

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4143192号
(P4143192)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04	
CO8J 3/07	(2006.01)	CO8J 3/07	CF F
BO1F 17/28	(2006.01)	BO1F 17/28	
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04	

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-333372	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成10年11月10日(1998.11.10)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平11-228811		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成11年8月24日(1999.8.24)		ドイツ連邦共和国 レーフエルターゼン (
審査請求日	平成17年11月8日(2005.11.8)		番地なし)
(31) 優先権主張番号	19750186.9		D-51368 Leverkusen,
(32) 優先日	平成9年11月13日(1997.11.13)		Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100062144
			弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(72) 発明者	エバーハルト・ケーニヒ
			ドイツ連邦共和国デー51375 レーフ
			エルターゼン、ゲツエリンアレー 55
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水化剤先駆体、その製造方法および水性ポリウレタン分散物のための分散剤としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (i) 1 - アミノ - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - アミノ - メチル - シクロヘキサンを (ii) アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸よりなる群から選択される ,
- 不飽和カルボン酸と反応させて親水化剤先駆体を生成させ、
(b) 親水化剤先駆体を NCO プレポリマー溶液に添加し、
(c) アルカリ/アルカリ土類金属水酸化物およびアミンよりなる群から選択される中和剤をプレポリマー溶液へ COOH 基の当量までの量で添加して親水化剤を生成させ、
(d) ポリウレタン溶液を水中に分散させてポリウレタン分散物を生成させる順次の工程からなることを特徴とする水性ポリウレタン分散物の製造方法。

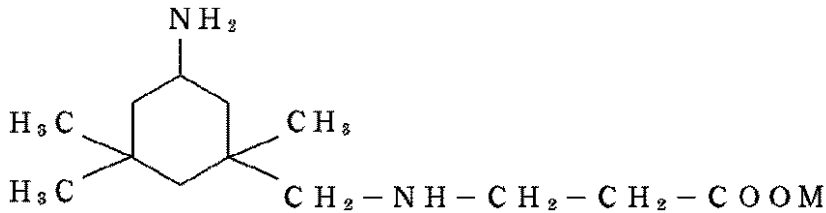
【請求項 2】

, - 不飽和カルボン酸を 1 ~ 2 モルの範囲の量 にて使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

親水化剤が式：

【化 1】



〔式中、Mはアルカリ金属およびアミン成分よりなる〕
を有する成分からなる請求項1に記載の方法。

【請求項4】

非環式ジアミンを用いない請求項1に記載の方法。

【請求項5】

中和剤としてアルカリ金属を用いない請求項1に記載の方法。

【請求項6】

請求項5に記載のポリウレタン分散物を製造するために使用される親水化剤。

【請求項7】

請求項1に記載の方法により製造されたポリウレタン分散物。

【請求項8】

請求項7に記載のポリウレタン分散物を基体に塗布して液体コーティングを生成させ、液体コーティングを乾燥させることにより形成されるコーティング。

【請求項9】

基体が繊維材料、紙、プラスチック、金属およびガラスよりなる群から選択される成分からなる請求項8に記載のコーティング。

【請求項10】

(a) 親水化剤をNCOプレポリマー溶液と合わせ、(b) ポリウレタン分散物を水中に分散させることからなり；

親水化剤は

(i) (i) 1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノ-メチル-シクロヘキサンを(ii) アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸よりなる群から選択される、
- 不飽和カルボン酸と反応させて親水化剤先駆体を生成させ；

(ii) アルカリ/アルカリ土類金属水酸化物およびアミンよりなる群から選択される中和剤を先駆体溶液にCOOH基の当量までの量で添加して生成させることを特徴とする水性ポリウレタン分散物の製造方法。

【請求項11】

請求項10に記載の方法により製造されたポリウレタン分散物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な親水化剤およびその製造方法、並びに特に水性ポリウレタン分散物における分散剤としてのその使用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

NCOプレポリマーはイオン基（たとえばカルボン酸陰イオン）を有する適する分子との反応により親水化されることが知られてる。さらに、このように親水化されたポリウレタンをポリウレタンプラスチックまで変換させることができ、次いでこれを水中に分散させてたとえば繊維品、金属シート、石材もしくは木材のような基体のためのコーティングを作成しうることも知られている。ロスサウザーおよびナハトカンプによる「アドバンシズ・イン・ウレタン・サイエンス・アンド・テクノロジー」、第10巻、第121～162頁（1987）における論文はこの分野での知識を要約している。

