

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4249898号  
(P4249898)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8G 18/10 (2006.01)</b>	CO8G 18/10
<b>CO9J 175/04 (2006.01)</b>	CO9J 175/04
<b>CO8G 18/72 (2006.01)</b>	CO8G 18/72 W
<b>B32B 27/18 (2006.01)</b>	B32B 27/18 D

請求項の数 10 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2000-520492 (P2000-520492)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成10年11月6日 (1998.11.6)		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2001-522908 (P2001-522908A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成13年11月20日 (2001.11.20)		A
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/007094		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	W01999/024486		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(87) 国際公開日	平成11年5月20日 (1999.5.20)	(74) 代理人	100081422
審査請求日	平成17年11月2日 (2005.11.2)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	197 49 834.5	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成9年11月11日 (1997.11.11)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易揮発性モノマー含有量の低いポリウレタンバインダー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも成分AおよびBを含んでなる、30で0.0007mmHgの蒸気圧、または190(70mPa)未満の沸点を有する易揮発性イソシアネート官能性モノマーが1重量%未満の低含有量であるポリウレタンバインダーの製造方法であって、

成分Aは、少なくとも2つのイソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマー、または少なくとも2つのイソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマーの2種またはそれ以上の混合物であって、ここで、該ポリウレタンプレポリマーまたは該混合物は、少なくとも1つのイソシアネート基が他方よりもイソシアネート反応性基に対する反応性が低い異なった結合様式である、少なくとも2つのイソシアネート基を含み、

成分Bは、少なくとも2官能性のイソシアネートであって、ここで、その分子量は成分Aに含まれるポリウレタンプレポリマーの分子量よりも小さく、そのイソシアネート基は成分Aに含まれる比較的low反応性のイソシアネート基よりも高いイソシアネート反応性基に対する反応性を有し、

(a) 第1段階で、少なくとも2官能性のイソシアネートおよび少なくとも第1ポリオール成分からポリウレタンプレポリマーを製造し、NCO:OH比が2より小さく、遊離OH基がポリウレタンプレポリマー中に未だ存在しており、

(b) 第2段階で、別の少なくとも2官能性のイソシアネートおよび別のポリオール成分を第1段階で得たポリウレタンプレポリマーと反応させる

ことを含んでなり、およびポリウレタンバインダー全量に対して少なくとも5重量%の成

分 B が含まれる  
ことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートは、成分 A と別のポリオール成分の遊離 OH 基に対してモル過剰加えられ、別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートの未 OH 反応部分が成分 B を表す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

少なくとも 3 官能性のイソシアネートが、更なる成分として含まれている請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

第 2 段階における OH : NCO 比は、0 . 1 : 1 から 1 : 1 未満である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

第 1 段階における OH : NCO 比は、1 : 1 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

第 1 段階での少なくとも 2 官能性のイソシアネートとして、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート (TMXDI)、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI<sub>H12</sub>) またはトルエンジイソシアネート (TDI) を用いる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

第 2 段階における別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を用いる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

ポリウレタンバインダーは、(ブルックフィールド RT D VII (Thermoseil) により、スピンドル 27、20 rpm、50 で測定して) 5000 mPas 未満の粘度を有する請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 3 官能性のイソシアネートを、第 3 段階で更なる成分として添加する請求項 3 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

1 成分型および 2 成分型接着剤、コーティング、並びにフィルムの結合のための、および積層フィルムの製造のための、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法によって製造されたポリウレタンバインダーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、ポリウレタンバインダー、および低い粘度にも拘わらず、易揮発性残留モノマーの含有量が低く、本質的に「移行物」を生じないイソシアネート基含有低粘度ポリウレタンバインダーの製造方法に関する。また、本発明は、例えば紙、プラスチック若しくはアルミニウムまたはこれらの 2 種またはそれ以上の組み合わせのウェブ状物品を結合するための接着剤、特に 1 成分型および 2 成分型接着剤、コーティング、特にラッカー、エマルジョン塗料および流延用樹脂、さらに成形品の製造におけるイソシアネート基 (NCO 基) 含有低粘度ポリウレタンバインダーの使用に関する。

【0002】

(背景技術)

イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーは、古くから知られている。このプレポリマーは、適当な硬化剤、通常多価アルコールにより連鎖延長または架橋されて、高分子量物質を形成する。ポリウレタンプレポリマーは、例えば接着剤、コーティング、流延用樹脂および成形品の製造を含む多くの用途で重要である。

10

20

30

40

50

## 【0003】

イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを得るには、通常、多価アルコールを過剰のポリイソシアネート、一般には少なくとも主要量のジイソシアネートと反応させる。分子量は、OH基とイソシアネート基の比により少なくとも近似的に制御することができる。OH基対イソシアネート基の比が1：1であるかまたはそれに近いと、一般に高分子量が得られるのに対し、OH対イソシアネート基の比が2：1である場合、（ジイソシアネートを用いた時）統計的に平均1つのジイソシアネートが各OH基に結合して、理想的にはオリゴマー化または連鎖延長は反応中に生じない。

## 【0004】

しかしながら、実際には連鎖延長反応を抑制することは不可能であるので、反応完了時に、過剰に用いた成分のある量が、反応時間に拘わらず残ってしまう。例えばジイソシアネートを過剰成分として用いた場合、この成分のかなりの割合が、上記の理由から反応混合物中に残る。

10

## 【0005】

そのような成分が易揮発性ジイソシアネートである場合、その存在は特に問題となる。そのようなジイソシアネートの蒸気は、多くの場合皮膚に有害であり、そのような易揮発性ジイソシアネートを高含有量で含む製品を利用するには、その製品の加工に携わる人を保護するために、ユーザーの側で入念な対策、特に周囲の空気を呼吸するのに清浄に保つための対策が必要となる。

## 【0006】

20

保護手段および清浄化手段は一般に多額の費用を必要とするので、ユーザーの側は、使用するイソシアネートに依存する易揮発性ジイソシアネートの含有割合が低い製品を求めている。

本発明において、「易（高）揮発性」物質とは、30 で 0.0007 mmHgの蒸気圧、または 190（70 mPa）未満の沸点を有する物質であると理解される。

## 【0007】

易揮発性ジイソシアネートに替えて、低揮発性ジイソシアネート、特に広範に使用されている2環式ジイソシアネート、例えばジフェニルメタンジイソシアネートを使用すると、簡単な加工方法に適した範囲から外れた粘度を有するポリウレタンバインダーが通常得られる。そのような場合、ポリウレタンバインダーの粘度は、適当な溶媒を添加することにより低くすることができるが、これは、通常無溶媒が必要とされることと相容れない。溶媒を用いずに粘度を低下させる別の方法は、後の硬化段階（硬化剤の添加または湿気による硬化の後）においてコーティングまたは接着剤に添加されるモノマーポリイソシアネート（反応性希釈剤）を過剰に添加することである。

30

## 【0008】

ポリウレタンプレポリマーの粘度は上記のようにして実際に低下することができるが、反応性希釈剤の一般に不完全な反応により、多くの場合、遊離モノマーポリイソシアネートが結合またはコーティング中に存在することになり、遊離モノマーポリイソシアネートは、例えばコーティングまたは接着剤において、もしくは、ある場合には被覆されたまたは結合された物品へ「移行する」ことがある。コーティングまたは結合のそのような成分は、専門家の間では「移行物」（migrates）と呼ばれている。湿気と接触することにより、移行物のイソシアネート基は連続的に反応してアミノ基を生じる。通常このようにして形成される芳香族アミンは、発癌作用を有するのではないかと疑われている。

40

## 【0009】

多くの場合、とりわけ包装分野では、移行物は許容されない。なぜなら、包装材料を通して移行物が移行すると、包装された品物を汚染することになり、消費者が品物を使用する時に移行物に必然的に触れることになるからである。

従って、そのような移行物は、とりわけ包装分野、特に食品包装において、望ましくない。

## 【0010】

50

上述のような不都合を解消するために、EP-A-0118065は、2段階法によりポリウレタンプレポリマーを製造する方法を提案している。この方法の第1段階では、OH基対イソシアネート基の比が1未満( $< 1$ )となるように単環式ジイソシアネートを多価アルコールと反応させ、第2段階では、第1段階で得たプレポリマーの存在下、OH基対イソシアネート基の比が1未満( $< 1$ )となるように2環式ジイソシアネートを多価アルコールと反応させる。第2段階でのOH基対イソシアネート基の比として、 $0.65 \sim 0.8 : 1$ 、好ましくは $0.7 \sim 0.75 : 1$ が提案されている。このようにして得られるプレポリマーは、依然、高温(75 および90 )において2500 mPas、7150 mPasおよび9260 mPasの粘度を有している。

