

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-169532

(P2006-169532A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int.CI.

C08G 18/22

(2006.01)

F 1

C08G 18/22

テーマコード(参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-361969 (P2005-361969)	(71) 出願人	504037346 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト Bayer MaterialScien ce AG ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルクーゼン
(22) 出願日	平成17年12月15日 (2005.12.15)	(74) 代理人	100086405 弁理士 河宮 治
(31) 優先権主張番号	102004060284.0	(74) 代理人	100103115 弁理士 北原 康廣
(32) 優先日	平成16年12月15日 (2004.12.15)	(72) 発明者	クリストフ・ギュルトナー ドイツ連邦共和国デー-50676ケルン 、マウリティウスヴァル23番
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】反応性ポリウレタンプレポリマー

(57) 【要約】

【課題】非毒性触媒を使用することにより、残存モノマー量が非常に少なく、かつ、粘度が著しく低いウレタン含有化合物を提供する。

【解決手段】少なくとも1個のアセチルアセトネット配位子が含フッ素置換基を有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネット錯体触媒の存在下において、イソシアネート含有化合物をイソシアネート-反応性化合物と反応させる工程を含むウレタン含有化合物の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 個のアセチルアセトネート配位子が含フッ素置換基を有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体触媒の存在下において、イソシアネート含有化合物をイソシアネート - 反応性化合物と反応させる工程を含むウレタン含有化合物の製造方法。

【請求項 2】

ジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体が、複数の配位子として、各々の配位子が少なくとも 1 個の $C F_3$ 基を有するアセチルアセトネート配位子のみを有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

NCO 含有量が 0.2 ~ 1.2 重量% である NCO - 官能性ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、

少なくとも 1 個のアセチルアセトネート配位子が含フッ素置換基を有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体触媒の存在下において、(A) 少なくとも 1 種の非対称のモノマー性ジイソシアネート(分子量: 160 ~ 500 g / モル)並びに(B) 少なくとも 1 種のポリエーテルポリオールおよび / またはポリエステルポリオールを、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応比を 1.05 : 1 ~ 2.0 : 1 にする条件下で反応させることを含む該製造方法。

【請求項 4】

成分(A)中の非対称ジイソシアネートが下記の群から選択される請求項 3 記載の方法
: 2,4 - トリレンジイソシアネート(2,4 - TDI)、ジフェニルメタン 2,4' -
ジイソシアネート(2,4' - MDI)、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)] およびこれらの任意の混合物。

【請求項 5】

複数の配位子として、各々の配位子が少なくとも 1 個の $C F_3$ 基を有するアセチルアセトネート配位子のみを有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体を触媒として使用する請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】

請求項 3 記載の方法によって得られる NCO - 官能性ポリウレタンプレポリマー。

【請求項 7】

請求項 6 記載の NCO - 官能性ポリウレタンプレポリマーを使用して得られる塗料、接着剤および / またはシーラント。

【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含有量の少ない反応性ポリウレタン、該ポリウレタンの製法、並びに該ポリウレタンの用途、例えば、1成分系および2成分系の接着剤 / シーラント、アセンブリーフォーム(assembly foam)、流延材料(casting compound)、軟質フォーム、硬質フォームおよび一体化フォーム(integral foam)等における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

上記のような用途においては、イソシアネート(NCO)プレポリマーとして知られている物質が一般に使用されており、該物質としては、水で硬化するもの[1K(1 - 成分)系]およびアルコールもしくはアミンで硬化するもの[2K(2 - 成分)系]が知られている。好ましくは、この種の NCO プレポリマーは末端イソシアネート(NCO)基を有する。

【0003】

末端NCO基を有するポリウレタンを得るために、多官能性アルコールと過剰のモノマー性ポリイソシアネート（一般的にはジイソシアネートが使用される）を反応させた後、未反応のイソシアネートを除去する方法が使用されている。

【0004】

しかしながら、作業場での高い安全対策がとられることなく高い温度で加工することができる接着剤やシーラントの分野における製品においては、要注意ラベルの必要性のないモノマー含有量の少ない製品として使用するためにはモノマー含有量が高過ぎる生成物が得られることが多い。

【0005】

さらに、塗料、接着層（adhesive bond）またはシーラントに含まれるモノマー性イソシアネートは経時的に移動するか、または大気中の水分との反応によってCO₂および相当するアミンを発生させるために、別の望ましくない品質をもたらす。

【0006】

食品の包装の分野においては、移動するジイソシアネートに起因して発生するアミン（特に芳香族第1アミン）の量は、アニリン塩酸塩に基づく検出限界値（試料100mLあたりアニリン塩酸塩0.2μg）未満にしなければならない〔消費者の健康保護と獣医学のためのドイツ連邦研究所（BGSV）；LMBG（独国の食品商品法）第35条による公定分析法コレクション〕 - 食料分析 / 水性試験食品中の芳香族第1アミンの測定〕。

【0007】

従って、モノマー性ジイソシアネートの含有量が、好ましくは0.1重量%未満まで激減した反応性ポリウレタンおよび／またはポリウレタンプレポリマー、並びにこれらに基づく1成分系もしくは2成分系の反応性接着剤／シーラント、アセンブリーフォーム、流延材料、軟質フォーム、硬質フォームおよび一体化フォームが要請されている。

【0008】

さらに、粘度が著しく低いNCOプレポリマーであって、接着剤やシーラント等の加工中や適用中に、粘度調整のための付加的な溶剤の添加ができるだけ必要としないようなプレポリマーが要請されている。

【0009】

接着剤やシーラント等の分野において上記の条件を満たすようなNCO-官能性プレポリマーを調製するためには、ジブチル錫ジラウレート（DBTL）やビスマスカルボキシレート等の有機化合物が一般的に使用されている。

【0010】

しかしながら、錫化合物は固有の毒性に起因して、特に食品関連分野においては使用が妨げられている。これに対して、ビスマスカルボキシレートは毒物学的には問題がないと考えられているが、該化合物は、残存モノマー含有量が非常に低い最終製品の粘度をある程度高くするという問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、少なくとも上記の触媒群を使用する場合のように残存モノマー含有量の低いプレポリマーをもたらす触媒であって、錫化合物のような毒性を有さず、しかも、ビスマス触媒を用いて同様な方法で調製されるプレポリマーよりも好ましくは低い粘度を有するプレポリマーをもたらす触媒を見出すことであった。

