

(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2016-503440

(P2016-503440A)

(43) 公表日 平成28年2月4日(2016.2.4)

(51) Int.Cl.

C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

F 1

C09J 175/04
C08G 18/44
C09J 175/06

テーマコード(参考)

4 J 0 3 4
Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-540098 (P2015-540098)
(86) (22) 出願日 平成25年10月23日 (2013.10.23)
(85) 翻訳文提出日 平成27年5月29日 (2015.5.29)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2013/072168
(87) 國際公開番号 WO2014/067833
(87) 國際公開日 平成26年5月8日 (2014.5.8)
(31) 優先権主張番号 61/721,518
(32) 優先日 平成24年11月2日 (2012.11.2)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 12191045.9
(32) 優先日 平成24年11月2日 (2012.11.2)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
n, G e r m a n y
(74) 代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
ンハルト
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性ポリウレタン分散液の、成形体を貼り合わせるための使用

(57) 【要約】

水性ポリウレタン分散液の、成形体を貼り合わせるための使用であって、ここで、前記ポリウレタンは、少なくとも1種の非晶質ポリエステルポリオールに由来する構成単位、および少なくとも1種のポリカーボネートに由来する構成単位を有する、前記使用が記載されている。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水性ポリウレタン分散液の、成形体を貼り合わせるための使用であつて、ここで、前記ポリウレタンが、少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルポリオールに由来する構成単位、および少なくとも 1 種のポリカーボネートに由来する構成単位を有する、前記使用。

【請求項 2】

前記非晶質ポリエステルポリオールが、-30 ~ +60 の温度範囲に融点を有していないことを特徴とする、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

前記ポリウレタンが、実質的に、10

a) 分子量 500 超 ~ 4000 g / mol を有する少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルジオール、

b) 分子量 500 超 ~ 4000 g / mol を有する少なくとも 1 種のポリカーボネート、

c) 少なくとも 1 種の有機ジイソシアネート、または算術平均 NCO 官能価 1.9 ~ 2.3 を有する有機イソシアネート化合物からの混合物、

d) 任意に、平均分子量 62 ~ 500 g / mol の少なくとも 1 種の二価アルコール、および

e) 任意に、さらに少なくとも 1 種のイオン性基または少なくとも 1 種のイオン性基に変換可能な基を含む一価ないし三価のアルコールと、さらに少なくとも 1 種のイオン性基または少なくとも 1 種のイオン性基に変換可能な基を含むジアミノ化合物とからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物、20

f) 任意に、アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー (a) ~ (e) とは異なるさらなる多価化合物、および

g) 任意に、アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー (a) ~ (f) とは異なる一価化合物から形成されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の使用。20

【請求項 4】

前記ポリウレタンが、少なくとも 10 質量 % が少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルポリオールから、および少なくとも 10 質量 % が少なくとも 1 種のポリカーボネートから形成されていることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の使用。30

【請求項 5】

前記ポリカーボネートが、2 ~ 10 個、好ましくは 4 ~ 8 個の C 原子を有する少なくとも 1 種のアルカンジオールをベースとするヒドロキシ末端ポリカーボネート、特に、1,6-ヘキサンジオールであることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 6】

前記非晶質ポリエステルポリオールが、好ましくは 0.5 : 1 ~ 2 : 1 の比の、3 ~ 10 個、好ましくは 4 ~ 8 個の C 原子を有する少なくとも 1 種の脂肪族ジカルボン酸および少なくとも 1 種の芳香族ジカルボン酸と、2 ~ 10 個、好ましくは 4 ~ 8 個の C 原子を有する少なくとも 1 種のアルカンジオールとからなる混合物から形成されていることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の使用。40

【請求項 7】

前記非晶質ポリエステルポリオールが、好ましくは 0.5 : 1 ~ 2 : 1 の比のアジピン酸 / イソフタル酸と、4 ~ 8 個の C 原子を有する少なくとも 1 種のアルカンジオール、好ましくは 1,6-ヘキサンジオールとから形成されていることを特徴とする、請求項 6 に記載の使用。

【請求項 8】

前記ポリウレタンの 2 ~ 10 質量 % が、平均分子量 62 ~ 500 g / mol の少なくとも 1 種の二価アルコールから形成されていることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのい50

ずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 9】

前記ポリウレタンが、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物から選択される有機ジイソシアネートから形成されていることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 10】

すべての NCO 基の合計とすべての NCO 反応性 OH 基の合計の商が、0.7 ~ 1.5 であることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 11】

ポリエステルポリオール対ポリカーボネートのモル比が、1 : 10 ~ 10 : 1 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 12】

前記ポリウレタンが、実質的に、

a) 分子量 500 超 ~ 4000 g/mol を有する少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルジオール 10 ~ 80 質量 %、

b) 分子量 500 超 ~ 4000 g/mol を有する少なくとも 1 種のポリカーボネート 10 ~ 80 質量 %、

c) 少なくとも 1 種の有機ジイソシアネート、または算術平均 NCO 官能価 1.9 ~ 2.3 を有する有機イソシアネート化合物の混合物 5 ~ 30 質量 %、

d) 平均分子量 62 ~ 500 g/mol の少なくとも 1 種の二価アルコール 2 ~ 10 質量 %、および

e) さらに少なくとも 1 種のイオン性基または少なくとも 1 種のイオン性基に変換可能な基を含む一価ないし三価のアルコールと、さらに少なくとも 1 種のイオン性基または少なくとも 1 種のイオン性基に変換可能な基を含むジアミノ化合物とからなる群から選択される、少なくとも 1 種の化合物 0 ~ 10 質量 %、

f) アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー (a) ~ (e) とは異なるさらなる多価化合物 0 ~ 5 質量 %、および

g) アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー (a) ~ (f) とは異なる一価化合物 0 ~ 5 質量 % から形成されていることを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 13】

前記ポリウレタン分散液が、二成分接着剤組成物として少なくとも 1 種のポリイソシアネート化合物と一緒に使用されることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 14】

前記ポリウレタン分散液が、少なくとも 1 種のさらなるポリマー分散液と混合され、ここで、該さらなるポリマー分散液が、ポリアクリレート分散液、ポリ酢酸ビニル分散液、ポリエチレン酢酸ビニル分散液およびそれらの混合物からなる群から選択されており、ここで、ポリウレタン分散液 : 混合物分散液の質量比が、それぞれ固体含有量に対して好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 2 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 15】

貼り合わされた成形体の製造方法であって、

a) 成形体を提供し、

b) シートを提供し、

c) 請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン分散液を提供し、および

10

20

30

40

50

d) 該水性ポリウレタン分散液を、前記シートおよび／または前記成形体に塗布して、該シートを該成形体に貼り合わせることを特徴とする前記方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の方法により得られる、シートが貼り合わされた成形体。

【請求項 1 7】

前記シート材料が、可塑剤を含んでいてもよいポリ塩化ビニル、および熱可塑性ポリオレフィン（T P O）およびそれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 6 に記載の、シートが貼り合わされた成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、水性ポリウレタン分散液の、成形体を貼り合わせるための使用に関しており、ここで、ポリウレタンは、非晶質ポリエステルポリオールから、ならびにポリカーボネートポリオールから形成されている。本発明は、貼り合わされた成形体の製造方法、ならびに前記方法により製造された成形体にも関する。