【0011】

DE-A-3401129は、混合ポリウレタンプレポリマーの製造方法を開示しており、この方法では、まず多価アルコールを、非対称性ジイソシアネートの反応の早い方のイソシアネート基と反応させ、反応の遅い基はそのままにしておき、その後、反応生成物を、同等の反応性を持つ両イソシアネート基が上記の最初の多官能性イソシアネート化合物の反応の遅い基よりも早く反応する対称性ジイソシアネートと組み合わせる。記載されたポリウレタンプレポリマーは、高い粘度を持ち、従って高い加工温度を必要とするので、高い加工温度が許容される条件でのみ使用することができる。

【0012】

EP-A-0019120は、シート状耐候性弾性物質の2段階製造方法を開示している。この方法の第1段階では、トルエンジイソシアネート(TDI)を少なくとも等モル量のポリオールと反応させ、次いで、得られた反応生成物をジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)およびポリオールと反応させる。このようにして得られたポリウレタンバインダーは、水または大気中湿気により硬化できると言われている。記載された方法は、比較的低い粘度の生成物を製造できるが、遊離易揮発性ジイソシアネート(この場合TDI)の含有量はやはり高く( $0.7$ 重量%)、過剰の易揮発性ジイソシアネートを除去するために、時間がかかりかつエネルギー集約的な方法、例えば、薄膜蒸発を使用した場合にのみその含有量を低減することができる。

【0013】

多くの場合、高温を含む用途、例えば食品製造では、積層フィルムが使用される。残念ながら、多くの場合、従来の接着剤を用いて製造された積層フィルムは、食品製造において通常採用されている温度に曝されると、層剥離する。

【0014】

(発明の開示)

(発明が解決しようとする課題)

そこで、本発明が解決しようとする課題は、低い粘度、および約1重量%より低い易揮発性ジイソシアネートの残留含有量を有するポリウレタンバインダーを提供することである。トルエンジイソシアネート(TDI)の場合、易揮発性ジイソシアネートの残留含有量は約 $0.1$ 重量%未満でなければならない。

本発明が解決しようとする別の課題は、低い温度での加工を可能にするポリウレタンバインダーを提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、「移行物」の含有割合が低い、すなわちモノマーポリイソシアネートの含有量が低いポリウレタンバインダーを提供することである。

本発明が解決しようとする更に別の課題は、高温においてもほとんどまたは全く層剥離する傾向がない積層フィルムを製造することができるポリウレタンバインダーを提供することである。

本発明が解決しようとする最後の課題は、上記の性質を有するポリウレタンバインダーの製造方法を提供することである。

【0015】

(その解決方法)

本発明は、

10

20

30

40

50

少なくとも成分AおよびBを含んでなる、易揮発性イソシアネート官能性モノマー含有量の低いポリウレタンバインダーであって、

(a)成分Aとして、少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーまたは少なくとも2つのイソシアネート基を有する2種またはそれ以上のポリウレタンプレポリマーの混合物であって、少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーまたはイソシアネート基を有する2種またはそれ以上のポリウレタンプレポリマーの混合物は、少なくとも1つのイソシアネート基は他方よりもイソシアネート反応性基に対する反応性が低い異なった結合様式の少なくとも2つのイソシアネート基を含むものを含有し、

(b)成分Bとして、少なくとも2官能性のイソシアネートであって、分子量が成分Aに含まれるポリウレタンプレポリマーの分子量よりも小さく、イソシアネート基は成分Aに含まれる比較的低反応性のイソシアネート基よりもイソシアネート反応性基に対する反応性が高いイソシアネートを含有することを特徴とするポリウレタンバインダーを提供する。

#### 【0016】

本発明において、「低粘度」は、50において5000mPas未満の(ブルックフィールド)粘度を意味する。

本発明において、「ポリウレタンバインダー」は、それぞれ少なくとも2つのイソシアネート基を含む分子の混合物であって、500を越える分子量の分子の含有量は少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%または70重量%である混合物であると理解される。

#### 【0017】

好ましくはポリオール成分と少なくとも2官能性のイソシアネートとを反応させて得ることができる、少なくとも2つのイソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマー、または少なくとも2つのイソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマーの2種またはそれ以上の混合物を、成分Aとして使用する。

#### 【0018】

本発明において、「ポリウレタンプレポリマー」は、例えば、ポリオール成分を少なくとも2官能性のイソシアネートと反応させて得られる化合物であると理解される。従って、用語「ポリウレタンプレポリマー」は、例えばポリオールと過剰のポリイソシアネートとの反応により形成される比較的低分子量の化合物、およびオリゴマーまたはポリマー化合物の両方を包含する。また、用語「ポリウレタンプレポリマー」は、例えば3価または多価ポリオールとポリオールに対してモル過剰のジイソシアネートとの反応により形成される化合物も包含する。この場合、得られた化合物1分子は、数個のイソシアネート基を有している。

#### 【0019】

ポリマー化合物の分子量は、別に指示されていないかぎり、数平均分子量( $M_n$ )である。

一般に、本発明の目的のために使用されるポリウレタンプレポリマーは、約500~約15000の範囲、または約500~約10000の範囲、例えば5000のオーダーの分子量、特に約700~約2500の分子量を有する。

#### 【0020】

2つのイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマー、またはイソシアネート基を有する2種またはそれ以上のポリウレタンプレポリマーの混合物は、少なくとも1つのイソシアネート基は他方よりもイソシアネート反応性基に対する反応性が低い異なった結合様式の少なくとも2つのイソシアネートを含む。イソシアネート反応性基に対する反応性が(ポリウレタンバインダー中に存在する少なくとも1つの他のイソシアネート基に比べて)比較的低いイソシアネート基を、以下、「低反応性イソシアネート基」と呼び、イソシアネート反応性化合物に対する反応性がより高いイソシアネート基を「高反応性イソシ

10

20

30

40

50

アネート基」と呼ぶ。

【0021】

従って、本発明によれば、化合物Aとして、例えば一方のイソシアネート基のイソシアネート反応性基に対する反応性が他方のイソシアネート基よりも高い2つの異なって結合されたイソシアネート基を含む2官能性ポリウレタンプレポリマーを用いる。そのようなポリウレタンプレポリマーは、例えば、2価アルコールと、2つの異なる、例えば2官能性のイソシアネート基を含む化合物との反応により得ることができ、この反応は、平均して、2価アルコールの各分子が異なるイソシアネート基を含む化合物の1分子と反応するように行われる。

【0022】

3官能性またはそれよりも多い官能性のプレポリマーも、成分Aとして用いることができ、この場合、例えばポリウレタンプレポリマーの1分子は、異なる数の低反応性および高反応性イソシアネート基を含んでいてよい。

【0023】

本発明において、成分Aとして、2種またはそれ以上のポリウレタンプレポリマーの混合物を用いてもよい。この混合物は、少なくとも1つの高反応性イソシアネート基および少なくとも1つの低反応性イソシアネート基が全体として混合物中に存在するように、個々の分子が同等に結合されたイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーであってよい。1つまたはそれ以上の同等に結合されたイソシアネート基は別にして、混合物は、1つまたはそれ以上の同等に結合されたイソシアネート基および1つまたはそれ以上の異

【0024】

成分Aの他に、本発明のポリウレタンバインダーは、分子量が成分Aに含まれるポリウレタンプレポリマーの分子量よりも小さく、イソシアネート基は成分Aに含まれる低反応性イソシアネート基よりもイソシアネート反応性基に対する反応性が高い、少なくとも2官能性のイソシアネートを含む。

【0025】

一般に、成分Bは、約1000までの分子量を有し、約720またはそれ以下の分子量、例えば、550、500、450、400またはそれ以下のオーダーの分子量が好ましい。成分Bは、例えば、約300までの分子量の低分子量ジイソシアネート、または2価または多価アルコールと(2価または多価アルコールのOH基に基づいて)少なくとも等モル量のそのような低分子量ジイソシアネートとの反応生成物からなっていてよい。更に、成分Bとして適しているのは、例えば、2官能性イソシアネートの3量化物、イソシアヌレートである。