【0012】

驚くべきことには、特定の含フッ素ジルコニウム（IV）アセチルアセトネート錯体が上記の課題を解決するということが判明した。

【課題を解決するための手段】

【0013】

即ち、本発明は、含フッ素置換基を有するアセチルアセトネート配位子を少なくとも1

10

20

30

40

50

個有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体をウレタン化触媒として使用することに関する。

【0014】

本発明の1つの観点によれば、少なくとも1個のアセチルアセトネート配位子が含フッ素置換基を有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体触媒の存在下において、イソシアネート含有化合物をイソシアネート-反応性化合物と反応させる工程を含むウレタン含有化合物の製造方法が提供される。

【0015】

本発明の別の観点によれば、NCO含有量が0.2~12重量%であるNCO-官能性ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、少なくとも1個のアセチルアセトネート配位子が含フッ素置換基を有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体触媒の存在下において、(A)少なくとも1種の非対称のモノマー性ジイソシアネート(分子量:160~500g/mol)並びに(B)少なくとも1種のポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールを、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応比を1.05:1~2.0:1にする条件下で反応させることを含む該製造方法が提供される。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本明細書においては、実施例において使用する場合または特に言及しない限り、全ての数値は、「約」という用語が明記されていない場合であっても、「約」という語を修飾させて理解される。また、本明細書に記載の数値範囲には、該範囲に包含される全ての亜範囲(sub-range)が含まれる。20

【0017】

本発明において使用するジルコニウム(IV)アセチルアセトネートは、アセチルアセトネート配位子1個あたり少なくとも1個のCF₃基を保有するのが好ましが、特に好ましくは、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体は、少なくとも1個のCF₃基を保有する複数のアセチルアセトネート配位子のみを有する。特に好ましい錯体はトリス(1,1,1-トリフルオロ-アセチルアセトナト)ジルコニウム(IV)およびトリス(1,1,1,5,5-ヘキサフルオロアセチルアセトナト)ジルコニウム(IV)である。

【0018】

本発明によれば、NCO含有量が0.2~12重量%であるNCO-官能性ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、少なくとも1個のアセチルアセトネート配位子が含フッ素置換基を有するジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体触媒の存在下において、(A)少なくとも1種の非対称のモノマー性ジイソシアネート(分子量:160~500g/mol)並びに(B)少なくとも1種のポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールを、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応比を1.05:1~2.0:1にする条件下で反応させることを含む該製造方法が提供される。30

【0019】

得られる反応性ポリウレタンプレポリマー中のNCO含有量は、好ましくは0.5~10重量%であり、特に好ましくは1.0~8重量%である。

【0020】

本発明において使用する非対称のモノマー性ジイソシアネート(A)は、ポリオール類に対して種々の反応性を示すNCO基を有する芳香族、脂肪族または脂環式のジイソシアネート類(分子量:160~500g/mol)である。ジイソシアネートのNCO基の示す種々の反応性は、当該分子中のNCO基に対する隣接様式の異なる置換基(該置換基は、例えば、立体的遮蔽効果によって当該NCO基の反応性を他のNCO基の反応性に比べて低下させる)および/または、例えば、当該分子の残余部分に対するNCO基の異なる結合様式(例えば、第1NCO基または第2NCO基)によってもたらされる。40

【0021】

適当な非対称の芳香族ジイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、ナフタレン1,8-ジイソシアネート(1,8-NDI)およびジ50

フェニルメタン 2 , 4 ' - デイソジアネート (2 , 4 ' - M D I) 等が例示される。

【 0 0 2 2 】

適当な非対称の脂環式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 ; I P D I) 、1 - メチル - 2 , 4 - デイソシアナトシクロヘキサン、および前記の芳香族ジイソシアネートの水素化生成物 (特に、水素化 2 , 4 ' - M D I) 等が例示される。

【 0 0 2 3 】

非対称の脂肪族ジイソシアネートとしては、1 , 6 - デイソシアナト - 2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサン、1 , 6 - デイソシアナト - 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサンおよびリシンジイソシアネート等が例示される。

10

【 0 0 2 4 】

好みしい非対称ジイソシアネートは、2 , 4 - トリレンジイソシアネート (2 , 4 - T D I) 、ジフェニルメタン 2 , 4 ' - デイソシアネート (2 , 4 ' - M D I) および 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 ; I P D I) である。

【 0 0 2 5 】

本発明においては、ジフェニルメタン 2 , 4 ' - デイソシアネート (2 , 4 ' - M D I) は、2 , 4 ' - M D I の含有量が 95 重量 % よりも多い (より好みしくは 97 . 5 重量 % よりも多い) ポリイソシアネートを包含する。さらに、2 , 2 ' - M D I の含有量は 0 . 5 重量 % 未満 (より好みしくは 0 . 25 重量 % 未満) である。

20

【 0 0 2 6 】

本発明においては、2 , 4 - トリレンジイソシアネート (2 , 4 - T D I) は、2 , 4 - T D I の含有量が 95 重量 % よりも多い [より好みしくは 97 . 5 重量 % よりも多い (就中、99 重量 % よりも多い)] ポリイソシアネートを包含する。

20

【 0 0 2 7 】

ポリオール成分 (B) としては、ポリウレタン化学の分野において自体既知のポリエーテルポリオールおよび / またはポリエステルポリオールを使用することが可能である。

【 0 0 2 8 】

ポリオール成分 (B) として使用できるポリエーテルポリオールは、ポリウレタン化学の分野の当業者にとって既知である。このようなポリエーテルポリオールは、一般的には、スターター (starter) としての多官能性の O H - 官能性または N H - 官能性低分子量化合物を環状エーテルまたは異なる環状エーテルの混合物と反応させることによって得られる。この場合に使用される触媒は、K O H のような塩基または複金属シアン化物 (double metal cyanide) 系触媒である。