【0 0 0 2】

成形部材にシートを接着もしくは貼り合わせることによる被覆は、家具製造でも、自動車内部においても使用される。ここで、多くの場合、いわゆる熱活性化法により実施される。使用される接着剤系は、優れた熱活性化性を有していなければならない、つまり、室温では粘着性でない、またはわずかにのみ粘着性である系の加熱で、充分な粘着性が形成される。このような系の場合、一方では、室温を極端に上回らない、低い活性化温度が望ましい。他方、貼り合わされた成形部材の可能な限り高い耐熱性が求められる、つまり、貼り合わされたシートが、後々に比較的高温にて、前記成形部材から可能な限り剥離しないことを意味する。

【0 0 0 3】

接着剤系として、求められる要求を満たすならば、特に水性ポリウレタン分散液が使用されてよい。先行技術には、例えば、W O 0 9 / 5 5 6 9 6、W O 0 9 / 5 5 6 9 7 およびE P 2 0 9 0 6 0 3 に記載の水性ポリウレタン分散液が含まれる。ポリウレタンは、一般に、ポリエステルジオール、ポリイソシアネートおよびアミン系鎖延長剤から形成される。

【0 0 0 4】

水性ポリウレタン分散液の別の適用技術は、接触接着である。熱活性化法による工業的な貼り合わせでは、2つの互いに接着された基材の片側のみが接着剤で被覆されており、接着が、高められた温度および圧力を同時に適用しながら行われる一方、接触接着では、接着される基材の両側が自粘着性（a u t o a d h a e s i v）の接着剤で被覆されており、接着は、温度上昇なしに、室温にて圧力の適用下に行われる。前記熱活性化法による工業的な貼り合わせでは、一般に、接触接着の場合よりも強い接着強度が達成される。しかし、2つの基材のうちの1つが、温度に敏感な場合（例えば、革の貼り合わせ）、比較的不適切な接着強度が伴うとはいえ、接触接着法が用いられねばならない。したがって、熱活性化可能な接着剤の高い接着強度を有する系が望ましいが、しかし、ここで、熱に敏感な基材も接着できるようにするために、活性化温度は可能な限り低い（例えば、60未満）。しかし、活性化温度が低いにもかかわらず、前記接着剤は、接着後に、可能な限り高い耐熱性を有するのが望ましい、つまり、接着物が、比較的高温で再び剥離しないことを意味する。

【0 0 0 5】

さらに、これまで前記熱活性化法による成形体の貼り合わせで使用された熱活性化可能な性ポリウレタンは、一般的に、接触接着法でも使用できるようにするために、室温では不充分な接着性を有している。そのために、貼り合わせに重要なパラメーターである活性化温度および耐熱性の他に、優れた接触接着性もしくは接触接着後の高いせん断値（S c

10

20

30

40

50

herwerte)も求められる。

【0006】

前記課題は、有機溶媒が可能な限り含まれていない水性接着剤であって、貼り合わせ接着剤として、貼り合わされた成形体を製造するために熱活性化法で使用可能であり、可能な限り低い活性化温度を有しており、貼り合わされた成形部材の可能な限り優れた耐熱性をもたらし、およびさらに、改善された接触接着性をさらに有している前記水性接着剤を開発することにあり、その結果、前記接着剤は、熱活性化法での使用に必要な特性が不適当に損なわれることなく、接触接着法で使用が可能である。

【0007】

前記課題は、下記のポリウレタン分散液（以下、略して接着剤とも表される）の使用により解決できることが判明した。本発明の対象は、水性ポリウレタン分散液の、成形体を貼り合わせるための使用であり、ここで、このポリウレタンは、少なくとも1種の非晶質ポリエステルポリオールに由来する構成単位と、少なくとも1種のポリカーボネートに由来する構成単位とを有する。

10

【0008】

本発明の対象は、貼り合わされた成形体の製造方法でもあり、ここで、

a) 成形体を提供し、

b) シートを提供し、

c) 以下に詳細に記載される水性ポリウレタン分散液を提供し、および

d) 前記水性ポリウレタン分散液を、前記シートおよび／または前記成形体に塗布して、該シートを該成形体に貼り合わせ、ここで、この貼り合わせは、好ましくは、熱活性化下に行われる。

20

【0009】

本発明の対象は、本発明による方法により製造される、シートが貼り合わされた成形体でもあり、ここで、前記シート材料は、可塑剤を含んでいてもよいポリ塩化ビニル、および熱可塑性ポリオレフィン（TPO）およびそれらを組み合わせたものからなる群から選択されるのが好ましい。

【0010】

本発明により使用される接着剤は、実質的に、ポリマー結合剤として、少なくとも1種の水に分散されたポリウレタン、および任意に、添加剤、例えば、充填剤、増粘剤、消泡剤などからなる。前記ポリマー結合剤は、水に分散したものとして存在するか、または水と、好ましくは150未満（1bar）の沸点を有する水溶性有機溶媒とからの混合物として存在するのも好ましい。水が、唯一の溶媒であるのが特に好ましい。前記接着剤の組成に対する質量表示では、水またはその他の溶媒は、計算に含まれていない。

30

【0011】

固体であって、その構成要素が結晶格子内に配置されていない前記固体は非晶質である、つまり、結晶性ではない。非晶質ポリエステルポリオールは、本発明によれば、特に、-30～+60の温度で結晶性ではない、つまり、融点を有していないポリエステルポリオールである。

40

【0012】

前記ポリウレタンは、1種以上の非晶質のポリエステルジオールに由来する構成単位を、このポリウレタンに対して10質量%超、または25質量%超、特に好ましくは少なくとも30質量%の量で含んでいるのが好ましい。

【0013】

前記ポリウレタンは、1種以上のポリカーボネートに由来する構成単位を、このポリウレタンに対して10質量%超、または25質量%超、特に好ましくは少なくとも30質量%の量で含んでいるのが好ましい。

【0014】

非晶質のポリエステルポリオール（a）対ポリカーボネート（b）のモル比は、1：10～10：1、または1：5～5：1、特に1：2～2：1の範囲にあるのが好ましい。

50

【0015】

- 総じて、前記ポリウレタンは、実質的に以下から形成されているのが好ましい：
- 分子量500超～4000g/molを有する少なくとも1種の非晶質ポリエステルジオール、
 - 分子量500超～4000g/molを有する少なくとも1種のポリカーボネート、
 - 少なくとも1種の有機ジイソシアネート、または算術平均NCO官能価1.9～2.3を有する有機イソシアネート化合物、好ましくはイソホロンジイソシアネートまたはヘキサメチレンジイソシアネートまたはそれらの混合物からの混合物、
 - 任意に、平均分子量62～500g/molの少なくとも1種の二価アルコール、および
 - 任意に、さらに少なくとも1種のイオン性基または少なくとも1種のイオン性基に変換可能な基を含む一価ないし三価のアルコールと、さらに少なくとも1種のイオン性基または少なくとも1種のイオン性基に変換可能な基を含む、好ましくは、ジアミノカルボン酸、ジアミノスルホン酸およびそれぞれのカルボン酸塩およびスルホン酸塩から選択されるジアミノ化合物とからなる群から選択される少なくとも1種の化合物、
 - 任意に、アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー(а)～(е)とは異なるさらなる多価化合物、および
 - 任意に、アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー(а)～(f)とは異なる一価化合物。