本発明のポリウレタンバインダーは、全ポリウレタンバインダーに基づいて、少なくとも5重量%の成分Bを含む。

【0026】

本発明のポリウレタンバインダーは、2重量%未満または1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満の易揮発性イソシアネート官能性モノマーを含む。これらの限界値は、処理に携わる人への限定された危険性を有する易揮発性イソシアネート化合物、例えば、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMCDI)またはシクロヘキサレンジイソシアネートに特に当てはまる。ある種の易揮発性イソシアネート化合物、特に処理に携わる人へ重大な危険を及ぼす化合物の場合、本発明のポリウレタンバインダー中のその含有量は、好ましくは0.3重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満である。このようなイソシアネートには、とりわけ、トルエンジイソシアネート(TDI)が包含される。本発明の別の好ましい態様において、ポリウレタンバインダー中のTDIおよびHDI含有量は、0.05重量%未満である。

【0027】

本発明の好ましい一態様において、ポリウレタンバインダーは、成分AおよびBに加えて

10

20

30

40

50

、少なくとも3官能性のイソシアネートを成分Hとして含んでいてよい。

適当な少なくとも3官能性のイソシアネートは、例えば、上記ポリイソシアネートの3量化またはオリゴマー化生成物であり、それは、イソシアヌレート環を形成するようにポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートを適当に反応させることにより得ることができる。オリゴマー化生成物を用いる場合、平均オリゴマー化度が約3～5のものが特に適している。

【0028】

3量体の製造に適しているイソシアネートは、上記のジイソシアネートであり、HDI、MDIまたはIPDIの3量化生成物が特に好ましい。

例えばジイソシアネートの蒸留における残渣として得られるポリマーイソシアネートも、成分Hとして適している。MDIの蒸留において蒸留残渣として得られるポリマーMDIが特に適している。

10

【0029】

本発明の好ましい1つの態様において、成分Hとして、例えばDesmodur N 3300、Desmodur N 100、IPDI 3量体イソシアヌレートT1890 (Bayer AGの製品)、またはトリフェニルメタントリイソシアネートを用いる。

成分Hは、好ましくは約1～30重量%、より好ましくは約5～25重量%、例えば約12～20重量%の量で用いる。

【0030】

本発明の好ましい一態様において、成分Aは、

20

(c) 第1段階で、少なくとも2官能性のイソシアネートおよび少なくとも第1ポリオール成分からポリウレタンプレポリマーを製造し、NCO:OH比が2より小さく、遊離OH基がポリウレタンプレポリマー中に未だ存在しており、

(d) 第2段階で、別の少なくとも2官能性のイソシアネートを第1段階で得たポリウレタンプレポリマーと反応させる

ことからなり、第2段階で添加されたイソシアネートのイソシアネート基は、第1段階で得たポリウレタンプレポリマー中に存在するイソシアネート基の少なくとも主要量よりも高い、イソシアネート反応性化合物に対する反応性を有する、2段階反応により調製される。

【0031】

30

本発明の別の好ましい態様において、少なくとも2官能性のイソシアネートは、成分Aの遊離OH基に対してモル過剰で添加され、別の少なくとも2官能性のイソシアネートの未OH反応部分は、成分Bを表す。

【0032】

他の好ましい態様において、成分Aは、

(e) 第1段階で、少なくとも2官能性のイソシアネートおよび少なくとも第1ポリオール成分からポリウレタンプレポリマーを製造し、NCO:OH比が2より小さく、遊離OH基がポリウレタンプレポリマー中に未だ存在しており、

(f) 第2段階で、別の少なくとも2官能性のイソシアネートおよび別のポリオール成分を第1段階で得たポリウレタンプレポリマーと反応させる

40

ことからなり、第2段階で添加されたイソシアネートのイソシアネート基は、第1段階で得たポリウレタンプレポリマー中に存在するイソシアネート基の少なくとも主要量よりも高い、イソシアネート反応性化合物に対する反応性を有する、少なくとも2段階の反応により調製される。

【0033】

他の好ましい態様において、別の少なくとも2官能性のイソシアネートは、成分Aおよび別のポリオール成分の遊離OH基に対してモル過剰加えられ、別の少なくとも2官能性のイソシアネートの未OH反応部分が成分Bを表す。

本発明によれば、第2段階における成分Aの製造に際し、OH:NCO比は、好ましくは0.001から1:1未満、特に0.005:1～0.8:1である。

50

好ましい1態様において、第2段階におけるOH:NCO比は、約0.2:1~0.6:1である。

【0034】

本発明のさらに別の好ましい態様において、第1段階におけるOH:NCO比は、1:1未満、特に0.5:1~0.7:1である。記載の比は、場合により第2段階でも維持される。

【0035】

本発明において、「ポリオール成分」は、ポリウレタンの製造に使用され得る、ポリオール単独、若しくは2種またはそれ以上のポリオールの混合物を包含する。ポリオールは、多価アルコール、すなわち1分子中に2個以上のOH基を有する化合物であると理解される。

10

【0036】

成分A製造用のポリオール成分としては、種々のポリオールを用いることができる。そのようなポリオールには、例えば1分子あたり2~4個のOH基を含む脂肪族アルコールが含まれる。OH基は、1級または2級のいずれでもよい。適当な脂肪族アルコールには、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-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘプタン-1,7-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、および当業者が一回に1つのCH<sub>2</sub>基によって炭化水素鎖を延長することにより、または炭素鎖に側鎖を導入することにより得ることができるこれらの高級同族体または異性体が含まれる。また、高級アルコール、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、および個々に記載した物質のオリゴマーエーテルもしくは2種またはそれ以上の記載したエーテルの混合物も適している。

20

【0037】

成分Aの製造に適している他のポリオール成分は、低分子量多価アルコールとアルキレンオキシドとの反応生成物、いわゆるポリエーテルである。アルキレンオキシドは、好ましくは2~4個の炭素原子を含む。この種の適当な反応生成物は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、異性体ブタンジオールまたはヘキサジオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドもしくはこれらの2種またはそれ以上の混合物との反応生成物である。ポリエーテルポリオールを形成する、多価アルコール、例えばグリセロール、トリメチロールエタンまたはトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール若しくは糖アルコールまたはこれらの2種またはそれ以上の混合物と上記アルキレンオキシドとの反応生成物も適している。約100~約10000の分子量、好ましくは約200~5000の分子量を有するポリエーテルポリオールが、特に適している。本発明によれば、約300~2500の分子量を有するポリプロピレングリコールが最も適している。成分Aを製造するのに適当な他のポリオール成分は、例えば、テトラヒドロフランの重合により得られるポリエーテルポリオールである。

30

【0038】

ポリエーテルは、既知の方法により、反応性水素原子を含む出発化合物と、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、スチレンオキシド、テトラヒドロフランまたはエピクロロヒドリンもしくはこれらの2種またはそれ以上の混合物とを反応させることにより、製造することができる。

40

【0039】

適当な出発化合物は、例えば、水、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,4-または1,3-ブチレングリコール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、ブタン-1,2,4-トリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリセリド、糖、フェノール、イソノニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1,2,2-または1,1,2-トリス-(ヒドロキシフェニル)-エタン、アンモニア、メチルアミン、エ

50

チレンジアミン、テトラ - またはヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、アニリン、フェレンジアミン、2,4 - および 2,6 - ジアミノトルエン、およびアニリン / ホムアルデヒド縮合により得られるポリフェニルポリメチレンポリアミン、またはこれらの 2 種またはそれ以上の混合物である。

【0040】

ビニルポリマーにより変性したポリエーテルも、ポリオール成分として使用するのに適している。このような生成物は、例えば、スチレンまたはアクリロニトリル若しくはこれらの混合物を、ポリエーテルの存在下に重合することにより得ることができる。

【0041】

成分 A の製造に適した他のポリオール成分は、約 200 ~ 10000 の分子量を有するポリエステルポリオールである。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り得られるポリエステルポリオールを使用することができる。ポリエステルポリオールを製造するのに適した他の多価アルコールは、1,4 - ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2 - メチルプロパン - 1,3 - 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リブチレングリコールである。