30

【 0 0 2 9 】

このような目的のために適した調製法は当業者には既知であって、例えば、次の文献に記載されている : 米国特許 U S - B 6 4 8 6 3 6 1 号明細書 ; L . E . セント・ピエール、ポリエーテル第 1 部、「ポリアルキレンオキシドおよび他のポリエーテル」、ノルマン G . ゲイロード編、ハイポリマー、第 XIII 卷、インターナショナル・パブリッシュザーズ、ニューヨーク、1963 年、第 130 頁以降。

40

【 0 0 3 0 】

適当なスターターは、環状エーテルと重付加しうる水素原子を好みしくは 2 ~ 8 個 (より好みしくは 2 ~ 6 個) 有する。この種の化合物としては、水、エチレングリコール、1 , 2 - プロピレングリコール、1 , 3 - プロピレングリコール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、ビスフェノール A , ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびソルビトール等が例示される。

【 0 0 3 1 】

適当な環状エーテルとしては、アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシドおよびテト

50

ラヒドロフラン等が例示される。

【0032】

成分(B)において使用される好ましいポリエーテルポリオールは、前述のスターターに基づくポリエーテル類であって、プロピレンオキシド単位、エチレンオキシド単位および/またはテトラヒドロフラン単位を有するポリエーテル類、より好ましくはプロピレンオキシド単位および/またはエチレンオキシド単位を有するポリエーテル類である。

【0033】

ポリオール成分(B)として適当なポリエーテルポリオールの平均分子量は200~20000g/mol、好ましくは500~12000g/mol、より好ましくは1000~8000g/molである。該分子量の定義は、DIN53240に従って決定されるポリオールのOH値である。
10

【0034】

本発明においては、ポリオール成分(B)として使用できるポリエステルポリオールは、1個よりも多くのOH基(好ましくは、2個の末端OH基)を有するポリエステルを意味する。この種のポリエステル類は当業者には既知である。

【0035】

従って、例えば、低分子量アルコール(特に、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール、グリセロールまたはトリメチロールプロパン)をカプロラクトンと反応させることによって得られるポリエステルポリオール類を使用することができる。ポリエステルポリオール類を調製するための多官能性アルコールとしては、次に例示するアルコールも適当である:1,4-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ブタン-1,2,4-トリオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコール。
20

【0036】

別の適当なポリエステルポリオールは、重縮合によって調製することができる。例えば、2官能性アルコールを亜当量のジカルボン酸および/またはトリカルボン酸もしくはこれらの反応性誘導体と縮合させることによってポリエステルポリオールを調製することができる。適当なジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸および炭素原子数が16までのこれらのより高位の同族体、並びに不飽和ジカルボン酸、例えば、マレイン酸もしくはフマル酸、および芳香族ジカルボン酸(特に、フタル酸異性体、例えば、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸)等が例示される。適当なトリカルボン酸としては、クエン酸およびトリメリット酸等が例示される。この種の酸はそれぞれ単独で使用してもよく、あるいは2種もしくは3種以上の混合物として使用してもよい。特に適当なアルコールはヘキサンジオール、ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-ヒドロキ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパノエートもしくはトリメチロールプロパンまたはこれらの2種以上の混合物である。
30

【0037】

特に適当な酸はフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、ドデカン二酸またはこれらの任意の混合物である。
40

【0038】

高分子量ポリエステルポリオールには、例えば、多官能性(好ましくは2官能性)のアルコール(所望により、少量の3官能性アルコールを共存させてもよい)と多官能性(好ましくは2官能性)のカルボン酸との反応生成物が含まれる。この場合、ポリカルボン酸の代わりに、可能な場合には、対応するポリカルボン酸無水物または炭素原子数が1~3のアルコールとの相当するポリカルボン酸エステルを使用してもよい。ポリカルボン酸は脂肪族、脂環式、芳香族もしくは複素環式またはこれらの混合タイプのポリカルボン酸であってもよい。このようなポリカルボン酸は、所望により、例えば、アルキル基、アルケ
50

ニル基、エーテル基または水素原子等によって置換されていてもよい。

【0039】

適当なポリカルボン酸としては、下記の化合物またはこれらの中でもしくはそれよりも多種の任意の混合物が例示される：コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ダイマー脂肪酸およびトリマー脂肪酸。

【0040】

例えば、 α -カプロラクトン等に基づくラクトン（「ポリカプロラクトン」）、またはヒドロキシカルボン酸、例えば、 α -ヒドロキシカプロン酸等から得られるポリエステルを使用してもよい。

【0041】

しかしながら、油化学原料から得られるポリエステルポリオールを使用することも可能である。この種のポリエステルポリオールは、例えば、少なくとも部分的にオレフィン性不飽和結合を有する脂肪酸含有脂肪混合物のエポキシ化トリグリセリドを炭素原子数が1~12のアルコールで完全に開環させた後、該トリグリセリド誘導体を部分的にエステル交換されることにより炭素原子数が1~12のアルキル基を有するアルキルエステルを生成させることによって調製してもよい。

【0042】

成分(B)において使用されるポリエステルポリオールは200~10000g/mol、好ましくは1000~6000g/molの分子量を有する。

【0043】

上記の成分(A)と(B)との反応に使用されるジルコニウム化合物は、使用されるべきものとして先に定義された含フッ素ジルコニウム(IV)アセチルアセトネート錯体に相当する。

【0044】

非対称のモノマー性ジイソシアネートとポリオールとの反応は、20~150、好ましくは25~100、特に好ましくは40~80でおこなわれる。

【0045】

触媒の使用量は、全固形分に基づいて、1~10000ppm、好ましくは20~1000ppm、特に好ましくは100~500ppmの範囲で変化させてもよい。

【0046】

本発明によるポリウレタンプレポリマーは1段階法で調製するのが好ましい。この場合、成分(B)としての複数のポリオールを、別々にまたは混合物としてイソシアネート成分(A)と混合し、得られる均一混合物を、一定のNCO値が得られるまで攪拌する。この場合に選択される反応温度は20~150、好ましくは25~100、より好ましくは40~80である。好ましくは、反応成分と反応生成物は選択される温度下では液体であるために、反応混合物を均一化させてその粘度を低減させるための付加的な溶剤は不要である。