10

20

30

40

【0016】

イオン性基に変換可能な基は、例えば、酸性基、特にカルボン酸基またはスルホン酸基である。

【0017】

- 総じて、前記ポリウレタンは、以下から形成されているのが好ましい：
- 分子量500超～4000g/molを有する少なくとも1種の非晶質ポリエステルジオール10～80質量%、
 - 分子量500超～4000g/molを有する少なくとも1種のポリカーボネート10～80質量%、
 - 少なくとも1種の有機ジイソシアネート、または算術平均NCO官能価1.9～2.3を有する有機イソシアネート化合物の混合物5～30質量%、
 - 平均分子量62～500g/molの少なくとも1種の二価アルコール2～10質量%、および
 - さらに少なくとも1種のイオン性基または少なくとも1種のイオン性基に変換可能な基を含む一価ないし三価のアルコールと、さらに少なくとも1種のイオン性基または少なくとも1種のイオン性基に変換可能な基を含むジアミノ化合物とからなる群から選択される、少なくとも1種の化合物0～10、例えば、2～10質量%、
 - アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー(а)～(е)とは異なるさらなる多価化合物0～5質量%、および
 - アルコール性ヒドロキシ基、第一級または第二級アミノ基またはイソシアネート基である反応性基を有する、モノマー(а)～(f)とは異なる一価化合物0～5質量%。

【0018】

前記ポリカーボネート(b)は、遊離ヒドロキシ基を有する化合物、つまり、ポリオール、特にジオールである。塗膜形成および弾性が優れていることを考慮して、ジオール(a)および(b)として、特に、分子量500超～4000、好ましくは約1000～3000g/molを有する高分子ジオールが考慮される。ここで、分子量は、数平均分子量Mnである。Mnは、末端基(OH値)の数の測定により明らかになる。

【0019】

成分(a)として、二価アルコールと二価カルボン酸との反応により得られる、非晶質

50

ポリエステルジオールが使用されるのが好ましい。前記遊離ポリカルボン酸の代わりに、低級アルコールの相応のポリカルボン酸無水物または相応のポリカルボン酸エステル、またはその混合物が、ポリエステルポリオールの製造に使用されてもよい。

【0020】

前記非晶質ポリエステルジオールa)の製造のためには、少なくとも1種のポリカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、特にイソフタル酸が好ましい。好ましい実施態様では、非晶質ポリエステルジオールa)の製造のためには、3~10個、好ましくは4~8個のC原子を有する少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸と、少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸とからなるカルボン酸の混合物が使用される。混合(モル)比は、好ましくは、0.5:1~2:1である。好ましいジカルボン酸混合物は、アジピン酸/イソフタル酸であり、特に0.5:1~2:1の比のアジピン酸/イソフタル酸である。

10

【0021】

前記ポリエステルジオールa)およびb)の製造のために、多価アルコールとして、例えば、エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、ブテン-1,4-ジオール、ブチン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ネオペンチルグリコール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、例えば、1,4-ビス(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、メチルペンタンジオール、さらなるジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、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が考慮される。一般式HO-(CH₂)_x-OH(式中、xは、1~20の数、好ましくは、2~20の偶数である)のアルコールが好ましい。その例は、エチレングリコール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタン-1,8-ジオールおよびドデカン-1,12-ジオールである。さらに、ネオペンチルグリコールが好ましい。前記非晶質ポリエステルジオールa)の製造のために、2~10個、好ましくは4~8個のC原子を有する少なくとも1種のアルカンジオールが使用されるのが好ましい。

20

【0022】

好ましくは0.5:1~2:1の比の、3~10個、好ましくは4~8個のC原子を有する少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸、および少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と、2~10個、好ましくは4~8個のC原子を有する少なくとも1種のアルカンジオールとから製造される非晶質ポリエステルジオールが好ましい。特に0.5:1~2:1の(モル)比のアジピン酸/イソフタル酸のジカルボン酸混合物と、1,6-ヘキサンジオールとから製造される非晶質ポリエステルジオールが特に好ましい。好適な市販製品は、例えば、Lupraphen(登録商標)VP9206である。

30

【0023】

前記ポリカーボネート(b)は、例えば、ホスゲンと、ポリエステルポリオールのための構成成分と呼ばれる、過剰の低分子アルコールとの反応により得ることができる、マクロジオール、特に、ポリカーボネートジオールであるのが好ましい。例えば、アルカン鎖中に好ましくは2~10個、特に4~8個のC原子を有するアルカンジオールポリカーボネート、例えば、エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、ブテン-1,4-ジオール、ブチン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ネオペンチルグリコール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、例えば、1,4-ビス(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、メチルペンタンジオール、さらにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、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が好適である。一般式HO-(CH₂)_x-OH(式中、xは、1~20の数、好ましくは2~20の偶数である)のアルコールが好ましい。その例は、エチレングリコール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタン-

40

50

1, 8 - ジオールおよびドデカン - 1, 12 - ジオールである。さらに好ましいのは、ネオペンチルグリコールである。前記ポリカーボネート(b)の製造のために、2~10個、好ましくは4~8個のC原子を有する少なくとも1種のアルカンジオールが使用されるのが好ましく、このポリカーボネートは、ヒドロキシ末端ポリカーボネートであるのが好ましい。

【0024】

任意のさらなる成分f)として、ラクトンをベースとするポリエステルジオールが使用されてもよく、ここで、ラクトンのホモ重合体または混合重合体、好ましくは、好適な二官能性開始剤分子への、末端ヒドロキシ基を有するラクトンの付加生成物である。ラクトンとして、一般式HO-(CH₂)_z-COOH(式中、zは、1~20の数であり、メチレン単位のH原子は、C₁~C₄アルキル基で置換されていてもよい)の化合物に由来するラクトンが考慮されるのが好ましい。例は、-カプロラクトン、-プロピオラクトン、-ブチロラクトンおよび/またはメチル-カプロラクトンならびにそれらの混合物である。好適な開始剤成分は、例えば、前述のポリエステルポリオールのための構成成分として挙げられた低分子二価アルコールである。前記-カプロラクトンの相応の重合体が、特に好ましい。低級ポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールが、ラクトン重合体の製造のための開始剤として使用されてもよい。ラクトンの重合体の代わりに、相応の、ラクトンに相応するヒドロキカルボン酸の化学当量の重縮合体が使用されてもよい。