【0042】

他の適当なポリエステルポリオールは、重縮合により得ることができる。すなわち、2 価および / または 3 価アルコールを、当量未満のジカルボン酸および / またはトリカルボン酸もしくはその反応性誘導体と縮合して、ポリエステルポリオールを得る。適当なジカルボン酸は、例えば、コハク酸および 16 個までの炭素原子を含むその同族体、不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸またはフマル酸、および芳香族ジカルボン酸、特に異性体フタル酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、またはテレフタル酸である。クエン酸およびトリメリット酸は、適当なトリカルボン酸である。これらジカルボン酸の少なくとも一種と、残留量の OH 基を有しているグリセロールとのポリエステルポリオールは、本発明の目的にとって特に適している。特に適しているアルコールは、ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールまたはネオペンチルグリコール若しくはこれらの 2 種またはそれ以上の混合物である。特に適している酸は、イソフタル酸およびアジピン酸並びにこれらの混合物である。

【0043】

本発明の特に好ましい態様において、成分 A 製造用のポリオール成分として使用されるポリオールは、ジプロピレングリコールおよび / または約 400 ~ 2500 の分子量を有するポリプロピレングリコール、並びにポリエステルポリオール、好ましくはヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールまたはネオペンチルグリコール若しくはこれらの 2 種またはそれ以上の混合物とイソフタル酸またはアジピン酸若しくはこれらの混合物との重縮合により得られるポリエステルポリオールである。

【0044】

高分子量ポリエステルポリオールは、例えば、多価、好ましくは 2 価アルコール ( 場合により少量の 3 価アルコールと共に ) および多塩基性、好ましくは 2 塩基性カルボン酸の反応生成物を包含する。遊離ポリカルボン酸に替えて、対応するポリカルボン酸無水物、または好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を含むアルコールとの対応するポリカルボン酸エステルも、( 可能な場合には ) 使用し得る。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式若しくは両者であってよい。これらのポリカルボン酸は、例えばアルキル基、アルケニル基、エーテル基またはハロゲンによって置換されていてよい。適当なポリカルボン酸は、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、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、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレン

10

20

30

40

50

テトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、2量体脂肪酸または3量体脂肪酸、もしくはこれらの2種またはそれ以上の混合物である。少量の1官能性脂肪酸を、場合により反応混合物中に存在させてもよい。

【0045】

ポリエステルは、場合により、少量の末端カルボキシル基を含んでいてよい。ラクトン、例えば  $\epsilon$ -カプロラクトン、またはヒドロキシカルボン酸、例えば  $\epsilon$ -ヒドロキシカプロン酸から得られるポリエステルも使用することができる。

【0046】

ポリアセタールもポリオール成分として適している。ポリアセタールは、グリコール、例えばジエチレングリコールまたはヘキサジオール若しくはこれらの混合物とホルムアルデヒドとから得ることができる化合物である。本発明において使用するのに適しているポリアセタールは、環式アセタールの重合によっても得ることができる。

10

【0047】

成分AおよびBの製造に適している他のポリオールは、ポリカーボネートである。ポリカーボネートは、例えば、ジオール（例えば、プロピレングリコール、ブタン-1,4-ジオールまたはヘキサン-1,6-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコール若しくはこれらの2種またはそれ以上の混合物）とジアリールカーボネート（例えば、ジフェニルカーボネート）またはホスゲンとの反応から得られる。

【0048】

OH官能性ポリアクリレートも、成分Aの製造に適したポリオール成分である。このようなポリアクリレートは、例えば、OH基を含むエチレン性不飽和モノマーの重合により得ることができる。このようなモノマーは、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸および2価アルコールのエステル化により得ることができ、アルコールは一般にわずかに過剰量で用いられる。この目的に適したエチレン性不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸またはマレイン酸である。対応するOH官能性エステルは、例えば、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または3-ヒドロキシプロピルメタクリレート若しくはこれらの2種またはそれ以上の混合物である。

20

30

【0049】

成分Aを製造するには、対応するポリオール成分を少なくとも2官能性のイソシアネートと反応させる。成分Aの製造に適した少なくとも2官能性のイソシアネートは、基本的には、少なくとも2つのイソシアネート基を含むイソシアネート全てであり、一般には2~4個、特に2個のイソシアネート基を含む化合物が本発明の目的にとって好ましい。

【0050】

成分Aを製造するための少なくとも2官能性のイソシアネートとして適している化合物を以下に記載する。

このような少なくとも2官能性のイソシアネートは、例えば、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-または-1,4-ジイソシアネートおよびこれらの2種またはそれ以上の混合物、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート、IPDI）、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、1,3-および1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,2'-ジイソシアネートまたはジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート若しくはこれらの2種またはそれ以上の混合物である。

40

【0051】

50

本発明によれば、成分Aの製造に適している他のイソシアネートは、例えばジイソシアネートのオリゴマー化により得られる3官能性またはそれ以上の多官能性イソシアネートである。そのような3官能性および多官能性ポリイソシアネートの例は、HDIまたはIPDIのトリイソシアヌレート、若しくはそのようなトリイソシアヌレートの混合物である。

#### 【0052】

本発明の1つの好ましい態様において、反応性の異なる2つのイソシアネート基を含むジイソシアネートを、成分Aの製造に用いる。そのようなジイソシアネートの例は、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)およびイソホロンジイソシアネート(IPDI)である。このような非対称性ジイソシアネートにおいては、1つのイソシアネート基は、イソシアネート反応性基(例えば、OH基)とより迅速に反応し、残りのイソシアネート基は比較的ゆっくりと反応する。従って、1つの好ましい態様では、上述のように、反応性の異なる2つのイソシアネート基を含む単環式非対称性ジイソシアネートを、成分Aの製造に用いる。

10

特に好ましい1つの態様では、2,4-または2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)またはこれら2つの異性体の混合物を用いるが、特に純2,4-TDIが成分Aの製造に用いられる。

#### 【0053】

成分Bは、ポリオール成分との反応後に残っている成分Bのイソシアネート基の少なくとも主要量が、成分Aに存在するイソシアネート基の主要量よりも反応性が高いことを確実にする少なくとも2官能性のイソシアネートを使用して製造する。成分Bの製造には、イソシアネート基がその反応性においてほとんど同一である2官能性イソシアネートを用いるのが好ましい。特に、このような2官能性イソシアネートは、対称性イソシアネート、好ましくは対称性芳香族2官能性イソシアネートである。特に好ましい1つの態様では、成分Bの製造に、ジフェニルメタン系の2環式芳香族対称性ジイソシアネート、特にMDIを用いる。

20

#### 【0054】

本発明の利点を持つポリウレタンバインダーは、基本的にどのような方法でも製造することができる。しかし、以下に記載する2つの方法が特に有利である。

例えば、成分Aを調製し、次いで成分Bを加えることにより、ポリウレタンバインダーを直接製造することができる。

30

しかし、成分Bとして必要とされる化合物は、成分Aの調製時に実際に使用することができ、必要とされる成分Bの最終含有量に達するような過剰量で添加し得る。

#### 【0055】

そこで、本発明は、イソシアネート基を有する低粘度ポリウレタンバインダーを製造する少なくとも2段階の方法であって、

(g) 第1段階で、少なくとも2官能性のイソシアネートおよび少なくとも1種のポリオール成分からポリウレタンプレポリマーを製造し、

(h) 第2段階で、別の少なくとも2官能性のイソシアネート、または別の少なくとも2官能性のイソシアネートおよび別のポリオール成分を、第1段階で得たポリウレタンプレポリマーと反応させる

40

ことからなり、第1段階の終了時に存在するイソシアネート基の少なくとも主要量は、第2段階で添加された少なくとも2官能性のイソシアネートのイソシアネート基よりも低い、イソシアネート反応性化合物に対する反応性を有し、第2段階におけるOH:NCO比は約0.2~0.6:1である方法も提供する。

基本的に、本明細書に既に記載されたポリオール成分はいずれも、別のポリオール成分として使用することができる。

#### 【0056】

1つの有利な態様において、本発明の方法の第1段階におけるOH:NCO比は、1:1未満である。1つの好ましい態様において、第1段階におけるOH:NCO比は、約0.