【0047】

末端NCO基を有するポリウレタンプレポリマーの調製は、例えば、攪拌タンクのカスケード(cascade)または適当な混合装置、例えば、回転子-固定子原理にしたがって作動する高速ミキサー等を用いて連続的に実施することができる。

【0048】

NCO含有量は、DIN1242に従って、ポリウレタン化学の分野において慣用されているNCO滴定法によって測定される。

【0049】

反応を停止させるか、または触媒を失活させるためには、所望により、鉛酸または有機酸、例えば、塩酸、硫酸、リン酸もしくはその誘導体、蟻酸、酢酸もしくはその他のアル

10

20

30

40

50

カン酸 (alkanoic acid) もしくは有機酸または酸放出性化合物、例えば、酸ハロゲン化合物等を添加することができる。適当な酸クロリドとしては、ホルミルクロリド、アセチルクロリド、プロピオニルクロリドおよびベンゾイルクロリド等が例示される。反応の停止は、特に、プレポリマーの調製中に前述の既知のアミン触媒または有機金属触媒を使用する場合は有利である。停止剤としては、ベンジルクロリドを使用するのが好ましい。

【0050】

ポリオール成分 (B) としてポリエーテルポリオールのみを使用する場合、本発明によるポリウレタンプレポリマー中に含まれる非対称のモノマー性ジイソシアネートの量は0.3重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、特に好ましくは0.1重量%未満である。

10

【0051】

別の条件下での残存モノマー量は1.0重量%未満、好ましくは0.5重量%未満である。

【0052】

本発明方法に従って、ポリエーテルポリオールのみを用いて調製されるポリウレタンプレポリマーの25における粘度は、100~150000mPa·s、好ましくは500~100000mPa·s、特に好ましくは500~80000mPa·sである。

【0053】

本発明は、本発明方法によって得られるプレポリマー、並びにポリウレタン製のプラスチック、塗料、流延材料、アセンブリーフォーム、硬質フォーム、一体化フォーム、接着層および/またはシールの製造における該プレポリマーの用途(好ましくは、本発明によるプレポリマーに基づく湿分硬化性のシーラントおよび/または接着剤)を提供する。

20

【実施例】

【0054】

以下の実施例中の「百分率」は、特に言及しない限り、重量に基づく。

粘度は、SV測定カップとSV DIN 2測定装置を備えた回転式粘度計「ビスコスター V T 550」[テルモ・ハーケ社(カールスルーエ、德国)製]を使用して測定した。なお、測定温度は、各々の測定値に明記した。

【0055】

実施例1~3においては、遊離のモノマー性ジイソシアネートの量は、9-(メチルアミノメチル)-アントラセンを用いる試料の誘導体化を伴うHPLCによって測定した。測定条件は以下の通りである。

30

測定装置: HPLC装置「HP1050」(ヒューレット・パッカード社製)

検出: 蛍光検出器「HP1046a」(ヒューレット・パッカード社製)

波長: 吸光 = 244 nm、発光 = 404 nm

応答時間 = 1000 ms

PMTゲイン(gain) = 10

【0056】

分離カラム: 「リクロスファー-60RP セレクトB」、5 μm (125 mm × 40 mm) (メルツク社製)

40

移動相: 溶離液A(アセトニトリル=100ml、水=900ml、硫酸水素テトラブチアンモニウム=2g)および溶離液B(アセトニトリル=900ml、水=10ml、硫酸水素テトラブチルアンモニウム=2g)。

勾配:	時間(分)	A(%)	B(%)
	0	40	60
	5	40	60
	8	10	90

【0057】

流速: 1.5 ml / 分

全流通時間: 15分間

50

後時間 (post time) : 5 分間

温度 : 40

注入量 : 10 μl

【0058】

実施例 4 ~ 14 および比較例 1 ~ 5 においては、遊離のモノマー性ジイソシアネートの量はゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。測定は室温でおこなった。溶離液としては THF を使用し、流速は 1 ml / 分とし、注入量は 50 μl とした。分離カラムとしては、粒径が 5 μm で多孔度が 500 の分離材を充填した GPC カラム [MZ - アナリーゼンテヒニーク社 (マインツ、独国) 製の「MZ - ゲル SD - プラス」] を使用した。分離カラムの全長は 120 cm である。検出器としては屈折率検出器を使用した。プレポリマーと反応混合物中の NCO 含有量は DIN EN 1242 に従って測定した。

10

【0059】

使用した反応成分等は以下の通りである。

ポリエーテル A : 「インパクト (Impact) (登録商標) 法」による DMC 触媒反応によって調製されたポリプロピレングリコール [呼称 (nominal) 官能価 : 2、ヒドロキシル価 : 56 mg KOH / g ; 「デスマフェン (Desmophen) (登録商標) 2062 BD」; バイエル・マテリアルサイエンス社 (レバークーセン、独国) の製品]。

ポリエーテル B : 「インパクト法」による DMC 触媒反応によって調製されたポリプロピレングリコール [呼称官能価 : 2、ヒドロキシル価 : 28 mg KOH / g ; 「アックライム (Acclaim) (登録商標) 4200」; バイエル・マテリアルサイエンス社 (レバークーセン、独国) の製品]。

20

【0060】

ポリエーテル C : 「インパクト法」による DMC 触媒反応によって調製されたポリプロピレングリコール [呼称官能価 : 2、ヒドロキシル価 : 56 mg KOH / g ; 「デスマフェン 2061 BD」; バイエル・マテリアルサイエンス社 (レバークーセン、独国) の製品]。

ポリエーテル D : 「インパクト法」による DMC 触媒反応によって調製されたポリプロピレングリコール [呼称官能価 : 3、ヒドロキシル価 : 28 mg KOH / g ; 「アックライム 6300」; バイエル・マテリアルサイエンス社 (レバークーセン、独国) の製品]。