10

【0025】

任意のさらなる成分f)として、ポリエーテルジオールが併用されてもよい。ポリエーテルジオールは、特に、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、テトラヒドロフラン、スチレンオキシドまたはエピクロロヒドリンのそれ自身との重合により、例えば、BF₃の存在下に得られるか、またはこれらの化合物を、場合により混合物として、また順次、反応性の水素原子を有する開始剤成分、例えば、アルコールまたはアミン、例えば、水、エチレングリコール、プロパン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンまたはアニリンを付加することにより得られる。ポリエーテルジオールは、例えば、240~5000、特に500~4500g/molの数平均分子量のポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフランである。前記ポリウレタンのための構成成分として特に好ましいポリエーテルジオールは、ポリテトラヒドロフランである。

20

30

【0026】

任意のさらなる成分f)として、ポリヒドロキシオレフィンが併用されてもよく、2個の末端ヒドロキシ基を有するポリヒドロキシオレフィン、例えば、-ジヒドロキシポリブタジエン、-ジヒドロキシポリメタクリルエステル、または-ジヒドロキシポリアクリルエステルが好ましい。さらなる好適なポリオールは、ポリアセタール、ポリシロキサンおよびアルキド樹脂である。

【0027】

有機ジイソシアネートc)として、脂肪族ジイソシアネートも芳香族ジイソシアネートも考慮される。特に、一般式X(NCO)₂(式中、Xは、4~15個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、6~15個の炭素原子を有する脂環式または芳香族炭化水素基、または7~15個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基を表す)のジイソシアネートが挙げられる。このようなジイソシアネートの例は、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1-イソシアナト-3, 5, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、2, 2-ビス(4-イソシアナトシクロヘキシリ)プロパン、トリメチルヘキサンジイソシアネート、1, 4-ジイソシアナトベンゼン、2, 4-ジイソシアナトルエン、2, 6-ジイソシアナトルエン、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、p-キシレ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(TMADI)、ビス(4-イソ

40

50

シアナトシクロヘキシリ)メタン(HMDI)の異性体、例えば、トランス / トランス異性体、シス / シス異性体、およびシス / トランス異性体、ならびにこれらの化合物からなる混合物である。このようなジイソシアネートは、市販されている。前記イソシアネートの混合物として、特に、ジイソシアナトトルエンおよびジイソシアナトジフェニルメタンのそれぞれの構造異性体の混合物が重要であり、特に、2,4-ジイソシアナトトルエン80モル%と、2,6-ジイソシアナトトルエン20モル%とからの混合物が好適である。さらに、芳香族イソシアネート、例えば、2,4-ジイソシアナトトルエン、および / または脂肪族または脂環式イソシアネートを有する2,6-ジイソシアナトトルエン、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはIPDIの混合物が特に有利であり、ここで、脂肪族イソシアネート対芳香族イソシアネートの好ましいモル混合比は、4:1~1:4である。前記ポリウレタンの構成のために、化合物として前述の化合物の他に、遊離イソシアネート基以外に、さらなるキャップされたイソシアネート基、例えば、ウレトジオノン基を有するイソシアネートが使用されてもよい。前記非晶質ポリウレタンが、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとからの混合物から選択される有機ジイソシアネートから形成されているのが特に好ましい。

10

【0028】

成分e)の化合物は、特にアニオン基、例えば、スルホネート基、カルボキシレート基またはリン酸基を含んでいる。イオン性基という概念には、イオン性基に変換される基が含まれる。相応して、中和によりイオン性基に変換可能なカルボン酸基、スルホン酸基またはリン酸基は、イオン性基とも理解される。化合物e)として、ジヒドロキシカルボン酸、ジアミノカルボン酸およびジアミノスルホン酸、およびそれらのカルボン酸塩およびスルホン酸塩が好ましい。

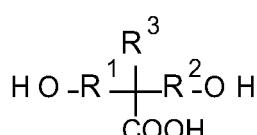
20

【0029】

多くの場合、アルコール性ヒドロキシ基を有する、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族のカルボン酸およびスルホン酸が、通常、考慮される。ジヒドロキシカルボン酸、特に、ジヒドロキシアルキルカルボン酸、特に、例えば、U.S.-A.3,412,054にも記載されている、3~10個のC原子を有するジヒドロキシアルキルカルボン酸が好ましい。特に、一般式

【化1】

30



の化合物であり、前記式中、R¹およびR²は、C₁~C₄アルカンジイル(単位)を表し、R³は、C₁~C₄アルキル(単位)を表しており、特に、ジメチロールプロピオン酸(DMPA)が好ましい。

【0030】

40

前記二官能性カルボン酸の他に、親水性基を有するさらなるモノマー、例えば、相応のジヒドロキシスルホン酸およびジヒドロキシホスホン酸、例えば、2,3-ジヒドロキシプロパンホスホン酸またはジアミノスルホン酸が使用されてよい。N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルスルホン酸および相応のスルホン酸塩が特に好ましい。

【0031】

50

潜在的イオン性基を有するモノマーが使用される場合、イオン形態への変換は、イソシアネート重付加の前、その間、しかし好ましくはその後に行われてよい、それというのは、前記イオン性モノマーは、反応混合物中で、多くの場合、溶解しにくいからである。カルボキシレート基もしくはスルホネート基は、その塩の形態で、対イオンとしてアルカリイオンまたはアンモニウムイオンと一緒に存在しているのが特に好ましい。潜在的アニオン基、例えば、カルボン酸基またはスルホン酸基の、イオン基への変換のためには、通常

の無機または有機の塩基、例えば、KOH、NaOH、アンモニアまたはアルキルアミン、例えば、トリアルキルアミンが使用されてよい。

【0032】

ポリウレタンの硬度および弾性率は、ジオールとして、さらに、分子量約62～500、好ましくは62～400または62～200g/molを有する二価アルコールd)が、好ましくはポリウレタンに対して2～10質量%の量で使用される場合に高めることができる。モノマー-d)として、特に、ポリエステルポリオールの製造の場合に挙げられた短鎖アルカンジオールの構成成分が使用され、ここで、2～12個のC原子および偶数のC原子を有する非分岐鎖のジオール、ならびにペンタン-1,5-ジオールおよびネオペンチルグリコールが好ましい。ジオールd)として、例えば、エチレンギリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、ブテン-1,4-ジオール、ブチン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ネオペンチルグリコール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、例えば、1,4-ビス(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、メチルペンタンジオール、さらにジェチレンギリコール、トリエチレンギリコール、テトラエチレンヌーリコール、ポリエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、ジブチレンギリコールおよびポリブチレンギリコールが考慮される。一般式HO-(CH₂)_x-OH(式中、xは、1～20の数、好ましくは、2～20の偶数である)のアルコールが好ましい。その例は、エチレンギリコール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、およびドデカン-1,12-ジオールである。ブタン-1,4-ジオールおよびネオペンチルグリコールが特に好ましい。
10

【0033】

前記ポリウレタンにおいて、ジオールa)およびb)の割合が、ジオールすべての総量に対して10～100モル%、または60～100モル%であり、ジオールd)の割合が、ジオールの総量に対して0～90モル%、または0～40モル%であるのが好ましい。