50

4 : 1 ~ 約 0 . 7 : 1、特に 0 . 5 : 1 超 ~ 約 0 . 7 : 1 である。

【 0 0 5 7 】

第 1 段階におけるポリオール成分と少なくとも 2 官能性のイソシアネートとの反応は、ポリウレタンを製造する一般的な規定に従って、あらゆる既知の方法で行なうことができる。例えば、この反応は、溶媒の存在下に行なってよい。適当な溶媒は、基本的に、ポリウレタン化学において典型的に使用されている溶媒、特にエステル、ケトン、ハロゲン化炭化水素、アルカン、アルケンおよび芳香族炭化水素である。そのような溶媒の例は、塩化メチレン、トリクロロエチレン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルイソブチルケトン、酢酸メトキシブチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、ジクロロベンゼン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジオキサノール、酢酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、酢酸 2 - エチルヘキシル、ジ酢酸グリコール、ヘプタン、ヘキサノール、酢酸イソブチル、イソオクタン、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランまたはテトラクロロエチレン若しくはこれら溶媒の 2 種またはそれ以上の混合物である。

10

【 0 0 5 8 】

反応成分自体が液体であるか、または反応成分の少なくとも 1 種が他の不十分に液体である反応成分の溶液または懸濁液を形成している場合、溶媒を使用する必要は全くない。無溶媒反応は、本発明の好ましい態様である。

【 0 0 5 9 】

本発明の製造方法の第 1 段階を実施するために、所望により溶媒と共に、適当な容器にポリオールを加え、混合する。次いで、少なくとも 2 官能性のイソシアネートを、攪拌を続けながら添加する。反応を促進するために、通常温度を上げる。一般には、反応混合物を約 40 ~ 80 に加熱する。その後開始される発熱反応により温度は上昇する。混合物の温度を約 70 ~ 100、例えば約 85 ~ 95、特に約 75 ~ 85 に保つ。温度は、場合により、適当な外部手段、例えば加熱または冷却により、調節する。

20

【 0 0 6 0 】

場合により、ポリウレタン化学において典型的に使用される触媒を、反応混合物に加えて、反応を促進する。ジブチル錫ジラウレートまたはジアザピシクロオクタン ( D A B C O ) が好ましく添加される。触媒を使用するのが好ましい場合、触媒は一般に、全混合物に対して約 0 . 005 重量%または 0 . 01 ~ 0 . 2 重量%の量で、反応混合物に加えらる。

30

【 0 0 6 1 】

第 1 段階における反応時間は、使用されるポリオール成分、使用される少なくとも 2 官能性のイソシアネート、反応温度および場合により存在する触媒に依存する。全反応時間は、通常、約 30 分から約 20 時間である。

【 0 0 6 2 】

第 1 段階では、イソホロンジイソシアネート ( I P D I )、テトラメチレンキシリレンジイソシアネート ( T M X D I )、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート ( M D I <sub>H12</sub> ) またはトルエンジイソシアネート ( T D I ) もしくはこれらの 2 種またはそれ以上の混合物が好ましく使用される。

40

【 0 0 6 3 】

本発明の製造方法の第 2 段階を実施するために、別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートの少なくとも 1 種を、第 1 段階で得た成分 A との混合物中で別のポリオール成分と反応させる。先に示したポリオールの群またはそれらの 2 種またはそれ以上からのあらゆるポリオールを、別のポリオール成分として使用できる。しかしながら、好ましくは、約 400 ~ 2500 の分子量を有するポリプロピレングリコールまたは少なくとも高割合、特に主要割合の脂肪族ジカルボン酸とのポリエステルポリオールまたはそれらの混合物が、本発明の製造方法の第 2 段階でのポリオール成分として使用される。

【 0 0 6 4 】

本発明の製造方法の第 2 段階での少なくとも 2 官能性のイソシアネートとして、そのイソ

50

シアネート基がプレポリマー中に存在するイソシアネート基の大多数よりも高い反応性を有する少なくとも1種のポリイソシアネートを使用する。換言すれば、プレポリマーAの製造に最初に使用した少なくとも2官能性のイソシアネートから発生した反応性イソシアネート基は、プレポリマー中に存在し得、これに関連する唯一の必要条件は、プレポリマーA中に存在するイソシアネートの主要割合が、本発明の製造方法の第2段階で得、添加される別の少なくとも2官能性のイソシアネートのイソシアネート基よりも低い反応性を有していることである。

【0065】

別の少なくとも2官能性のイソシアネートとして、2環式芳香族対称性ジイソシアネートが好ましく使用される。2環式ジイソシアネートには、例えば、ジフェニルメタン系ジイソシアネート、特に2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが包含される。これらジイソシアネートのなかで、本発明の方法の第2段階のための別の少なくとも2官能性のジイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

10

【0066】

本発明の方法の第2段階における別の少なくとも2官能性のジイソシアネートの使用量は、本発明の方法の全段階で使用されるポリイソシアネートの合計量に対して、約5~95重量%、好ましくは約20~95重量%、より好ましくは約40~90重量%である。

【0067】

1つの好ましい態様において、第2段階におけるOH:NCO比は、約0.2~0.6:1、特に約0.5:1までである。この比は、プレポリマーAから発生するイソシアネート基を除く第2段階で使用される成分のOH:NCO比を意味する。

20

【0068】

しかしながら、本発明の利点を有するポリウレタンバインダーは、個々の成分C、DおよびEを混合することによっても製造することができる。

すなわち、本発明は、3つの成分C、DおよびEを混合することにより、易揮発性イソシアネート官能性モノマーを低い含有量で含むイソシアネート基を有する低粘度ポリウレタンバインダーの製造方法であって、

(i) 成分Cとして、ポリオール成分を少なくとも2官能性のイソシアネートと反応させることにより得られるイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを使用し、

30

(j) 成分Dとして、イソシアネート基が成分Cのイソシアネート基よりも高いイソシアネート反応性基に対する反応性を有する別の少なくとも2官能性のイソシアネートにポリオール成分を反応させることにより得られる別のイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを用い、

(g) 成分Eとして、分子量が成分CおよびDのそれよりも小さく、イソシアネート基が成分Cのイソシアネート基よりも高いイソシアネート反応性基に対する反応性を有する、別の少なくとも2官能性のイソシアネートを用い、

成分Eの量は、成分C、DおよびEの混合完了時および存在するならそれらの反応終了後に、成分Eの少なくとも5重量%、特に少なくとも10重量%が、ポリウレタンバインダー中に存在するような量である

40

ことを特徴とする方法をも提供する。

【0069】

本発明のポリウレタンバインダーおよび本発明の方法により製造されたポリウレタンバインダーは、(ブルックフィールドRT DVII (Thermoseil) により、スピンドル27、20rpm、50 で測定して) 5000mPas未満の粘度を有する。

【0070】

本明細書において、「存在するなら成分C、DおよびEの反応」という表現は、イソシアネート反応性水素原子を含む官能性基とイソシアネート基との反応を意味する。特に成分Cまたは成分Dまたは成分CおよびDが例えば遊離OH基を有している場合、成分Eの添

50

加により、一般に成分Eのイソシアネート基と遊離OH基との反応が起こる。これにより、成分Eの含有量が減少する。従って、成分Eの割合を減少させることがある反応が起こりそうな場合、成分Eは、そのような反応すべてが終了した後で成分Eの必要最小量がポリウレタンバインダー中に残っているような量で添加しなければならない。

【0071】

上記ポリオールおよびそれらポリオールの2種またはそれ以上の混合物を、本発明の方法における成分CおよびDの製造のためのポリオール成分として使用することができる。成分Aの製造に特に適しているものとして本発明において示したポリオール成分は、本発明の方法においても好ましく使用される。

【0072】

成分Bについての上記説明は、成分Eとして使用しようされる少なくとも2官能性のイソシアネートに同様に当てはまるが、成分Eの場合、その分子量は、成分CおよびDの分子量よりも小さく、そのイソシアネート基は、成分Cのイソシアネート基よりも高い反応性を有している。

【0073】

本発明の1つの好ましい態様において、上記2つの段階の後で、別の少なくとも3官能性のイソシアネートを成分Hとして添加してもよい。適当な少なくとも3官能性のイソシアネートは、上述した少なくとも3つのNCO基を有するポリイソシアネート、または上記2官能性イソシアネートの3量化および重合生成物である。