【0003】

10

20

30

40

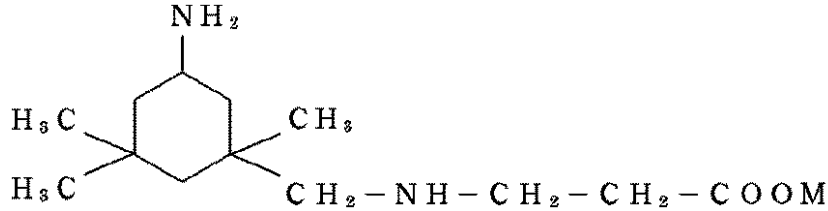
50

和することができる。

【0008】

好ましくは本発明はIPDAとアクリル酸とのマイケル付加生成物に関するものであり、未反応IPDAとモノアダクトとジアダクトとの化合物混合物が形成される。主として生成されるモノアダクトは式

【化2】



10

〔式中、MはH、アルカリ/アルカリ土類金属、たとえばNa、K、 $^{1/2}Ca$ もしくは $^{1/2}Mg$ またはアミン基を示す〕

を有する。適するアミン成分は NH_4^+ および $N(R)_3$ を包含し、ここでRはメチル、エチルおよび/またはヒドロキシエーテルである。

【0009】

本発明の親水化剤先駆体は、特定用途の必要性に応じ、永久的または一時的に中和される。一時的親水化のための適する中和剤は限定はしないが(i)揮発性第三級アミン、たとえばジメチルエタノールアミンもしくはトリエチルアミン、および(ii)イソホロンジ 20
アミンもしくは4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなどにより組み込みうるジ第一級アミンを包含する。永久的親水化のための適する中和剤は金属塩基、たとえばアルカリ/アルカリ土類金属水酸化物を包含する。一般に中和剤はCOOH基の当量までの量にて使用される。中和剤の特定量は後記実施例に示され、或いはルーチン実験により容易に得ることができる。

【0010】

本発明による親水化剤先駆体は、本発明の目的に合致するよう任意の方法で使用することができる。たとえば本発明による親水化剤先駆体は、最初に1モルのIPDAを反応器、好ましくは水もしくはイソプロパノールに導入して作成することができる。次いで、
30
不飽和カルボン酸(たとえばアクリル酸)を反応器中へ室温にて攪拌しながら滴下することができる。反応自身は僅かな発熱性により示される。酸の添加後、混合物を次いで40にて1時間攪拌すると、無色透明な溶液が生ずる。次いで親水化剤の透明かつ無色な溶液を好適に用いることができる。たとえば溶液を適量にてアセトン性NCOPレポリマー溶液に約40で添加して、親水化剤がポリウレタン鎖中に組み込まれるようにすることができる。次いで計算量の塩基により中和を行う。次いで永久的親水化(すなわち不揮発性金属水酸化物での中和)またはたとえばアルカリ金属なしの一時的親水化のみのいずれであるかを判定することができる。すなわち、アミンでの中和が望ましい。アセトン性ポリウレタン溶液を公知技術により水中に分散させて、蒸留でのアセトンの除去によりコーティングのための水性ポリウレタン分散物まで処理することができる。この作成方法は一般に非環式ジアミンを用いない。日常の実験により特定量を得ることができる。コーティングは、分散物を適する基体の上に施すと共に分散物を適する温度(たとえば80)で乾燥して作成することができる。 40

【0011】

得られる薄膜(コーティング)は、たとえば繊維材料、紙、プラスチック、金属およびガラスのような基体に適する性質を有する。薄膜特性は薄膜の弾性率、乾燥引張り強さ、乾燥破断点伸び率、湿潤引張り強さ、湿潤破断点伸び率などを測定して特性化することができる。後記実施例5は、本発明により作成されるコーティングの薄膜特性を示す。他のコーティングの性質はルーチン実験により決定することができる。