【0034】

モノマー(a)～(e)とは異なっており、および任意に前記ポリウレタンの成分でもあるモノマー(f)は、一般に、架橋または鎖延長に用いられる。一般に、2価超の非フェノール性アルコール、2種またはそれ以上の第一級および/または第二級アミノ基を有するアミン、ならびに1種以上のアルコール性ヒドロキシ基の他に1種またはそれ以上の第一級および/または第二級アミノ基を有する化合物である。ある程度の分岐度または架橋度の調整に用いることができる原子価が2価よりも高いアルコールは、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリンまたは糖である。さらに、ヒドロキシ基の他に、さらなるイソシアネートに対して反応性の基、例えば、1種またはそれ以上の第一級および/または第二級アミノ基を有するモノアルコール、例えば、モノエタノールアミンが考慮される。
30

【0035】

2種またはそれ以上の第一級および/または第二級アミノ基を有するポリアミンは、特に、鎖延長もしくは架橋が、水の存在下に行われる場合に使用される、それというのは、アミンが、一般に、アルコールまたは水よりも早くイソシアネートと反応するからである。これは、多くの場合、架橋されたポリウレタンまたは高分子のポリウレタンの水性分散液が所望される場合に必要である。このような場合、イソシアネート基を有するプレポリマーを製造し、これを即座に水に分散させて、続いて複数のイソシアネートに対して反応性のアミノ基を有する化合物を添加することによって鎖延長または架橋されることで行われる。そのためには適なアミンは、一般に、32～500g/mol、好ましくは60～300g/molの分子量範囲の、第一級および第二級アミノ基の群から選択される少なくとも2種のアミノ基を含む、多官能性アミンである。その例は、ジアミン、例えば、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノヘキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロ
40

ヘキサン(イソホロンジアミン、IPDA)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物またはトリアミン、例えば、ジエチレントリアミンまたは1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンである。

【0036】

前記アミンは、ロックされた形態、例えば、相応のケチミン(例えば、CA-A1129128参照)、ケタジン(例えば、US-A4269748参照)またはアミン塩(US-A4292226参照)の形態で使用されてもよい。例えばUS-A4192937で使用されるオキサゾリジンも、本発明によるポリウレタンの製造の場合、プレポリマーの鎖延長のために使用することができるキャップされたポリアミンである。このようなキャップされたポリアミンを使用する場合、これらは、一般に、プレポリマーと、水の非存在下に混合されて、この混合物は、続いて分散水(Dispersionswasser)または分散水の一部と混合されるため、加水分解により相応のポリアミンが遊離される。

10

【0037】

ジアミンおよびトリアミンの混合物が使用されるのが好ましく、イソホロンジアミン(IPDA)およびジエチレントリアミン(DETA)の混合物が特に好ましい。

【0038】

前記ポリウレタンは、成分f)として、少なくとも2個のイソシアネートに対して反応性のアミノ基を有する少なくとも1種のポリアミンを、イソシアネート反応性の多価化合物すべての総量に対して、好ましくは1~30、特に好ましくは4~25モル%含んでいる。同じ目的の場合、モノマー(f)として、2価より高いイソシアネートが使用されてもよい。市販の化合物は、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートまたはビウレットである。

20

【0039】

任意に併用されるモノマー(g)は、モノイソシアネート、モノアルコールおよびモノ第一級およびモノ第二級アミンである。一般に、その割合は、前記モノマーのモル総量に対して最大10モル%である。これらの単官能性化合物は、通常、さらなる官能基、例えば、オレフィン基またはカルボニル基を有しており、ポリウレタンの分散もしくは架橋またはさらなるポリマー類似反応を可能にする官能基をポリウレタンに導入するために用いられる。そのために、モノマー、例えば、イソプロペニル-,-ジメチルベンジルイソシアネート(TM1)およびアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、例えば、ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレートが考慮される。

30

【0040】

特に優れた特性プロファイルを有する接着剤は、特に、ジイソシアネート(c)として実質的に脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートまたは芳香脂肪族ジイソシアネートのみが使用される場合に得られる。前記モノマーの組合せは、優れている方法では、成分(e)として、ジアミノモノスルホン酸アルカリ塩で補われる；ここで、Na塩が最も好適である。

30

【0041】

ポリウレタン化学の分野では、一般に、ポリウレタンの分子量を、相互反応性のモノマーの割合、ならびに1分子当たりの反応性官能基の算術平均数の選択による調整方法が公知である。通常、前記成分(a)~(g)ならびにそのモル量それぞれは、すべてのNCO基の合計とすべてのNCO反応性OH基の合計の商、つまり、

40

A イソシアネート基のモル量、および

B ヒドロキシ基のモル量と、イソシアネートと付加反応で反応しうる官能基のモル量からの合計

によるA:Bの比は、0.5:1~2:1、好ましくは0.7:1~1.5:1、または0.8:1~1.3:1、特に好ましくは0.9:1~1.2:1であるように選択される。このA:Bの比が、できる限り1:1に近いのが殊に好ましい。

50

【0042】

前記使用されるモノマー(a)～(g)は、イソシアネートと付加反応で反応しうるイソシアネート基もしくは官能基を、平均して通常1.5～2.5、好ましくは1.9～2.1、特に好ましくは2.0有している。

【0043】

前記ポリウレタンを製造するための構成成分の重付加は、180まで、好ましくは150までの反応温度にて、標準圧下または自生圧下に行われるのが好ましい。ポリウレタン、もしくは水性ポリウレタン分散液の製造は、当業者に公知である。ポリウレタンは、水性分散液として存在しているのが好ましく、この形態で使用される。前記ポリマー分散液のpH値は、好ましくは5より大きく、特にpH値は、5.5～8.5に調整される。
10

。

【0044】

本発明により使用される接着剤は、酸基を含んでいるか、または相互にもしくは外部架橋剤と架橋反応をすることができる、さらなる反応性基を含んでいる。これらの反応性基は、接着剤100gあたり0.0001～0.5モル、特に好ましくは0.0005～0.5モルの量で存在しているのが好ましい。カルボキシル基は、鹼化反応によっても形成されるため、ポリウレタン中のカルボキシル基の初期含有量なしにも、架橋は開始できる。
。

【0045】

本発明の実施態様では、前記ポリウレタン分散液接着剤は、少なくとも1種の外部架橋剤を含んでいる。好適な架橋剤は、例えば、少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、例えば、ジイソシアネートから形成されるイソシアヌレート、少なくとも1個のカルボジイミド基を有する化合物、化学的にロックされたイソシアネート、カプセル化されたイソシアネート、カプセル化されたウレトジオン、ビウレットまたはアロファネートである。アジリジン、オキサゾリンおよびエポキシドも好適である。脂肪族ポリイソシアネート、特に水乳化可能なポリイソシアネート、例えば、Basonat(登録商標)LR9056が特に好ましい。前記外部架橋剤は、前記分散液の固体含有量に対して0.5～10質量%の量で使用されるのが好ましい。外部架橋剤は、架橋反応の前に、ポリウレタンに結合しているのではなく、ポリウレタン分散液中に溶解または分散している化合物である。しかし、ポリウレタンに結合している架橋剤(内部架橋剤)も考慮される。1つの実施態様では、前記ポリウレタン分散液は、二成分接着剤組成物として少なくとも1種のポリイソシアネート化合物と一緒に使用される。
20
30

