prepolymer, derived from the 2-position of TDI.

20 In a preferred embodiment, a mixture of residual monomeric 2,4- and 2,6-TDI present in a composition comprising a polymer bearing isocyanate groups is quenched with an arylalkyl alcohol used in conjunction with an alkoxysilane bearing a secondary amino group.

25 The arylalkyl alcohol is preferably a benzyl alcohol of formula (I):



where R is hydrogen, an alkyl group, an aryl group, an alkylaryl group, an arylalkyl group, an alkoxy group or an aryloxy group, and n is an integer of from 1 to about 5. Examples of alkyl groups include methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, octyl; preferred aryl groups

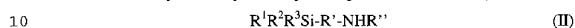
WO 03/022901

PCT/US02/27193

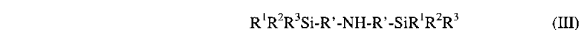
include phenyl and naphthyl; preferred arylalkyl groups include phenmethyl, phenethyl, phenpropyl, and phenbutyl; examples of alkylaryl groups also include cumenyl, mesityl, tolyl, and xylyl; and alkoxy groups include methoxy, ethoxy, butoxy, and propoxy.

Examples of the arylalkyl alcohol are benzyl alcohol, trimethyl benzyl alcohol, *o*-methyl benzyl alcohol, *p*-methyl benzyl alcohol, *m*-methyl benzyl alcohol, cuminol, *o*-ethyl benzyl alcohol, *p*-methoxy benzyl alcohol, 2,4-dimethoxy benzyl alcohol, and *p*-ethoxy benzyl alcohol. The arylalkyl alcohol is most preferably benzyl alcohol.

The alkoxy silane is preferably a compound of formula (II):



or a compound of formula (III):



wherein each of R^1 , R^2 and R^3 is independently an alkyl group or alkoxy group of up to 6 carbon atoms, an aryl group, an arylalkyl group, an aryloxy group, or an arylalkoxy group, wherein the alkyl or alkoxy group has up to about 10 carbon atoms, and wherein the aryl moiety is a phenyl or α - or β -naphthyl group, or a halogen atom (fluorine, chlorine, bromine or iodine), provided that at least one of R^1 , R^2 and R^3 is a readily hydrolysable group such as an alkoxy or aryloxy group or a halogen atom; R^4 is a divalent hydrocarbon radical, optionally containing an O, having from 1 to about 20 carbon atoms; and R'' is an alkyl group having from 1 to about 8 carbon atoms.

Suitable alkoxy silanes include N-(n-butyl) aminopropyltrimethoxysilane, N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilane, bis(trimethoxysilylpropyl) amine, or N-phenyl-gamma-aminopropyltrimethoxy silane.

Reaction of the mixture of the arylalkyl alcohol and alkoxy silane bearing a secondary amino group with residual monomeric polyisocyanate eliminates at least one of the isocyanate groups of the residual monomeric polyisocyanate. The number of isocyanate groups on the monomeric polyisocyanates is, therefore, effectively reduced by

WO 03/022901

PCT/US02/27193

"quenching". To illustrate, a monomeric polyisocyanate is considered to be quenched if at least one of its isocyanate groups has been eliminated into a non-reactive species.

The amount of quenching agent used is chosen so that the maximum amount of monomeric polyisocyanate is effectively reduced by quenching, without significantly
5 reducing the number of isocyanate groups on the polymer or oligomer. Such amounts can be determined by routine experimentation. The amount of the residual monomeric polyisocyanate that can remain after the quenching step is preferably 0, but may range up to about 0.50 wt.%.
10

In carrying out the process according to the present specification, it is generally not
10 necessary to employ elevated temperatures.

The molar ratio of the arylalkyl alcohol to the alkoxyisilane is preferably in the range of from about 1:1 to about 5:1.

The molar ratio of the mixture of arylalkyl alcohol and alkoxyisilane to residual TDI is preferably in the range of from about 1.0 to about 2.5, more preferably from about
15 1.5 to about 2.0.

An alkoxyisilane bearing a mono secondary amino group, for example, bis(trimethoxysilylpropyl)amine (Silquest™ A-1170 from Osi Co.), can catalyze the reaction of arylalkyl alcohols with isocyanate groups. Alternatively, the alkoxyisilane can act as a nucleophile. In the event, that the alkoxyisilane reacts with a terminal -NCO
20 group of the polymer or oligomer, it will introduce a reactive silyl group, for example a -Si(OMe)₃, to compensate for the loss of the -NCO group. Since bulky alkoxyisilanes react relatively slowly with -NCO groups, their lifetime as a catalyst can be prolonged.