30

【0061】

ポリエーテル E : プロピレングリコールのプロポキシル化によって調製されたポリエーテルポリオール [呼称官能価 : 2、ヒドロキシル価 : 260 mg KOH / g ; 「デスマフェン 1262 BD」; バイエル・マテリアルサイエンス社 (レバークーセン、独国) の製品]。

ポリエステル F : 1,6-ヘキサンジオール 33.5 重量%、ネオペンチルグリコール 20.5 重量% およびアジピン酸 46.0 重量% の組成を有し、ヒドロキシル価および酸価がそれぞれ 56 mg KOH / g および約 1.0 mg KOH / g であるポリエステルポリオール。

40

【0062】

触媒 A : ジルコニウム (IV) ヘキサフルオロアセチルアセトネート [ストレム・ケミカルズ社 (ケール、独国) の製品]。

触媒 B : ジルコニウム (IV) トリフルオロアセチルアセトネート [シグマ・アルドリッヂ・ヘミー社 (ミュンヘン、独国) の製品]。

触媒 C : ジブチル錫ジラウレート (DBTL) [「テゴカット (Tegokat) (登録商標) 218」; ゴールドシュミット TIB 社 (ミュンヘン、独国) の製品]。

【0063】

実施例 1A ~ 1G

以下の表 1 に記載の反応性ポリウレタンを次のようにして調製した。2,4'-MDI 50

(2,4'-異性体の含有量：少なくとも97.5%)を非対称のモノマー性ジイソシアネートとして反応容器内へ導入し、50まで加熱した。加熱を停止した後、ポリエーテルAを計量し、10分間かけて添加した。反応温度を80まで上昇させた後、反応を4時間おこなった。次いで、反応混合物を室温まで冷却した後、NCOの含有量、未反応の遊離のモノマー性2,4'-MDIの含有量および23における粘度を測定した。測定結果を以下の表1に示す。表1に記載されている触媒の金属原子に係る「触媒の当量(モル)」の欄における記号「E-06」および「E-05」はそれぞれ「 $\times 10^{-6}$ 」および「 $\times 10^{-5}$ 」を意味する(なお、後述の表2および表3の場合も同様である)。

【0064】

【表1】

ポリエーテルAと2,4'-MDIとの反応(NCO/OH=1:1; 粘度は23°Cでの測定値である)

実施例	触媒の当量 (モル)	触媒の量 (比)	触媒	温度	NCO [%]	遊離の MDI [wt %]	粘度 [mPa·s]
1A	5.834E-06	1.0	DBTL	80°C	2.4	0.01	18700
1B	8.75E-06	1.5	ジルコニウム(IV)ヘキサフルオロアセチルアセトネート	80°C	2.4	0.01	18500
1C	8.75E-06	1.5	ビスマス2-エチルヘキサノエート	80°C	2.5	0.05	20900
1D	8.75E-06	1.5	—	80°C	4.1	n.c. ¹⁾	1950
1E	8.75E-06	1.5	錫2-エチルヘキサノエート	80°C	2.6	n.c.	31900
1F	8.75E-06	1.5	銀(I)(1,5-シクロペンタジエニル) (ヘキサフルオロアセチルアセトネート)	80°C	4.1	n.c.	2000
1G	1.167E-05	2.0	ジルコニウム(IV)トリフルオロアセチルアセトネート	80°C	2.7	n.c.	18700

1) n.c. = 不完全反応

【0065】

実施例2A～2Y

以下の表2に記載の反応性ポリウレタンを次のようにして調製した。2,4'-MDI(2,4'-異性体の含有量：少なくとも97.5%)を非対称のモノマー性ジイソシアネートとして反応容器内へ導入し、50まで加熱した。加熱を停止した後、ポリエーテルBを計量し、10分間かけて添加した。反応温度を60または80まで上昇させた後、反応を2時間または4時間おこなった。次いで、反応混合物を室温まで冷却した後、NCOの含有量、未反応の遊離のモノマー性2,4'-MDIの含有量および23における粘度を測定した。測定結果を以下の表2に示す。

【0066】

10

20

30

【表2】

ポリエーテルBと2, 4' -MDIとの反応(NCO/OH=1:1; 粘度は23°Cでの測定値である)

実施例	触媒の当量 (モル)	触媒の量 (比)	触媒	時間	温度	NCO [%]	遊離の MDI [wt %]	粘度 [mPa·s]
2A	0.0000052	1.0	B(OEt) ₃	4h ²⁾	80°C	n.c. ¹⁾		
2B	0.0000157	3.0	B(OEt) ₃	4h	80°C	n.c.		
2C	0.0000052	1.0	Bi 2-エチルヘキサノエート	4h	60°C	1.3	0.01	16900
2D	0.0000079	1.5	Bi 2-エチルヘキサノエート	2h	80°C	1.3	0.07	20100
2E	7.859E-06	1.5	Bi 2-エチルヘキサノエート	2h	80°C	1.4	0.12	19700
2F	0.0000052	1.0	Bi ネオデカノエート	4h	60°C	1.3	0.01	17100
2G	0.0000079	1.5	Bi ネオデカノエート	2h	80°C	1.4	0.06	19300
2H	7.859E-06	1.5	Bi ネオデカノエート	2h	80°C	1.4	0.04	20800
2J	0.0000157	3.0	ボランーピリジン錯体	4h	60°C	n.c.		
2K	0.0000157	3.0	ボランーピリジン錯体	4h	60°C	n.c.		
2L	0.0000052	1.0	DBTL	4h	60°C	1.4	0.01	15700
2M	0.0000052	1.0	DBTL	2h	80°C	1.3	0.01	17400
2N	0.0000052	1.0	DBTL	2h	80°C	1.3	0.01	19500
2O	0.0000262	5.0	Sb(OiPr) ₃	4h	80°C	n.c.		
2P	0.0000052	1.0	Sn 2-エチルヘキサノエート	4h	60°C	1.3	0.21	27700
2Q	0.0000079	1.5	Sn 2-エチルヘキサノエート	2h	80°C	1.3	0.34	28600
2R	7.859E-06	1.5	Sn 2-エチルヘキサノエート	2h	80°C	1.5	0.38	33100
2S	0.0000157	3.0	テトラキス(ジメチルアミノ)シラン	4h	60°C	n.c.		
2T	0.0000157	3.0	テトラキス(ジメチルアミノ)シラン	4h	60°C	n.c.		
2U	0.0000262	5.0	Ti(OBu) ₄	4h	60°C	1.4	0.01	19400
2V	0.0000052	1.0	Ti(OBu) ₄	4h	60°C	n.c.		
2W	0.0000157	3.0	トリス(ジメチルアミノ)ボラン	4h	60°C	n.c.		
2X	0.0000262	5.0	VO(OiPr) ₃	4h	80°C	n.c.		
2Y	0.0000052	1.0	Zn 2-エチルヘキサノエート	4h	60°C	1.5	0.04	16400