【0074】

本発明のポリウレタンバインダーおよび本発明により製造されたポリウレタンバインダーは、イソシアネート基を含む易揮発性モノマーの非常に低い含有量、すなわち2重量%未満または1重量%未満、0.5重量%未満、特に約0.1重量%未満という含有量である点に、特徴がある。これに関連して、本発明の製造方法は、易揮発性ジイソシアネート成分を除去する別の工程を必要としないことは特筆される。

【0075】

本発明により製造されたポリウレタンバインダーの別の利点は、加工に特に好都合な範囲にある粘度を有していることである。特に、本発明により製造されたポリウレタンバインダーは、(ブルックフィールドRT D VII (Thermoseil)により、スピンドル27、20 rpm、50 で測定して)5000 mPas未満の粘度有する。

【0076】

本発明のポリウレタンバインダーは、そのまま、または有機溶媒中溶液、例えば上記の溶媒中溶液の形で、物品のコーティング、特に物品の結合に特に適している。

従って、本発明は、接着剤、特に1成分型および2成分型接着剤、コーティング、特にラッカー、エマルジョン塗料、流延用樹脂並びに成形体としての、被覆のため、物品の結合、特にフィルムの結合のための、および積層フィルムの製造のための、本発明のポリウレタンバインダーまたは本発明の製造方法により製造されたポリウレタンバインダーの使用にも関する。

【0077】

本発明のポリウレタンバインダーまたは本発明の製造方法により製造されたポリウレタンバインダーは、特にプラスチックの結合に使用され、1つの好ましい態様では、プラスチックフィルム、金属または金属酸化物および金属箔、特にアルミニウム箔により金属被覆されたプラスチックフィルムの結合に使用される。

【0078】

遊離イソシアネート基を用いた個々のポリウレタンバインダー分子の硬化工程、すなわち架橋は、大気中の湿気の影響のみにより、すなわちいかなる硬化剤をも用いることなく、実施することができる。しかし、多官能性架橋剤、例えばアミンまたは特に多官能性アルコールを、硬化剤として好ましく添加することができる(2成分系)

【0079】

本発明に従って製造された製品によって作成されたフィルム積層体は、安全にヒートシー

10

20

30

40

50

ルできる。このことは、ポリウレタンバインダー中の移行し得る低分子量成分の非常に低い割合に帰することができる。ヒートシール工程における本発明により製造された接着剤にとって有利な加工温度は、約30～90の範囲である。

【0080】

本発明は、2つの成分FおよびGを含んでなる接着剤であって、

(i) 成分Fとして、本発明のイソシアネート基含有ポリウレタンバインダーまたは本発明の製造方法により製造されたイソシアネート基含有ポリウレタンバインダーが用いられ

、  
(ii) 成分Gとして、成分Fのイソシアネート基に対して反応性の官能基を少なくとも2つ有し、分子量が2500までである化合物、またはそのような化合物の2種またはそれ以上の混合物が用いられる接着剤にも関する。

10

【0081】

すなわち、上述の本発明のポリウレタンバインダーのいずれもが、成分Fとして使用され得る。

成分Fのイソシアネート基に対して反応性の官能基を少なくとも2つ有し、分子量が2500までである化合物、またはそのような化合物の2種またはそれ以上の混合物が、成分Gとして好ましく使用される。成分Fのイソシアネート基に対して反応性の官能基は、特にアミノ基、メルカプト基またはOH基から選択され得る。成分Gとして使用するのに適した化合物は、アミノ基、メルカプト基またはOH基を、個々にまたは組み合わせて含んでいてよい。

20

【0082】

成分Gに使用するのに適した化合物の官能価は、一般に少なくとも約2である。成分Gは、より高い官能価の、例えば3、4またはそれ以上の官能価の化合物をある割合で含む。成分Gの(平均の)全官能価は、例えば約2(例えば成分Gとして2官能性化合物のみを使用した場合)またはそれ以上、例えば2.1、2.2、2.5、2.7または3である。成分Gは、場合により、より高い官能価、例えば約4またはそれ以上の官能価を有していてもよい。

【0083】

好ましくは、成分Gは、少なくとも2つのOH基を有しているポリオールを含む。先に記載したポリオールのいずれもが、分子量の上限の限定的な基準を満足する限り、成分Gに使用されるのに適している。

30

一般に、成分Gは、成分Gに含まれる成分Fのイソシアネート基に対して反応性の官能基に対する成分Fのイソシアネート基の比が約5:1～1:1、特に約2:1～1:1であるような量で使用される。

【0084】

本発明の接着剤は、一般に約250～10000mPas、特に約500～8000mPasまたは約5000mPasまでの粘度(ブルックフィールドRVT D VII、スピンドル27、40)を有する

【0085】

本発明の接着剤は、場合により、添加剤を含んでいてよい。接着剤は、接着剤全体の約30重量%までを占めてよい。

40

本発明において使用するのに適した添加剤は、例えば、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、染料、光安定剤および充填剤である。

【0086】

適当な可塑剤は、例えばフタル酸系可塑剤であり、特にジアルキルフタレート、約6～12の炭素原子を含む直鎖アルコールとのフタル酸エステルが好ましい。ジオクチルフタレートが特に好ましい。

他の適当な可塑剤は、ベンゾエート系可塑剤、例えば蔗糖ベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエートおよび/またはジエチレングリコールベンゾエート(その全水酸基の約50～95%はエステル化されている)、ホスフェート系可塑剤、例えばt-ブチル

50

フェニルジフェニルホスフェート、ポリエチレングリコールおよびこれらの誘導体（例えば、ポリエチレングリコールのジフェニルエーテル）、液体樹脂誘導体、例えば水素化樹脂のメチルエステル、植物性および動物性油、例えば脂肪酸のグリセロールエステルおよびその重合生成物である。

【0087】

本発明において添加剤として使用するのに適した安定剤または酸化防止剤には、高分子量（ $M_n$ ）のヒンダードフェノール、多価フェノールおよび硫黄 - または燐 - 含有フェノールが包含される。本発明における添加剤として使用するのに適したフェノールには、例えば、1,3,5 - トリメチル - 2,4,6 - トリス - (3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - ベンゼン；ペンタエリスリトールテトラキス - 3 - (3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート；n - オクタデシル - 3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート；4,4 - メチレン - ビス - (2,6 - ジ - t - ブチルフェノール)；4,4 - チオビス - (6 - t - ブチル - o - クレゾール)；2,6 - ジ - t - ブチルフェノール、6 - (4 - ヒドロキシフェノキシ) - 2,4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 1,3,5 - トリアジン、ジ - n - オクタデシル - 3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート；2 - (n - オクチルチオ) - エチル - 3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート；およびソルビトールヘキサ - [3 - (3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート]が包含される。

10

【0088】

適当な光安定剤は、例えば、Tinuvin（登録商標）（Ciba Geigy製）の商品名で市販されているものである。

20

【0089】

他の添加剤を、ある特性を変えるために、本発明の接着剤に添加することができる。そのような他の添加剤には、二酸化チタンのような着色剤、タルク、粘土のような充填剤などが包含される。本発明の接着剤は、場合により、少量の熱可塑性ポリマーまたはコポリマー、例えばエチレン / 酢酸ビニル（EVA）、エチレン / アクリル酸、エチレン / メタクリレートおよびエチレン / n - ブチルアクリレートなどを含んでいてよく、これらは、接着剤に付加的な柔軟性、強靭性および強度を与え得る。また、ある種の親水性ポリマーを加えることもでき、本発明では好ましい。親水性ポリマーの例は、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエチルオキサゾリン若しくは澱粉またはセルロースエステル、特に置換度が2.5未満のアセテートであり、これらは接着剤の湿潤性を増す。

30

【0090】

本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を包含する。

〔1〕少なくとも成分AおよびBを含んでなる、易揮発性イソシアネート官能性モノマー含有量の低いポリウレタンバインダーであって、

（a）成分Aとして、少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーまたは少なくとも2つのイソシアネート基を有する2種またはそれ以上のポリウレタンプレポリマーの混合物であって、少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーまたはイソシアネート基を有する2種またはそれ以上のポリウレタンプレポリマーの混合物は、少なくとも1つのイソシアネート基は他方よりもイソシアネート反応性基に対する反応性が低い異なった結合様式の少なくとも2つのイソシアネート基を含むものが存在し、