The use of the alkoxyisilane as a catalyst does not result in side reactions that can
25 occur when a tertiary amine is used as a catalyst. For example, the tertiary amine can trigger internal cross-linking reactions which can lead to an increase of the viscosity of the polymer with time. The use of an alkoxyisilane as catalyst is advantageous in that it can act as a reactant, and effectively removed from the reaction mixture.

Objects and advantages of this invention are further illustrated by the following
30 examples, but the particular materials and amounts thereof recited in these examples, as well as other conditions and details, should not be construed to unduly limit this invention.

WO 03/022901

PCT/US02/27193

Examples

Materials:

5 A prepolymer (prepolymer A) bearing isocyanate groups was prepared from a trifunctional polyol (a copolymer of propylene oxide and ethylene oxide, polyG™ 83-84 from Arch Chemicals) and TDI (Mondur™ TD-80 from Bayer USA) at 1:2.352 equivalent ratio (10.5 wt% TDI charged). The prepolymer is an intermediate product from
10 3M containing 1.8-2.0 wt.% residual TDI and 2.8-3.2 wt.% isocyanate groups. The residual TDI is usually a mixture of 60-70% 2,6-TDI and 30-40% 2,4-TDI, as determined by NMR. The benzyl alcohol and secondary amines were from Aldrich and the secondary amino alkoxysilanes were industrial samples.

15 Analysis of residual free TDI:

The isocyanate content in the prepolymer was determined by titrating the prepolymer with n-butyl amine. The molar ratio of residual TDI to total charged TDI was obtained from ¹H-NMR analysis conducted on a 600 MHz Varian NMR instrument at the
20 University of Western Ontario.

The weight percentage of residual TDI in the prepolymer was calculated according to the TDI charge ratio and residual TDI molar ratio.

General procedure to reduce TDI content in isocyanate prepolymers

25 To a 3-neck 250 ml round-bottom flask equipped with a mechanical stirrer and purged with dry nitrogen was added 200 g of isocyanate prepolymer. An active hydrogen-containing compound (as shown in Comparative Examples 1-7), or a mixture of benzyl alcohol and amino alkoxy silane (Examples 1-4) was added dropwise to the prepolymer
30 while stirring (300-600 rpm). The reaction mixture was collected after 2-4 hr.

Comparative Examples 1-7:

WO 03/022901

PCT/US02/27193

In Comparative Examples 1-3, prepolymer A was reacted with the aliphatic secondary amine bis(2-ethyl hexyl) amine (BEHA), the aromatic secondary amine N-ethyl aniline (NEA), and the secondary amino aloxysilane, bis[(3-trimethoxysilyl)propyl]amine
5 (A-1170), using a molar ratio of reactant to TDI of 1.1.

In Comparative Examples 4 and 5, prepolymer A was reacted with 1.1 or 1.6 equivalents of BA, with respect to the amount of residual TDI, at 70-85°C. NMR analysis indicated that only 45-55% of the BA has been reacted with the isocyanate groups, most of which are from 2,4-TDI. The residual TDI content in these cases remained high after 2 h
10 at 85°C possibly due to the low reactivity of BA with 2,6-TDI.

In Comparative Examples 6 and 7, prepolymer A was reacted with BA at room temperature with 0.15 wt.% TEA.

WO 03/022901

PCT/US02/27193

Table 1. Quenching of Unreacted TDI by Active Hydrogen Containing Compounds¹

Example	Reactant ²	Residual TDI Before Reaction		Molar Ratio of Reactant to Residual TDI	Mol% reacted reactant	Residual TDI after Reaction		Mol% Residual TDI Quenched	Percentage of Residual TDI Quenched	Efficiency of TDI Quenching ³
		Wt.%	Mol%			Wt.%	Mol%			
C-1	BEHA	1.82	16.2	1.1	17.8	1.03	9.2	7.0	43.2	39.3
C-2	NEA	1.82	16.2	1.1	17.8	0.76	6.8	9.4	58.0	52.8
C-3	A-1170	1.82	16.2	1.1	17.8	0.65	5.8	10.4	64.2	58.4
C-4	BA ⁴	1.82	16.2	1.6	11.9	0.92	8.2	8.0	49.4	67.2
C-5	BA ⁵	1.82	16.2	1.1	9.8	1.08	9.6	6.6	40.7	67.3
C-6	BA/TEA ⁶	1.97	17.6	0.94	16.5	0.52	4.6	13	73.9	78.8
C-7	BA/TEA ⁶	1.97	17.6	1.25	22.0	0.34	3.0	14.6	83.0	66.4

WO 03/022901

PCT/US02/27193

¹ Reaction conditions unless otherwise indicated quenching reaction conducted at 25°C for 2 hours.