1) n.c. = 不完全反応

2) h = 時間

【0067】

実施例3A～3M

以下の表3に記載の反応性ポリウレタンを次のようにして調製した。非対称のモノマー-ジイソシアネートとしての2, 4' -MDI(2, 4' -異性体の含有量: 少なくとも97.5%)を表3に示す反応容器内の溶剤中へ該表中に表示する濃度で導入し、50まで加熱した。加熱を停止した後、ポリエーテルBを計量し、10分間かけて添加した。反応温度を80まで上昇させた後、反応を4時間(但し、実施例3Hの場合は2時間)おこなった。次いで、反応混合物を室温まで冷却した後、NCOの含有量、未反応の遊離のモノマー性2, 4' -MDIの含有量および23における粘度を測定した。測定結果を以下の表3に示す。

【0068】

10

20

30

40

【表3】

ポリエーテルBと2, 4' -MDIとの反応(NCO/OH=1:1; 粘度は23°Cでの測定値である)

実施例	触媒の当量 (モル)	触媒の量 (比)	触媒	濃度; 溶剤	時間	温度	NCO [%]	MDI [wt %]	粘度 [mPa·s]
3A	0.0000157	3.0	アルミニウム(III)トリフルオロアセチルアセトネート	10%, MPA ⁴⁾	4h ²⁾	80°C	n.c. ¹⁾		2190
3B	0.0000052	1.0	DBTL	10%, MPA	4h	80°C	1.32	< 0.1	16330
3C	0.0000157	3.0	鉄(III)ヘキサフルオロアセチルアセトネート	10%, MPA	4h	80°C	1.28	< 0.1	24000
3D	0.0000157	3.0	エチルトリメトキシゲルマニウム	10%, MPA	4h	80°C	n.c.	?	2140
3E	0.0000157	3.0	銅(II)トリフルオロアセチルアセトネート	10%, MPA	4h	80°C	1.6	0.2	10440
3F	0.0000157	3.0	マグネシウム(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート	10%, MPA	4h	80°C	n.c.		1940
3G		0.0	なし	10%, MPA	4h	80°C	n.c.		2220
3H	7.859E-06	1.5	トリメチルアンチモンジクロリド	10%, MPA	2h	80°C	n.c.		
3J	0.0000157	3.0	イットリウム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトネート	10%, MPA	4h	80°C	n.c.		2220
3K	0.0000157	3.0	錫(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート	10%, MPA	4h	80°C	1.43	0.2	19550
3L	8.75E-06	1.5	ジルコニウム(IV)ヘキサフルオロアセチルアセトネート	10%, プロクリド ³⁾ DMM ³⁾	4h	80°C	1.32	0.01	16550
3M	1.167E-05	2.0	ジルコニウム(IV)トリフルオロアセチルアセトネート	10%, プロクリド ³⁾ DMM ³⁾	4h	80°C	1.34	< 0.1	18800

1)n.c.=不完全反応

2)h=時間

3)プロクリド DMM=ジプロピレングリコールジメチルエーテル

4)メトキシプロピルアセテート

【0069】

実施例4

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ2, 4'-MDI(2, 4'-異性体の含有量: > 97.5%) 20.26g(0.081モル)を導入して50で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒A(30mg)を添加した後、ポリエーテルB(該ポリエーテルは、使用前に、15mbarの圧力下において100での脱水処理に付した)179.74g(0.045モル)を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が50よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の60における攪拌を、反応時間が4時間経過した後に、NCO含有量が一定値[1.43% (理論値: 1.51%)]に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル45mgを添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中のNCO含有量は1.43%であった。

【0070】

実施例5

10

20

30

40

50

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ 2 , 4 '-MDI (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 97 . 5 %) 20 . 26 g (0 . 081 モル) を導入して 50 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 B (30 mg) を添加した後、ポリエーテル B (該ポリエーテルは、使用前に、15 mbar の圧力下において 100 度の脱水処理に付した) 179 . 74 g (0 . 045 モル) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 50 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の 60 度における攪拌を、反応時間が 4 時間経過した後に、NCO 含有量が一定値 [1 . 42 % (理論値 : 1 . 51 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 45 mg を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の NCO 含有量は 1 . 42 % であった。

10

【 0071 】

実施例 6

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ 2 , 4 '-MDI (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 97 . 5 %) 151 . 53 g (0 . 606 モル) を導入して 50 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 A (225 mg) を添加した後、ポリエーテル B 269 . 70 g (0 . 067 モル) およびポリエーテル D 1078 . 77 g (0 . 18 モル) との混合物 (該混合物は、使用前に、15 mbar の圧力下において 100 度の脱水処理に付した) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 50 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテル混合物を完全に添加した後、反応混合物の 60 度における攪拌を、反応時間が 2 時間経過した後に、NCO 含有量が一定値 [1 . 50 % (理論値 : 1 . 50 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 375 mg を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の NCO 含有量は 1 . 50 % であった。