【0046】

本発明によるポリウレタン分散液は、本発明によれば、貼り合わされた成形体を製造する場合、つまり、面積が大きく、柔軟性のあるシートを、基材である固体の(三次元的に成形された、形状安定性の、柔軟ではない)成形体に永続して接着することによって複合体を製造するために、水性接着剤調製物として使用される。前記柔軟性のあるシートは、特に、ポリマーシートおよび金属シートから選択されるものである。前記シートは、前記固体の成形体、例えば、金属、塗装された金属、木材、木材材料、繊維材料またはプラスチックからなる成形部材に接着される。前記成形部材は、家具または家具部材、つまり、家具の構成部材または自動車内装部材であってよい。
40

【0047】

したがって、本発明は、シートが貼り合わされた成形体の製造方法にも関しており、この方法では、上述の水性ポリウレタン分散液が提供される。ここで、前記水性ポリマー分散液は、それ自身または通常の助剤とコンパウンド化された後に水性接着剤調製物として使用されてよい。通常の助剤は、例えば、湿潤剤、増粘剤、保護コロイド剤、光保護安定剤、殺虫剤、消泡剤などである。本発明による接着剤調製物は、可塑化樹脂(粘着付与剤)または別の可塑化剤の添加を必要としない。本発明によるポリウレタン分散液は、本発明による適用の場合、別のポリマー分散液の種類、特にポリアクリレート分散液、ポリ酢酸ビニル分散液およびポリエチレン酢酸ビニル分散液と混合されてもよい。前記混合分散
50

液のうち、ポリエチレン酢酸ビニル分散液が好ましい。ポリウレタン分散液：混合物分散液の一般的な質量比は、（それぞれ固体含有量に対して）3：1～1：2の範囲にある。

【0048】

1つの実施態様では、本発明によるポリマー分散液は、一成分剤として適用される、つまり、さらなる架橋剤を含んでおらず、特にイソシアネート架橋剤を含んでいない。しかし、本発明によるポリマー分散液は、二成分の接着剤として使用されてもよく、ここで、架橋剤成分、例えば、水乳化可能なイソシアネートが添加される。前記基材の少なくとも1つは、前記接着剤が被覆された側で印刷されるか、または金属被覆されていてよい。

【0049】

本発明の対象は、貼り合わされた成形体の製造方法でもあって、

a) 成形体を提供し、

b) シートを提供し、

c) 請求項1から14までのいずれか1項に記載の水性ポリウレタン分散液を提供し、および

d) 該水性ポリウレタン分散液を、前記シートおよび／または前記成形体に塗布して、該シートを該成形体に貼り合わせる

ことを特徴とする前記方法である。

【0050】

前記貼り合わせは、圧力および／または温度上昇下に、特に、熱活性化により行われるのが好ましい。

【0051】

1つの実施態様では、前記貼り合わされた成形体は、シートが被覆された家具である。本発明により製造されたシートが被覆された家具は、複合体である。この複合体は、シートと接着剤層との間に、および／または基材と接着剤層との間に、接着を改善するためのさらなるプライマー層を有していてよい。前記接着されるシートおよび基材は、接着促進剤で前処理されていてよい。しかし、接着特性がすでに優れているため、本発明による接着剤は、プライマーの適用を必ずしも必要としない。

【0052】

本発明の対象は、自動車製造のためのシートが貼り合わされた成形部材の製造方法でもあって、ここで、

a) 上述の本発明による接着剤組成物、ポリマーシートおよび例えば自動車に取り付ける場合に企図される成形部材を提供し、

b) 前記接着剤組成物を、前記ポリマーシートおよび／または前記成形部材に塗布し、および

c) 続いて、前記ポリマーシートを、圧力および／または温度上昇下に、前記成形部材と貼り合わせる前記方法である。

【0053】

前記成形部材は、結合剤によって成形部材に結合されている合成または天然の繊維またはチップ(Spänenen)から形成される成形部材であってもよく；特にプラスチック、例えば、ABSからの成形部材も好適である。前記成形部材は、任意の形態を有していてよい。

【0054】

特に好ましいシートは、ポリマーシートである。ポリマーシートとは、0.05ミリメートル～5ミリメートル、好ましくは0.25～1mmの厚さの、特に柔軟性のある平らで、巻き上げができるプラスチックであると理解される。したがって、厚さが1mm未満の厳密な意味の「シート」の他に、例えば、一般的に、トンネル、屋根または水泳プール施設をシーリングするために、一般的に1～3mmの厚さ、特別な場合、さらに最大5mmまでの厚さで使用されるシーリングウェブ(Abdichtungsbahnen)であるとも理解される。このようなプラスチックシートは、通常、刷毛塗り、流し込み、押出、または特に好ましくは、つや出し(Kalandrieren)により製造さ

10

20

30

40

50

れて、一般的に、ロールとして市販されているか、または現場で製造される。前記シートは、一層または多層で形成されていてよい。前記ポリマーシートのプラスチックは、好ましくは熱可塑性プラスチック、例えば、ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、熱可塑性ポリオレフィン（T P O）、例えば、ポリエチレン、延伸ポリプロピレン（O P P）、無延伸ポリプロピレン（C P P）、ポリ塩化ビニル、特に軟質P V C、ポリ酢酸、エチレン／酢酸ビニル共重合体（E V A）、A S A（アクリロニトリル／スチレン／アクリル酸エステル共重合体）、P U R（ポリウレタン）、P A（ポリアミド）、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、またはそれらのプラスチック合金、ゼロファン、金属、例えば、アルミニウムで被覆（蒸着）されたポリマーシート（略して：金属被覆シート）または金属シート、例えば、アルミニウムの金属シートである。前記シートは、例えば、印刷インクが印刷されていてもよい。硬質P V Cおよび熱可塑性ポリエチレンテレフタレート（P E T）が特に好ましい。

10

【0055】

前記家具部材は、結合剤により結合されて成形部材にされている合成または天然の纖維またはチップから形成されている成形部材であってもよい。前記成形部材は、任意の形態を有していてよい。M D F板（中密度木質纖維板）が、特に好ましい。

20

【0056】

前記シートおよび基材の前記接着剤による被覆は、通常の塗布方法、例えば、噴霧塗布法、刷毛塗り法、ドクターブレード塗布法、ダイ塗布法、ロール塗布法または流し込み塗布法によって行われてよい。噴霧塗布が好ましい。

【0057】

塗布された接着剤の量は、接着剤を基準として、好ましくは0.5～100g/m²、特に好ましくは2～80g/m²、殊に好ましくは10～70g/m²である。前記シートのみ、または前記基材のみが片側に被覆されるのが好ましい。しかし、2つの接着される構成単位、つまり、シートおよび基材の被覆も考慮される。通常、被覆後に、水またはその他の溶媒を除去するために、好ましくは室温または80までの温度にて乾燥が行われる。