² BA is benzyl alcohol; BEHA is bis(2-ethyl hexyl) amine; NEA is N-ethyl aniline; A-1170 is bis[(3- trimethoxysilyl)propyl]amine, TEA is triethylamine.

5 ³ Percent Efficiency = (mol% TDI removed/mol% reacted reactant)*100

⁴ Quenching reaction conducted 70°C for 2h.

⁵ Quenching reaction conducted 85°C for 2h.

⁶ TEA 0.15 wt.% of prepolymer.

10 **Example 1:**

Prepolymer was first reacted with BA at 85°C for 2h, cooled to room temperature, and then reacted with A-1170 at room temperature for 2 h. NMR analysis revealed that only 55% BA reacted after 2h at 85 °C, while completely reacted after 2 h
15 of A-1170's addition.

Examples 2-5:

20 Prepolymer A was reacted with a mixture of BA and A-1170 at room temperature. The total BA and A-1170 equivalent was fixed at 1.86 with respect to the residual TDI. The reactions were carried out for 4 hr at RT and the products were stored under RT under argon atmosphere.

Table 2. Quenching of free TDI by a mixture of benzyl alcohol and A-1170.

Example	Residual TDI Before Reaction		Mol% of Active NCO in Prepolymer Before Quenching Reaction*	Molar ratio of Reactants to Residual TDI	Residual TDI After Quenching Reaction		Reaction temp. (°C)	Mol% of Active NCO in Prepolymer After Quenching Reaction*	% -NCO in Prepolymer Quenched During Reaction*
	Wt.%	Mol%#			Wt.%	Mol.%			
2	1.82	16.2	57.4	1.1 (BA) 1.1 (A-1170)	0.27	2.4	85 and 25	46.0	20
3	1.97	17.6	57.6	0.94 (BA) 0.94 (A-1170)	0.21	1.9	25	47.9	17
4	1.97	17.6	57.6	1.25 (BA) 0.63 (A-1170)	0.24	2.1	25	49.5	14
5	1.97	17.6	57.6	1.57 (BA) 0.31 (A-1170)	0.41	3.7	25	52.9	8

* Values relate to only 2,4-TDI, which reacted at 4-position with polyols.

Mol% is the residual TDI/ Total TDI charged x 100%.

WO 03/022901

PCT/US02/27193

Various modifications and alterations to this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and spirit of this invention. It should be understood that this invention is not intended to be unduly limited by the illustrative embodiments and examples set forth herein and that such examples and 5 embodiments are presented by way of example only with the scope of the invention intended to be limited only by the claims set forth herein as follows.

WO 03/022901

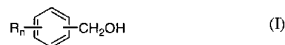
PCT/US02/27193

WE CLAIM:

- 5 1. A process for reducing the amount of monomeric polyisocyanate in a composition comprising a polymer or oligomer bearing isocyanate groups, the method comprising reacting the composition with a quenching agent, the quenching agent comprising an arylalkyl alcohol and an alkoxy silane bearing one secondary amino group.

10

2. A process according to claim 1, wherein the arylalkyl alcohol is a benzyl alcohol of formula (I):



15

where R is hydrogen, an alkyl group, an aryl group, an alkylaryl group, an arylalkyl group, an alkoxy group or an aryloxy group, and n is an integer of from 1 to about 5.

3. A process according to claim 1, wherein the arylalkyl alcohol is benzyl alcohol, 20 trimethyl benzyl alcohol, *o*-methyl benzyl alcohol, *p*-methyl benzyl alcohol, *m*-methyl benzyl alcohol, cuminol, *o*-ethyl benzyl alcohol, *p*-methoxy benzyl alcohol, 2,4-dimethoxy benzyl alcohol, or *p*-ethoxy benzyl alcohol.