20

【 0072 】

実施例 7

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ 2 , 4 '-MDI (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 97 . 5 %) 151 . 53 g (0 . 606 モル) を導入して 50 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 A (225 mg) を添加した後、ポリエーテル B 1078 . 77 g (0 . 27 モル) およびポリエーテル D 269 . 70 g (0 . 045 モル) との混合物 (該混合物は、使用前に、15 mbar の圧力下において 100 度の脱水処理に付した) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 50 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテル混合物を完全に添加した後、反応混合物の 60 度における攪拌を、反応時間が 2 時間経過した後に、NCO 含有量が一定値 [1 . 36 % (理論値 : 1 . 50 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 375 mg を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の NCO 含有量は 1 . 36 % であった。

30

【 0073 】

実施例 8

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ 2 , 4 '-MDI (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 97 . 5 %) 32 . 85 g (0 . 131 モル) を導入して 50 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 A (30 mg) を添加した後、ポリエーテル C (該ポリエーテルは、使用前に、15 mbar の圧力下において 100 度の脱水処理に付した) 167 . 15 g (0 . 084 モル) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 50 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の 60 度における攪拌を、反応時間が 2 時間経過した後に、NCO 含有量が一定値 [2 . 13 % (理論値 : 2 . 0 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 40 mg を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の NCO 含有量は 2 . 13 % であった。

40

【 0074 】

実施例 9

50

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ 2 , 4 ' - M D I (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 9 7 . 5 %) 3 5 . 5 1 g (0 . 1 4 2 モル) を導入して 5 0 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 A (3 0 m g) を添加した後、ポリエーテル C (該ポリエーテルは、使用前に、 1 5 mbar の圧力下において 1 0 0 度の脱水処理に付した) 1 6 4 . 4 9 g (0 . 0 8 2 モル) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 5 0 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の 6 0 度における攪拌を、反応時間が 4 時間経過した後に、 N C O 含有量が一定値 [2 . 4 6 % (理論値 : 2 . 5 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 4 0 m g を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の N C O 含有量は 2 . 4 6 % であった。

10

【 0 0 7 5 】

実施例 1 0

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な 2 , 4 ' - M D I (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 9 7 . 5 %) 3 6 . 6 8 g (0 . 1 4 7 モル) を導入して 5 0 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 A (3 0 m g) を添加した後、ポリエーテル C (該ポリエーテルは、使用前に、 1 5 mb ar の圧力下において 1 0 0 度の脱水処理に付した) 1 6 3 . 3 2 g (0 . 0 8 2 モル) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 5 0 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の 6 0 度における攪拌を、反応時間が 5 時間経過した後に、 N C O 含有量が一定値 [2 . 6 9 % (理論値 : 2 . 7 4 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 4 0 m g を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の N C O 含有量は 2 . 6 9 % であった。

20

【 0 0 7 6 】

実施例 1 1

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な 2 , 4 ' - M D I (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 9 7 . 5 %) 9 6 . 1 6 g (0 . 3 8 5 モル) を導入して 5 0 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 A (3 0 m g) を添加した後、ポリエーテル E (該ポリエーテルは、使用前に、 1 5 mb ar の圧力下において 1 0 0 度の脱水処理に付した) 1 0 3 . 8 6 g (0 . 2 4 2 モル) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 5 0 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の 6 0 度における攪拌を、反応時間が 3 . 5 時間経過した後に、 N C O 含有量が一定値 [5 . 6 7 % (理論値 : 6 . 0 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 4 0 m g を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の N C O 含有量は 5 . 6 7 % であった。

30

【 0 0 7 7 】

実施例 1 2

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な 2 , 4 ' - M D I (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 9 7 . 5 %) 4 7 . 7 g (0 . 1 9 1 モル) を導入して 5 0 度で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 A (3 0 m g) を添加した後、ポリエーテル B 1 1 3 . 2 2 g (0 . 0 2 8 モル) およびポリエーテル E 3 9 . 0 8 g (0 . 0 9 1 モル) との混合物 (該混合物は、使用前に、 1 5 mbar の圧力下において 1 0 0 度の脱水処理に付した) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 5 0 度よりも高温にならないように調整した。ポリエーテル混合物を完全に添加した後、反応混合物の 6 0 度における攪拌を、反応時間が 4 時間経過した後に、 N C O 含有量が一定値 [2 . 8 4 % (理論値 : 3 . 0 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 4 0 m g を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の N C O 含有量は 2 . 8 4 % であった。

40

【 0 0 7 8 】

50

実施例 1 3

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な
2,4'-MDI(2,4'-異性体の含有量:>97.5%)37.74g(0.15
1モル)を導入して70で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触
媒B(30mg)を添加した後、ポリエステルF(該ポリエステルは、使用前に、15mb
arの圧力下において100での脱水処理に付した)162.26g(0.084モル)
を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が70よりも高温にならないように調整した。
ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の70における攪拌を、反応時間が1時間経過した後に、NCO含有量が一定値[2.79%(理論値:2.82%)]
に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル60mgを添加することによって触媒を失
活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中のNCO含有量は2.79%であった
。

10

【0079】

実施例 1 4

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な
2,4'-MDI(2,4'-異性体の含有量:>97.5%)37.74g(0.15
1モル)を導入して70で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触
媒A(30mg)を添加した後、ポリエステルF(該ポリエステルは、使用前に、15mb
arの圧力下において100での脱水処理に付した)162.26g(0.084モル)
を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が70よりも高温にならないように調整した。
ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の70における攪拌を、反応時間が1.5時間経過した後に、NCO含有量が一定値[2.78%(理論値:2.82%)]
に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル60mgを添加することによって触媒を失
活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中のNCO含有量は2.78%であった。

20

【0080】

比較例 1

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な
2,4'-MDI(2,4'-異性体の含有量:>97.5%)36.68g(0.14
7モル)を導入して50で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、ポ
リエーテルC(該ポリエーテルは、使用前に、15mbarの圧力下において100での脱
水処理に付した)163.32g(0.082モル)を添加した。この添加操作は、反応
系の温度が50よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した
後、反応混合物の60における攪拌を、反応時間が32時間経過した後に、NCO含有
量が一定値[2.73%(理論値:2.74%)]に達するまで続行した。次いで、反応
生成物を分取した。最終生成物中のNCO含有量は2.73%であった。