30

【0058】

前記接着剤組成物が被覆されたシートまたは前記被覆された基材は、接着の前に貯蔵されてよい。柔軟性のあるシートは、例えば、ロールに巻き付けることができる。接着のため、接着する部材は接合される。前記接着剤は、熱により活性化される。接着剤層の温度は、少なくとも30または少なくとも40、例えば、30～200、または40～180であるのが好ましい。本発明の特別な利点は、前記接着剤が、60～70、例えば、60未満の温度にて、例えば、最高58、最高55または最高50の慣用の接着剤で使用される温度範囲を下回る温度でも活性化性に優れていることにある。

【0059】

前記接着は、圧力下に行われるのが好ましい。そのために、例えば、接着される部材は、少なくとも0.005または少なくとも0.01、または少なくとも0.08N/mm²、例えば、0.005～5N/mm²または0.01～0.8N/mm²の圧力で押し付けられてよい。押し付け圧力は、例えば、シートと基材との間に負圧をかけることにより、および/または気圧により発生させることができる。

40

【0060】

得られた複合体は、高められた温度でも（耐熱性）または著しく変化する気候条件下にも（耐候性）、機械的強度が高いことを特徴としている。

【0061】

本発明による方法は、シート、特に装飾シートが貼り合わされた、家具前面用のM D F板の製造に特に重要である。そのために、特に、いわゆる3D圧縮法（3D - Press v e r f a h r e n）が使用される。前記接着剤成分は、互いに混合されて、前記成形体、例えば、M D F板に塗布される。続いて、場合により、乾燥が、例えば、室温にて、または乾燥路内で例えば40～50にて行われる。乾燥された接着剤は、あらかじめ加熱

50

されたシートによって熱活性化されて、例えば、真空下に、および／または気圧により基材に押し付けられる。

【0062】

ここで使用されるシートは、多くの場合、プラスチック装飾シートであり、表面構造を有していてよい。このプラスチックシートの表面構造は、例えば、接着の前、その間またはその後に刻印されてよい。

【0063】

前記シート基材の表面処理は、本発明によるポリマー分散液で被覆する前に必ずしも必要ではない。しかし、前記シート基材の表面が、被覆の前に変性される場合に、より優れた結果を得ることができる。ここで、通常の表面処理、例えば、接着作用の強化のためのコロナ処理が適用されてよい。コロナ処理または別の表面処理は、被覆組成物による充分な湿潤性に必要な程度で実施される。通常、コロナ処理は、この目的のため、1平方メートル当たり約10ワットおよび1分で充分である。代替的または追加的に、任意にさらにプライマーまたは中間層がシート基材と接着剤被覆および／または成形体基材との間に使用されてもよい。さらに、前記シートは、さらなる、追加的な機能層、例えば、バリア層、印刷層、着色層または塗装層または保護層を有していてよい。ここで、前記機能層は、外側、つまり、前記シート基材の接着剤が被覆された側とは反対側に、または内側、シート基材と接着剤層との間にあってよい。

10

【0064】

本発明による方法は、自動車の取り付け部材の製造にも特に重要である。自動車の内装部材の製造のための本発明による接着剤の使用が、特に好ましい。このような内装部材の例は、ドア内張り、配電盤、計器盤、リアシェルフ、ルーフパネル、サンルーフパネル、センターコンソール、グローブボックス、サンバイザー、ピラー、ドアハンドルおよびグリップ、フロアアッセンブリ、積載床アッセンブリ、および荷室アッセンブリ、ならびにライトバンおよびトラックの仮眠コーナーの壁および後壁である。そのために、特に、真空熱成形またはシーリング法の圧縮貼り合わせが使用される。真空熱成形法では、接着剤は、成形体に塗布される。続いて、場合により、フラッシュオフが、例えば、室温にて、または乾燥路内で好ましくは最大40にて行われる。一般的に、貼り付けられるシート、例えば、空気不浸透性材料の装飾シートは、枠内で気密にはめ込まれる。前記シートの下側には下型があり、この下型に、前記成形体が置かれる。下型および成形体は、穴があけられている、もしくは空気浸透性である。この器具は、下方でさらに気密に遮断されている。この装置から空気が吸引されると、前記シートは、その表面にかかる大気圧下に前記成形体の形にぴったり合う。前記シートは、真空もしくは負圧がかけられる前に加熱される。前記シートは、発生する真空もしくは負圧のために空気不浸透性である。圧縮貼り合わせ法の場合、前記接着剤は、同様に前記成形体、および場合により接着されるシートに塗布されるが、少なくとも前記成形体に塗布される。続いて、場合により、フラッシュオフが、一般的に、室温にてまたは乾燥路内で好ましくは最高40にて行われる。成形体への前記シートの接着は、熱活性化後に、継ぎ合わせおよび圧縮しながら行われる。ここで使用されるシートは、多くの場合、プラスチック装飾シートであり、表面構造を有している。このプラスチックシートの表面構造は、例えば、接着の前、その間またはその後に刻印されてよい。

20

30

40

【0065】

本発明により使用されるポリウレタン分散液が、貼り合わされた成形部材の製造において、接触接着の場合に、より優れたせん断値も、熱活性化法の適用の場合にすぐれた耐熱性および比較的低い活性化温度ももたらすことが本発明の利点である。

【0066】

例

例B1

還流冷却器および温度計を備える攪拌フラスコに、アジピン酸／イソフタル酸と1,6-ヘキサンジオールからの、OH価55.5のポリエステルオール（Polyester o-

50

1) 323.5 g (0.16モル)、OH価56.9のヘキサンジオールをベースとするポリカーボネート315.5 g (0.16モル) (Eternacol 1 (登録商標) UH 200)、およびネオペンチルグリコール29.2 g (0.28モル)、ならびにアセトン66 g を装入して、オルトチタン酸テトラブチル0.1 g を加えた。イソホロンジイソシアネート73.4 g (0.33モル) およびヘキサメチレンジイソシアネート55.5 g (0.33モル) を添加後に、外部温度115 °C にて210分間攪拌する。次に、アセトン1230 g で希釈した。前記溶液のNCO含有量は、0.407%が測定された。そのために、Na-(N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルスルフェートの水溶液37.3 g (0.09モル) を添加した。10分後、水1200 g で分散させた。アセトンの蒸留後、固体含有量36%の水性ポリウレタン分散液が得られた。

10

【0067】

例B2

還流冷却器および温度計を備える攪拌フラスコに、アジピン酸/イソフタル酸および1,6-ヘキサンジオールからの、OH価55.5のポリエステルオール323.5 g (0.16モル)、OH価56.9のヘキサンジオールをベースとするポリカーボネート315.5 g (0.16モル) (Eternacol 1 (登録商標) UH 200)、および1,4-ブタンジオール25.2 g (0.28モル)、ならびにアセトン66 g を装入して、オルトチタン酸テトラブチル0.1 g を加えた。イソホロンジイソシアネート73.4 g (0.33モル) およびヘキサメチレンジイソシアネート55.5 g (0.33モル) の添加後、外部温度115 °C にて210分間攪拌する。その後、アセトン1230 g で希釈した。前記溶液のNCO含有量は、0.241%が測定された。そのために、Na-(N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルスルフェートの水溶液37.3 g (0.09モル) が添加された。10分後、水1200 g で分散させた。アセトンの蒸留後、固体含有量39.7%の水性ポリウレタン分散液が得られた。