40

（b）成分Bとして、少なくとも2官能性のイソシアネートであって、分子量が成分Aに含まれるポリウレタンプレポリマーの分子量よりも小さく、イソシアネート基は成分Aに含まれる比較的low反応性のイソシアネート基よりもイソシアネート反応性基に対する反応性が高いイソシアネートが存在することを特徴とするポリウレタンバインダー。

〔2〕ポリウレタンバインダー全量に対して少なくとも5重量%の成分Bが含まれる〔1

50

〕 1 に記載のポリウレタンバインダー。

〔 3 〕 イソシアネート基を有する易揮発性モノマーの含有量は、1 重量%未満であり、トルエンジイソシアネートの含有量は 0 . 1 重量%未満である〔 1 〕または〔 2 〕に記載のポリウレタンバインダー。

〔 4 〕 少なくとも 3 官能性のイソシアネートが、成分 H として含まれている〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載のポリウレタンバインダー。

〔 5 〕 成分 A は、

（ a ） 第 1 段階で、少なくとも 2 官能性のイソシアネートおよび少なくとも第 1 ポリオール成分からポリウレタンプレポリマーを製造し、NCO : OH 比が 2 より小さく、遊離 OH 基がポリウレタンプレポリマー中に未だ存在しており、

（ b ） 第 2 段階で、別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートを第 1 段階で得たポリウレタンプレポリマーと反応させる

ことからなり、第 2 段階で添加されたイソシアネートのイソシアネート基は、第 1 段階で得たポリウレタンプレポリマー中に存在するイソシアネート基の少なくとも主要量よりも高い、イソシアネート反応性化合物に対する反応性を有する、

少なくとも 2 段階の反応により製造される〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載のポリウレタンバインダー。

〔 6 〕 別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートは、成分 A の遊離 OH 基に対してモル過剰加えられ、別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートの未 OH 反応部分が成分 B を表す〔 5 〕に記載のポリウレタンバインダー。

〔 7 〕 成分 A は、

（ c ） 第 1 段階で、少なくとも 2 官能性のイソシアネートおよび少なくとも第 1 ポリオール成分からポリウレタンプレポリマーを製造し、NCO : OH 比が 2 より小さく、遊離 OH 基がポリウレタンプレポリマー中に未だ存在しており、

（ d ） 第 2 段階で、別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートおよび別のポリオール成分を第 1 段階で得たポリウレタンプレポリマーと反応させる

ことからなり、第 2 段階で添加されたイソシアネートのイソシアネート基は、第 1 段階で得たポリウレタンプレポリマー中に存在するイソシアネート基の少なくとも主要量よりも高い、イソシアネート反応性化合物に対する反応性を有する、

少なくとも 2 段階の反応により製造される〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載のポリウレタンバインダー。

〔 8 〕 別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートは、成分 A および別のポリオール成分の遊離 OH 基に対してモル過剰加えられ、別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートの未 OH 反応部分が成分 B を表す〔 7 〕に記載のポリウレタンバインダー。

〔 9 〕 第 2 段階における OH : NCO 比は、0 . 1 : 1 から 1 : 1 未満、特に 0 . 2 : 1 ~ 0 . 6 : 1 である〔 5 〕～〔 8 〕のいずれかに記載のポリウレタンバインダー。

〔 10 〕 第 1 段階における OH : NCO 比は、1 : 1 未満、特に 0 . 5 : 1 ~ 0 . 7 : 1 である〔 5 〕～〔 9 〕のいずれかに記載のポリウレタンバインダー。

〔 11 〕 イソシアネート基を有するポリウレタンバインダーを製造する少なくとも 2 段階の方法であって、

（ a ） 第 1 段階で、少なくとも 2 官能性のイソシアネートおよび少なくとも 1 種のポリオール成分からポリウレタンプレポリマーを製造し、

（ b ） 第 2 段階で、別の少なくとも 2 官能性のイソシアネート、または別の少なくとも 2 官能性のイソシアネートおよび別のポリオール成分を、第 1 段階で得たポリウレタンプレポリマーと反応させる

ことからなり、第 1 段階の終了時に存在するイソシアネート基の少なくとも主要量は、第 2 段階で添加された少なくとも 2 官能性のイソシアネートのイソシアネート基よりも低い、イソシアネート反応性基、特に OH 基に対する反応性を有し、第 2 段階における OH : NCO 比は約 0 . 2 ~ 0 . 6 : 1 である方法。

〔 12 〕 第 1 段階における OH : NCO 比は、1 : 1 未満、特に 0 . 4 : 1 ~ 0 . 7 : 1

10

20

30

40

50

である〔11〕に記載の方法。

〔13〕第1段階での少なくとも2官能性のイソシアネートとして、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI<sub>H12</sub>）またはトルエンジイソシアネート（TDI）を用いる〔11〕または〔12〕に記載の方法。

〔14〕第2段階における別の少なくとも2官能性のイソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート（MD）を用いる〔11〕～〔13〕のいずれかに記載の方法。

〔15〕3つの成分C、DおよびEを混合することにより、易揮発性イソシアネート官能性モノマーを低い含有量で含むイソシアネート基を有する低粘度ポリウレタンバインダーの製造方法であって、

（c）成分Cとして、ポリオール成分を少なくとも2官能性のイソシアネートと反応させることにより得られるイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを使用し、

（d）成分Dとして、イソシアネート基が成分Cのイソシアネート基よりも高いイソシアネート反応性基に対する反応性を有する別の少なくとも2官能性のイソシアネートにポリオール成分を反応させることにより得られる別のイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを用い、

（g）成分Eとして、分子量が成分CおよびDのそれよりも小さく、イソシアネート基が成分Cのイソシアネート基よりも高いイソシアネート反応性基に対する反応性を有する、別の少なくとも2官能性のイソシアネートを用い、

成分Eの量は、成分C、DおよびEの混合完了時および存在するならそれらの反応終了後に、成分Eの少なくとも5重量%、特に少なくとも10重量%が、ポリウレタンバインダー中に存在するよう量である

ことを特徴とする方法。

〔16〕ポリウレタンバインダーは、（ブルックフィールドRT DVII（Thermoseil）により、スピンドル27、20rpm、50で測定して）5000mPas未満の粘度を有する〔11〕～〔15〕のいずれかに記載の方法。

〔17〕少なくとも3官能性のイソシアネートを、第3段階で成分Hとして添加する〔11〕～〔16〕のいずれかに記載の方法。

〔18〕接着剤、特に1成分型および2成分型接着剤、コーティング、特にラッカー、エマルジョン塗料、流延用樹脂並びに成形体としての、被覆のため、物品の結合、特にフィルム

の結合のための、および積層フィルムの製造のための、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のポリウレタンバインダーまたは〔11〕～〔17〕のいずれかに記載の製造方法により製造されたポリウレタンバインダーの使用。

〔19〕2つの成分FおよびGを含んでなる接着剤であって、

（i）成分Fとして、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のポリウレタンバインダーまたは〔11〕～〔17〕のいずれかに記載の製造方法により製造されたポリウレタンバインダーが用いられ、

（ii）成分Gとして、成分Fのイソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも2つ有し、分子量が2500までである化合物、またはそのような化合物2種またはそれ以上が用いられる

接着剤。

〔20〕成分Gとして、少なくとも2つのOH基を含むポリオールを用いる〔19〕に記載の接着剤。

〔21〕成分Gは、成分Fのイソシアネート基と反応性の官能基に対する成分Fのイソシアネート基の比が5：1～1：1、特に2：1～1：1であるような量で使用される〔19〕または〔20〕に記載の接着剤。

〔22〕500～8000cps（ブルックフィールドRVTDII、スピンドル27、40）の粘度を有する〔19〕～〔21〕のいずれかに記載の接着剤。

以下の実施例により、本発明を具体的に示すが、実施例は本発明を限定するものではない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 1 】

実施例 1 ~ 9 は、以下の方法により実施した。

まず、第 1 段階のポリオール成分を導入し、均一に混合した。次いで、イソシアネートを加え、反応混合物の温度を 50 に高めた。その後、イソシアネート基と OH 基との間の発熱反応により温度はかなり上昇した。90 に達した後、冷却してその温度に保った。第 2 段階の成分を第 1 段階の生成物に添加し、混合物を 85 の温度に調節し、その後更に 1 時間攪拌した。