【0012】

既に部分的に示したように、本発明による親水化剤は次の有利な性質を有する：

50

- 容易な製造
- 黄色化なしであって寧ろ無色
- 不揮発性塩基（金属水酸化物）または揮発性塩基（アミン）による塩生成の選択可能性
- NCOプレポリマーに対する良好な適合性
- 入手しうるカルボキシレート含有分散剤の範囲の拡大。

最後の2つの点につき説明すれば次の通りである。カルボキシレート含有親水化剤はスルホネート含有親水化剤よりも弱い永久親水性を有し、この理由から前者は高レベルの性質を有する水性ラッカー用途もしくは繊維品コーティングにとり好適である。しかしながら、極く僅かなこの種の親水化建築ブロック、たとえばジメチロールプロピオン酸のカルボキシレート含有化合物しか市場に存在しない。

10

本発明による親水化剤はこの点に関し入手範囲を補充すると共に、薬品の組合せ可能性を拡大する。何故なら、新規な親水化成分は良好な適合性を有することが知られたIPDA硬質セグメントに基づくからである。したがって、これらは極めて多様な作業物質および材料の表面を被覆するのに特に適し、たとえば繊維材料、紙、プラスチック、金属、ガラスなどをこれらで被覆することができる。

【0013】

【実施例】

以下、限定はしないが実施例により本発明をさらに説明する。特記しない限り部数は全て重量による。

20

【0014】

実施例1

バッチ：

85.0 g	(1当量NH ₂)*	イソホロンジアミン
36.0 g	(0.5モル)	アクリル酸
282.0 g		水

403.0 g	(1当量NH/NH ₂)	分散剤溶液
		固形分：計算値30%
		1酸当量：806g

30

* C=C二重結合に基づく

手順：

IPDAと水とを最初に反応容器中へ室温にて導入した。この混合物に攪拌しながら混合物を僅かに加温しつつアクリル酸を滴下した。アクリル酸の添加が終了した後、混合物を次いで45にて1時間攪拌した。403gのNH/NH₂当量および806gの酸当量を有する無色透明な分散剤溶液(30%)が得られた。

さらに、この分散剤溶液はたとえば50もしくは60%の濃厚型で容易に生成することもできる。しかしながら、この場合は室温にて結晶化する危険性がある。しかしながら、これら高固形分のものは60~70にて貯蔵すれば、液状に保たれる。

【0015】

40

実施例2 (使用例)**バッチ:**

235.0g	(0.236当量)	OH価56のヘキサン-1,6-ジオールに基づくポリカーボネート	
80.0g	(0.080当量)	OH価56のポリテトラメチレングリコール	
10.0g	(0.020当量)	分子量500の一官能性酸化エチレンポリエーテル	10
4.3g	(0.064当量)	ジメチルプロピオン酸	
33.6g	(0.400当量)	1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)	
35.6g	(0.320当量)	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(IPDI)	20
28.2g	(0.070当量)	実施例1による分散剤	
7.65g	(0.090当量)	1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノメチル-シクロヘキサン(IPDA)	
8.08	(0.08当量)	トリエチルアミン	
612.0g		水	30
<hr/>			
1,055.43g		分散物(40%)	
		粘度(23℃):	
		約900mPa·s	

【0016】**手順:**

上記ポリオールを400ミリバール下で100℃にて30分間にわたり脱水し、約90℃まで冷却した。2種のジイソシアネートを1度に全て攪拌しながら添加し、反応を90℃にて約2時間にわたり行った。3.2%のNCO含有量が測定され、計算含有量は3.36%である。この混合物を400gのアセトンで希釈し、水性分散剤溶液とIPDAとトリエチルアミンとの混合物を予め約45℃まで加熱されたアセトン性NCOプレポリマー溶液に添加した。その後、混合物を次いで45℃にて約1時間にわたり攪拌し、水で分散させた。アセトンを留去(45℃/100ミリバール)した後、約40%の固形物含有量と約900mPa·sの粘度(23℃)とを有する乳青色の分散物が得られた。

皮革コーティングとして、分散物は適する皺耐性、特に低温皺堅牢度(-10℃および-30℃にて10,000%)を有する。

【0017】**実施例3**

この実施例は有機溶剤における親水化剤の作成につき説明する。

バッチ:

170.0 g	(2.0 当量)	イソホロンジアミン
72.0 g	(1.0 モル)	アクリル酸
358.0 g		イソプロパノール

600.0 g	(2.0 当量 NH / NH ₂)	分散剤溶液
		固形分: 計算値 40%
		1 酸当量: 計算値: 600 g

手順:

イソホロンジアミンとイソプロパノールとを最初に反応容器に導入すると共に、40 まで加熱した。この混合物に攪拌しながらアクリル酸を滴下すると、僅かな発熱性が観察された。アクリル酸の添加後、混合物を次いで 45 にて 2 時間攪拌した。300 g の NH / NH₂ 当量と 600 g の酸当量とを有する直ちに使用しうる無色の分散剤溶液が得られた。

10

【0018】

実施例 4 (本発明による)

実施例 1 とは異なり、ここでは KOH によるカルボキシル基の 10% 中和を行う。

バッチ:

85.0 g	(1 当量 NH ₂)	イソホロンジアミン
36.0 g	(0.5 モル)	アクリル酸
282.2 g		水
2.8 g	(0.05 モル)	水酸化カリウム

20

406.0 g	(1.0 当量 NH / NH ₂)	分散剤溶液
		固形分: 計算値 30.1%
		1 酸当量: 902 g

30

手順:

手順は実施例 1 に説明した通りであり、反応が終了した後に上記量の固体水酸化ナトリウムも混入した。既に 10 当量% の程度までの永久的塩の基およびさらに 90 当量% の中和されないカルボキシル基を有する無色透明な分散剤溶液 (約 30%) が得られた。NH もしくは NH₂ 基に基づく当量は 406 g であった。

【0019】

実施例 5 (使用例)

この実施例においては、分散剤の中和を 4,4 - ジアミノ - ジシクロヘキシル - メタンにより 30 当量% の程度まで行い、4,4 - ジアミノ - ジシクロヘキシル - メタンはコーティングの硬化 (加熱) に際し混入した。その結果、KOH の部分につき僅か 10 当量% の永久的親水化が硬化コーティングに存在する。

40

バッチ:

49.5 g	(0.022当量)	OH価25の一官能性酸化エチレン 酸化プロピレンポリエーテル	
80.0 g	(0.080当量)	OH価56のポリプロピレングリコ ール	
110.0 g	(0.110当量)	OH価56の1,6-ジヒドロキシ ヘキサンに基づくポリカーボネート	10
110.0 g	(0.110当量)	OH価56のトリメチロールプロパ ンから出発した酸化プロピリンポリ エーテル	
76.5 g	(0.612 g)	4,4'-ジイソシアナト-ジフェ ニルメタン	
12.18 g	(0.14当量)	ブタノンオキシム	
60.90 g	(0.15当量)	実施例4による分散剤	20
14.70 g	(0.14当量)	4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキ シルメタン	
533.57		水	
<hr/>			
1047.35 g		分散物	
		固形分: 45%	
		粘度(23℃):	30
		約500 mPa·s	

【0020】

手順:

上記ポリオールを20ミリバール下で100にて脱水し、約60まで冷却した。その後、ポリウレタンMDIの全量を1度に全て攪拌しながら添加し、混合物をゆっくり70まで加熱し、さらに反応をこの温度にて約3時間にわたりNCO含有量が約2.75%に低下するまで(2.86%のNCO含有量が計算値である)約3時間行った。この混合物を500gのアセトンで希釈し、約40となし、さらに比較NCO測定を行った。約1.2%のNCO含有量が見出され、計算含有量は1.3%であった。その後、ブタノンオキシムを添加し、混合物を40にて約20分間攪拌し、約0.58%のNCO含有量が測定され、計算含有量は0.67%である。実施例4による分散剤溶液を次いで添加し、混合物を40にて約30分間にわたり、もはやNCO含有量が検出しえなくなるまで攪拌した。ジアミンを次いで混入し、約15分間の後に混合物を水で分散させた。アセトンを留去(45/100ミリバール)した後、45%の固形物含有量と約500 mPa·sの23における粘度とを有する乳青色の分散物が得られた。強力に反応性の性質にも拘らず、分散物は貯蔵に際し安定であった。