20

【0068】

比較例V1

Luphen (登録商標) D 200A : 固体含有量40%の結晶性ポリエステルジオールをベースとするポリウレタン分散液、熱活性化法による接着用。

【0069】

比較例V2

30

Luphen (登録商標) D 259A : 固体含有量40%の非晶質ポリエーテルジオールをベースとするポリウレタン分散液、接触法による接着用。

【0070】

測定方法「耐熱性」(WSF、エッジ収縮)

前記ポリウレタン分散液100部および水乳化可能なイソシアネート架橋剤Basonat (登録商標) F 200 WD 12部 (固体に固体) からなる接着剤35~45 g / m² (固体) を、三次元の表面を有する纖維成形部材に、家具成形部材の製造のために使用される通り、噴霧して乾燥させた。市販の真空熱成形プレス機 (Buerkle Thermoformer) 内で、硬質PVC家具用シート (Roxan 型式5371744 Buche Taunus) を貼り合わせた。貼り合わせは、温度115 °C の加熱プレート、および圧力4.5 barで行い、この圧力を45秒間維持した。ここで、前記接着剤の活性化温度は約55 °C であった。真空時間は、約6秒であった。得られた成形部材は、端まで前記シートが貼り合わされている。

40

【0071】

成形部材とシートからの前記貼り合わせ物を、まず7日間室温で貯蔵した。その後、75 ~ 90 °C で貯蔵して、ここで、貯蔵温度を、75 °C から始めて1時間ごとに5 °C 上昇させた。1時間ごとに、前記貼り合わせられたシートが収縮しているか、およびどの程度収縮しているか、つまり、前記シート端部が、前記成形部材の端部から試験体の中心方向に何mm動いたかを、目盛付きルーペを用いて前記成形部材の端部にて正確に測定した。この値が小さければ小さいほど、耐熱性はより優れている。前記成形部材におけるエッジ収

50

縮が、なおも 0.3 mm より小さい温度が示される。

【0072】

測定方法「活性化温度 50 での剥離値 (Schaelwelt)」

接着力（剥離試験、耐剥離性）を以下の通り試験する：

幅 5 cm の硬質 PVC 家具用シート (Roxan 型式 5371744 Buche Taunus) に、前記接着剤 3.5 ~ 4.5 g / m² (固体) で被覆し、乾燥させて、加熱可能な実験用プレス機内で、第二の、被覆されていない PVC ストリップを、30 秒間、接着剤の温度 50 にて押し付けた。押し付けてから 1 分後に、標準大気にて、引張試験機で試験を行う。所定の待機時間の経過後、前記試料ストリップを下側端部から半分まで剥離して、180° の角度で上方に向かた。前記試験基材の離れた端部を引張試験機に挟み込み、前記試験ストリップを、180 度の角度で機械速度 300 mm / min で引き剥がす。測定毎に、試験基材を新しくする。少なくとも 3 回の単独測定を実施する。試験結果は、幅を N / 5 cm で表示する。

10

【0073】

測定方法「接触接着」

2 つの平らな、幅 40 mm のブナ材試験体を、20 × 40 mm の平面に、接着剤それぞれ 3.5 ~ 4.5 g / m² (固体) を被覆して乾燥させる。1 時間後、接着剤層を、30 秒間、23° で、0.5 N / mm² の圧力下に押し付ける。続いて、破断機内で、23° にて、接着の耐せん断性 N を求める。

20

【0074】

【表 1】

第 1 表：測定結果

例	接触接着のせん断値 [N]	剥離値 ¹⁾ [N/5 cm]	エッジ収縮 <0.3 mm [°C]
V2	940	測定不可能	85
V1	接着なし	34	90
B2	1338	23	> 95
B1	1811	34	95

30

¹⁾ 23 °C で、50 °C での熱活性化後

【0075】

第 1 表の結果は、本発明による分散液 B1 および B2 が、熱活性化法で有利に使用可能であることを示している、それというのは、前記分散液は、比較的低温で熱活性化することができ、かつ同時に、室温にて充分高い耐剥離性（剥離値）ならびに接着物の高い耐熱性（エッジ収縮）を生じさせるからである。さらに、本発明による分散液が被覆された材料は、室温にて、接触法で接着することができ、ここで、高い耐接着性が提供される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT										
				International application No PCT/EP2013/072168						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/66 C08G18/72 C08G63/181 C08G64/02 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/32 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/44 C09J175/06										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DE 10 2007 052966 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14 May 2009 (2009-05-14) paragraphs [0069] - [0073]; examples 2,3; table 1 paragraphs [0001], [0002], [0005] -----</td> <td style="padding: 2px;">1-17</td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 10 2007 052966 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14 May 2009 (2009-05-14) paragraphs [0069] - [0073]; examples 2,3; table 1 paragraphs [0001], [0002], [0005] -----	1-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	DE 10 2007 052966 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14 May 2009 (2009-05-14) paragraphs [0069] - [0073]; examples 2,3; table 1 paragraphs [0001], [0002], [0005] -----	1-17								
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed										
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search 14 April 2014		Date of mailing of the international search report 24/04/2014								
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bergmeier, Martin								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/072168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007052966 A1	14-05-2009	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2013/072168

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	C08G18/66	C08G18/72	C08G63/181	C08G64/02
	C08G18/12	C08G18/32	C08G18/40	C08G18/42
	C09J175/06			C08G18/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
C08G C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2007 052966 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14. Mai 2009 (2009-05-14) Absätze [0069] - [0073]; Beispiele 2,3; Tabelle 1 Absätze [0001], [0002], [0005] -----	1-17

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 2014

Abendeatum des internationalen Recherchenberichts

24/04/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmeier, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTAngaben zu Veröffentlichungen, die zur **selben Patentfamilie** gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072168

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007052966 A1	14-05-2009	KEINE	-----

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 アクセル マイアー

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ファンゲローシュトラーセ 2 / 4

(72)発明者 カール - ハインツ シューマッハー

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット アム ピュルガーガルテン 3 0

(72)発明者 オリヴァー ハーツ

ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ ルバーツベルガー シュトラーセ 1 1

F ターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA04 CA15 CA16 CA22 CA31 CB03 CB07 CC01
CC23 CC26 CC45 CC52 CC61 CC62 CC65 DA01 DB04 DB07
DC02 DC50 DF01 DF02 DF11 DF12 DF16 DF20 DF21 DF22
DG03 DG04 DG05 DG06 DM01 DN01 DP18 DP19 HA01 HA07
HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
HC73 JA02 KA01 KB02 KC16 KD04 QA03 QB10 QC05 RA08
4J040 DE001 DE031 DF041 EF001 EF111 EF121 JA03 KA25 KA42 LA01
LA02 LA06 MA02 MA08 MA10 MB02 MB03 NA12 NA16