実施例 9 では、第 1 段階および第 2 段階を別個に行い、得られた生成物を後で混合した。

## 【 0 0 9 2 】

実施例 10、11 および 12 は、第 1 イソシアネート成分としてイソホロンジイソシアネート (IPDI) を用いて実施した。

結果を以下の表に示す。

## 【 0 0 9 3 】

## 【表 1】

実施例番号		1	2	3	4	5	6
	OHV	当量重量					
第 1 段階							
TDI		19.0	18.1	17.1	19.6	22.0	17.1
PPG		10	17	12	5	3	12
PPG		8	4	8	10	8	8
DPG		4	2	3	6	8	3
PE		0	0	0	0	0	0
OH:NCO比		0.555	0.556	0.588	0.588	0.588	0.588
NCO当量		0.218	0.208	0.196	0.2250	0.253	0.196
OH当量		0.121	0.115	0.116	0.1323	0.149	0.116
NCO:OH比		1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7
最終NCO含有量		9.9	9.4	8.5	9.6	10.7	8.5
第 1 段階量		41.0	41.1	40.1	40.6	41.0	40.1
第 2 段階							
MDI		38.8	38.3	39.7	38.6	37.1	38.2
PPG		10	10	10	10	10	10
PPG		10	10	10	10	10	15
DPG		0	0	0	0	0	0
PE		10	10	10	10	10	10
第 2 段階OH:NCO比		0.29	0.294	0.284	0.292	0.303	0.2535
第 2 段階NCO当量		0.31	0.306	0.318	0.31	0.297	0.3053
第 2 段階OH当量		0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.0774
第 2 段階添加NCO:OH比		3.44	3.40	3.53	3.43	3.29	3.94
添加NCO:OH比、合計		2.50	2.50	2.50	2.40	2.30	2.60
合計量		109.8	109.3	109.8	109.2	108.1	108.2
最終NCO		12.1	11.8	11.8	12.0	12.1	12.0
粘度 (40℃)		9000	9300	5800	9370	14500	4190
粘度 (50℃)		3300	3530	2220	3320	4660	1770
%NCO(1d)		11.80%			12%	12.1%	12.2%
MDI		17.00%		16.0%	/	17.1%	16.6%
TDI		0.10%	0.10%	/	0.08%	0.09%	0.1%

## 【 0 0 9 4 】

【表 2】

実施例番号			7	8	9/1	9/2	9/3
					第1段階 別バッチ	第2段階 別バッチ	別バッチ の混合
	OHV	当量重量					
第1段階							
TDI			21.7	21.7	17.1		
PPG			13.5	13.5	12		
PPG			25.5	25.5	8		
DPG			0	0	3		
PE			26.645	26.645	0		
OH:NCO比			0.714	0.714	0.588		
NCO当量			0.249	0.249	0.196		
OH当量			0.178	0.178	0.116		
NCO:OH比			1.4	1.4	1.77		
最終NCO含有量			3.4	3.4	8.5		
第1段階量			87.3	87.3	40.1		
第2段階							
MDI			12.2	33.9		38.3	
PPG			0	0		5	
PPG			0	0		15	
DPG			0.575	0.575		0	
PE			0	0		10	
第2段階OH:NCO比			0.088	0.032			
第2段階NCO当量			0.098	0.271		0.3058	
第2段階OH当量			0.009	0.009		0.0774	
第2段階添加NCO:OH比				31.67		3.95	
添加NCO:OH比、合計				2.79		3.95	
合計量			100.1	121.8		68.2	
最終NCO			6.7	11.5		14.1	
粘度(40℃)		粘度	20000	3470	103000	1330	4600
粘度(50℃)		粘度	7200	1420	/	/	1770
%NCO(1d)			7.10%	11.10%	9.00%	14.10%	12.40%
MDI			/	/	/	28.00%	18%
TDI			/	/	0.80%	/	0.30%

10

20

30

【0095】

【表 3】

実施例番号			10	11	12
	OHV	当量重量			
第1段階					
IPDI			21.1	19.3	17.1
PPG400	256	219	10.3	10.64	10.64
PPG1000	113	497	19.5	7.09	7.09
DPG	836	67	0	2.66	2.66
PE218	137	410	20.4	0	0
PE231	110	510	0	0	0
Stanclere TL			0.01	0.075	0.075
NCO当量			0.1905	0.1741	0.1537
OH当量			0.1360	0.1024	0.1024
添加比X:1			1.4	1.7	1.5
最終NCO			3.2	7.6	5.7
第1段階量			71.3	39.7	37.4
第2段階					
MDI			28.1	54.6	77.1
PPG400			0	14.4	20.304
PPG1000			0	15.2	21.432
DPG			0.45	0	0
PE218			0	14.9	21.009
第2段階NCO当量			0.2249	0.4371	0.6164
第2段階OH当量			0.0067	0.1327	0.1871
第2段階NCO:OH添加比			33.56	3.29	3.30
添加NCO:OH比、合計			2.91	2.60	2.66
合計量			99.9	138.9	177.2
最終NCO			11.5	11.4	11.4
粘度(40℃)			6000	4910	5600
粘度(50℃)			2800	1960	2120
%NCO(24h)			11.55%	12.20%	12.10%
MDI(ハッチ)			22.70%	20.00%	20.00%
IPDI(ハッチ)			<1%	<1%	<1%

10

20

30

【0096】

【表4】

実施例番号			13
	OHV	当量重量	
第1段階			
TDI			15.7
PPG400	265	212	9.9
PPG1000	111	506	6.6
PPG2000	55	1020	8.58
DPG	835	67	2.502
NCO当量			0.1803
OH当量			0.1054
添加比X : 1			1.71
最終NCO			7.3
第1段階量			43.3
第2段階			
MDI			31.9
PPG400			4.104
PPG1000			12.402
PE218			8.208
第2段階NCO当量			0.2552
第2段階OH当量			0.0647
第2段階NCO : OH添加比			3.95
添加NCO : OH比、合計			2.56
第1及び第2段階合計量			99.9
最終NCO			11.2
第3段階			
Desmodur 3300			20
第3段階NCO当量			0.1026
量、合計			119.9
最終NCO			12.9
粘度40℃			4200 mPas
色			透明、黄色味

10

20

30

【0097】

【表5】

実施例6によるポリウレタンバインダーについての積層試験の評価

積層構造	適用量 (g/m <sup>2</sup> )	ウェブ速度 (m/分)	VH未印刷 (N/15mm)	SNH n / 15 mm
OPA/ PE <sub>KO88</sub>	1.9	100	11.6 PE伸び	52.1 内部積層破壊
OPA/ PE <sub>KO88</sub>	1.5	100	11.7 PE伸び	55.1 封止継ぎ目での積層破壊
OPA/ PE <sub>KO88</sub>	1.1	100	11.1 PE伸び	55.4 封止継ぎ目での積層破壊

10

## 【0098】

## 移行試験

移行物含有量を以下のようにして測定した (Deutsche Lebensmittel Rundschau, 87, (1991), 280-281):

本発明の接着剤を用いて作った融解性積層フィルムバッグに、3%酢酸を満たし、70  
で2時間保持した。次いで、バッグの内容物をジアゾ化し、N-(1-ナフチル)-エチレ  
ンジアミンによりアゾカップリングし、C<sub>18</sub>カラム中で濃縮した。アゾ染料の濃度を光学  
的に測定した。結果を以下の表6に示す。

20

## 【0099】

## 【表6】

## 移行試験の結果

移行物 (日後)	積層体
01.07.97 (4日後)	9.7 μg AHCL / 100 ml
9.7 μg AHCL / 100 ml	3.8 μg AHCL / 100 ml
07.07.97 (10日後)	
11.07.97 (14日後)	0.93 μg AHCL / 100 ml
21.07.97 (24日後)	<0.2 μg AHCL / 100 ml

30

---

フロントページの続き

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葆

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(72)発明者 アヒム・ヒューベナー

ドイツ連邦共和国デー - 2 1 2 2 0 ゼーヴェタル、アルター・ポストヴェーク 8 7 番

(72)発明者 ギュンター・ヘンケ

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 4 7 0 ノイス、エスペンシュトラッセ 3 4 番

(72)発明者 アンドレアス・パウアー

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 4 7 7 デュッセルドルフ、ノルトシュトラッセ 5 0 番

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭 5 9 - 1 6 4 3 1 9 ( J P , A )

特開昭 6 0 - 1 6 1 4 1 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 18/00-18/87

WPI

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)