4. A process according to claim 1, wherein the arylalkyl alcohol is benzyl alcohol.

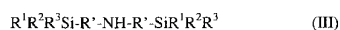
25

5. A process according to claim 1, wherein the alkoxy silane is a compound of formula (II):



30

or a compound of formula (III):



WO 03/022901

PCT/US02/27193

- wherein each of R¹, R² and R³ is an alkyl group or alkoxy group; an aryl group, an arylalkyl group, an aryloxy group, or an arylalkoxy group, or a halogen atom, provided that at least one of R¹, R² and R³ is a readily hydrolysable group; R⁴ is a divalent
- 5 hydrocarbon radical, optionally containing an O, having from 1 to about 20 carbon atoms; and R'' is an alkyl group having from 1 to about 8 carbon atoms.
6. A process according to claim 1, wherein the alkoxy silane is N-(n-butyl) aminopropyltrimethoxysilane, N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilane,
- 10 bis(trimethoxysilylpropyl) amine, or N-phenyl-gamma-aminopropyltrimethoxy silane.
7. A process according to claim 1, wherein the monomeric polyisocyanate is a mixture of 2,4 tolylene diisocyanate and 2,6 tolylene diisocyanate.

15

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/27193
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/28 C08G18/18 C08G18/76 C08G18/10		
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) IPC 7 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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 384 624 A (HEISS HERBERT L) 21 May 1968 (1968-05-21) cited in the application the whole document ---	1-7
A	US 3 992 316 A (OERTEL GUNTER ET AL) 16 November 1976 (1976-11-16) claim 1 ---	1-7
A	US 5 880 167 A (HENKE GUENTER ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) column 5, line 13-31; claim 4; examples 3,22 ---	1-7
A	US 5 925 781 A (PANTONE RICHARD S ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) column 7, line 43 -column 8, line 19; claim 1 --- -/-	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *F* 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 out 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 ** 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 21 October 2002		Date of mailing of the international search report 30/10/2002
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: Lanz, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/27193
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 121 354 A (CHRONISTER MICHAEL) 19 September 2000 (2000-09-19) example 1 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/27193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3384624	A	21-05-1968	NONE
US 3992316	A	16-11-1976	DE 2414391 A1 02-10-1975 BE 816887 A1 27-12-1974 BE 816888 A1 27-12-1974 DK 343574 A 17-03-1975 DK 343674 A 24-02-1975 ES 427705 A1 01-12-1976 FR 2235147 A1 24-01-1975 FR 2235145 A1 24-01-1975 GB 1458564 A 15-12-1976 GB 1434445 A 05-05-1976 IE 39531 B1 25-10-1978 IE 39556 B1 08-11-1978 IT 1016168 B 30-05-1977 IT 1032054 B 30-05-1979 JP 1129785 C 24-12-1982 JP 50069198 A 09-06-1975 JP 57022054 B 11-05-1982 JP 979362 C 29-11-1979 JP 50070495 A 11-06-1975 JP 54011839 B 17-05-1979 LU 70420 A1 27-03-1975 LU 70421 A1 27-03-1975 NL 7408473 A 31-12-1974 NL 7408474 A 31-12-1974 SE 7408494 A 30-12-1974 SE 414032 B 07-07-1980 SE 7408495 A 30-12-1974
US 5880167	A	09-03-1999	DE 4429679 A1 29-02-1996 DE 4440322 A1 15-05-1996 DE 4441190 A1 23-05-1996 DE 4441570 A1 30-05-1996 DE 4441770 A1 30-05-1996 AT 174042 T 15-12-1998 AU 3345795 A 14-03-1996 BR 9508745 A 30-09-1997 CA 2198388 A1 29-02-1996 CZ 9700531 A3 15-10-1997 DE 59504433 D1 14-01-1999 DK 777695 T3 16-08-1999 WO 9606124 A1 29-02-1996 EP 0777695 A1 11-06-1997 ES 2125651 T3 01-03-1999 FI 970752 A 21-02-1997 HR 950457 A1 31-10-1997 HU 77802 A2 28-08-1998 JP 10504350 T 28-04-1998 NO 970238 A 20-01-1997 PL 318143 A1 12-05-1997 SK 22797 A3 10-09-1997 ZA 9506985 A 24-06-1996
US 5925781	A	20-07-1999	NONE
US 6121354	A	19-09-2000	NONE

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 トン, ジャンドン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 センガプタ, アショク

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

Fターム(参考) 4J034 HA01 HA07 HC03 HC12 HC61 HC64 HC67 HC71 JA42 LB05