30

【0081】

比較例 2

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な
2,4'-MDI(2,4'-異性体の含有量:>97.5%)36.68g(0.14
7モル)を導入して50で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触
媒C(20mg)を添加した後、ポリエーテルC(該ポリエーテルは、使用前に、15mb
arの圧力下において100での脱水処理に付した)163.32g(0.082モル)
を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が50よりも高温にならないように調整した。
ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の60における攪拌を、反応時間が5時間経過した後に、NCO含有量が一定値[2.72%(理論値:2.74%)]
に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル30mgを添加することによって触媒を失
活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中のNCO含有量は2.72%であった
。

40

【0082】

50

比較例 3

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な 2 , 4 ' - M D I (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 9 7 . 5 %) 2 0 . 2 6 g (0 . 0 8 1 モル) を導入して 5 0 で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、ポリエーテル B (該ポリエーテルは、使用前に、 1 5 mbar の圧力下において 1 0 0 での脱水処理に付した) 1 7 9 . 7 4 g (0 . 0 4 5 モル) を添加した。この添加操作は、反応系の温度が 5 0 よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の 6 0 における攪拌を、反応時間が 6 0 時間経過した後に、 N C O 含有量が一定値 [1 . 4 9 % (理論値 : 1 . 5 1 %)] に達するまで続行した。次いで、反応生成物を分取した。最終生成物中の N C O 含有量は 1 . 4 9 % であった。

10

【 0 0 8 3 】

比較例 4

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な 2 , 4 ' - M D I (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 9 7 . 5 %) 2 0 . 2 6 g (0 . 0 8 1 モル) を導入して 5 0 で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、触媒 C (2 0 m g) を添加した後、ポリエーテル C (該ポリエーテルは、使用前に、 1 5 mb ar の圧力下において 1 0 0 での脱水処理に付した) 1 7 9 . 7 4 g (0 . 0 4 5 モル) を添加した。これらの添加操作は、反応系の温度が 5 0 よりも高温にならないように調整した。ポリエーテルを完全に添加した後、反応混合物の 6 0 における攪拌を、反応時間が 4 時間経過した後に、 N C O 含有量が一定値 [1 . 3 7 % (理論値 : 1 . 5 1 %)] に達するまで続行した。次いで、塩化ベンジル 3 0 m g を添加することによって触媒を失活させた後、反応生成物を分取した。最終生成物中の N C O 含有量は 1 . 3 7 % であった。

20

【 0 0 8 4 】

比較例 5

加熱と冷却が可能であって、攪拌機構と滴下漏斗を備えたガラス製フラスコ内へ純粋な 2 , 4 ' - M D I (2 , 4 ' - 異性体の含有量 : > 9 7 . 5 %) 3 7 . 7 4 g (0 . 1 5 1 モル) を導入して 7 0 で溶融させた。この溶融ジイソシアネート中へ、攪拌下で、ポリエステル F (該ポリエステルは、使用前に、 1 5 mbar の圧力下において 1 0 0 での脱水処理に付した) 1 6 2 . 2 6 g (0 . 0 8 4 モル) を添加した。この添加操作は、反応系の温度が 7 0 よりも高温にならないように調整した。ポリエステルを完全に添加した後、反応混合物の 7 0 における攪拌を、反応時間が 7 . 5 時間経過した後に、 N C O 含有量が一定値 [2 . 8 2 % (理論値 : 2 . 8 2 %)] に達するまで続行した。次いで、反応生成物を分取した。最終生成物中の N C O 含有量は 2 . 8 2 % であった。

30

【 0 0 8 5 】

上述の実施例 4 ~ 1 2 および比較例 1 ~ 4 において得られた反応生成物の残存モノマー量と粘度を以下の表 4 に示す。

【表4】

実施例4～12および比較例1～4(C1～C4)で得られた反応生成物の残存モノマー量および粘度

実施例	残存モノマー量 [重量%]	25°Cにおける粘度 [mPa・s]	100°Cにおける粘度 [mPa・s]
4	< 0.05	16000	425
5	0.1	17900	410
6	< 0.1	19750	648
7	< 0.1	20700	598
8	0.1	13900	269
9	0.1	12700	227
10	0.2	16200	315
11	0.2	未測定	672
12	< 0.05	81800	557
C1	0.9	18450	333
C2	0.3	16390	410
C3	0.5	15900	521
C4	< 0.05	18425	445

10

20

【0086】

上述の実施例13および14並びに比較例5で得られた反応生成物の残存モノマー量と粘度を以下の表5に示す。

【表5】

実施例13および14並びに比較例5(C5)で得られた反応生成物の残存モノマー量および粘度

実施例	残存モノマー量 [重量%]	100°Cにおける粘度 [mPa・s]
13	0.9	1830
14	1.0	1740
C5	1.7	2760

30

【0087】

上述の実施例と比較例の結果から明らかなように、本発明に係る触媒を使用することによって、残存モノマー量が激減すると共に著しく低い粘度を有する反応性ポリウレタンプレポリマーを調製することができ、また、このような効果は含錫触媒を使用しなくても得ることができる。

【0088】

以上の本発明の詳細な説明は、本発明を例示的に説明するだけのものであり、当業者であれば、本願の特許請求の範囲によって限定される以外は、本発明の技術的思想と技術的範囲を逸脱することなく、本発明の多種多様な変形態様を想到することができる。

40

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明によって得られるモノマー性ジイソシアネート含有量の少ない反応性ポリウレタンは、例えば、1成分系および2成分系の接着剤／シーラント、アセンブリーフォーム、流延材料、軟質フォーム、硬質フォームおよび一体フォーム等において利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 マティアス・ヴィンターマンテル

ドイツ連邦共和国デー・51061ケルン、デュンヴァルダー・コムナールヴェーク10番

F ターム(参考) 4J034 DA01 DB04 DC02 DC50 DF01 DF11 DF12 DF16 DF20 DF21
DF22 DG03 DG04 DG05 DG06 DG16 DG18 HA01 HA02 HA07
HC12 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC71 HC73 JA42 KC16
KC17 KD02 KD24 QA01 QA05 RA07 RA08