【0021】

上記分散物からのコーティングの性質

分散物を薄膜またはPVCとポリアミンとの間の接着層まで特定の乾燥プログラム(約

1分80、約1分120 および約1分140)により処理した。

薄膜特性：

100%モジュラス	2.3MPa
乾燥引張強さ	11.0MPa
乾燥破断点伸び率	490%Pa
湿潤引張強さ	8.8MPa
湿潤破断点伸び率	510%
膨潤容積EE	502%
膨潤容積H ₂ O	33%
薄膜重量	70g/m ²

10

ポリアミドに対する接着強度：

乾燥	(N/2.5cm)	34
湿潤	(N/2.5cm)	18

【0022】

以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく種々の改変をなしうるものが当業者には了解されよう。

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〕(a)(i) 1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノ-メチル-シクロヘキサンを(ii) , -不飽和カルボン酸と反応させて親水化剤先駆体を生成させ、

20

(b) 親水化剤先駆体をNCOプレポリマー溶液に添加し、

(c) アルカリ/アルカリ土類金属水酸化物およびアミンよりなる群から選択される中和剤をプレポリマー溶液へCOOH基の当量までの量で添加して親水化剤を生成させ、

(d) ポリウレタン溶液を水中に分散させてポリウレタン分散物を生成させる順次の工程からなることを特徴とする水性ポリウレタン分散物の製造方法。

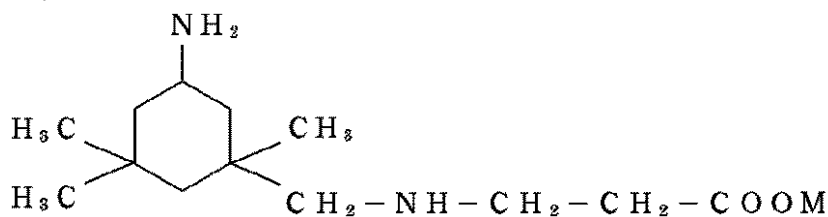
〔2〕 , -不飽和カルボン酸を約1~2モルの範囲の量にて使用する〔1〕に記載の方法。

〔3〕 , -不飽和カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸よりなる群から選択される成分からなる〔1〕に記載の方法。

〔4〕親水化剤が式：

30

【化1】



〔式中、Mはアルカリ金属およびアミン成分よりなる〕

を有する成分からなる〔1〕に記載の方法。

〔5〕非環式ジアミンを用いない〔1〕に記載の方法。

40

〔6〕中和剤としてアルカリ金属を用いない〔1〕に記載の方法。

〔7〕〔6〕に記載のポリウレタン分散物を製造するために使用される親水化剤。

〔8〕〔1〕に記載の方法により製造されたポリウレタン分散物。

〔9〕〔8〕に記載のポリウレタン分散物を基体に塗布して液体コーティングを生成させ、液体コーティングを乾燥させることにより形成されるコーティング。

〔10〕基体が繊維材料、紙、プラスチック、金属およびガラスよりなる群から選択される成分からなる〔9〕に記載のコーティング。

〔11〕(a) 親水化剤をNCOプレポリマー溶液と合わせ、(b) ポリウレタン分散物を水中に分散させることからなり；

親水化剤は

50

(i) (i) 1 - アミノ - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - アミノ - メチル - シクロヘキサ
ンを (ii) , - 不飽和カルボン酸と反応させて親水化剤先駆体を生成させ ;

(ii) アルカリ / アルカリ土類金属水酸化物およびアミンよりなる群から選択される中和
剤を先駆体溶液に C O O H 基の当量までの量で添加して生成させる
ことを特徴とする水性ポリウレタン分散物の製造方法。

[1 2] [1 1] に記載の分散物。

フロントページの続き

- (72)発明者 デトレフ - インゴ・シュツツエ
ドイツ連邦共和国デー5 1 0 6 1 ケルン、ロツゲンドルフシュトラッセ 5 1
- (72)発明者 ユールゲン・マイクスナー
ドイツ連邦共和国デー4 7 8 0 3 クレフエルト、ヨーゼフ - プロツカー - デーワイカー 5 6

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平06 - 3 1 3 1 6 1 (J P , A)
特表平05 - 5 0 8 8 7 8 (J P , A)
特開昭54 - 0 0 3 1 9 6 (J P , A)
特開昭63 - 1 4 5 3 1 7 (J P , A)
特開平07 - 0 4 1 5 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 75/00-75/16
C08J 3/00- 3/28
C08G 18/00-18/87
WPI
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)