(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2015-507643
(P2015-507643A)
(43)公表日　平成27年3月12日(2015.3.12)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| ***C09J 175/06*** | ***(2006.01)*** | C09J | 175/06 | | 4F071 |
| ***C09J 7/02*** | ***(2006.01)*** | C09J | 7/02 | Z | 4F100 |
| ***C08J 5/12*** | ***(2006.01)*** | C08J | 5/12 | CFD | 4J004 |
| ***B32B 27/40*** | ***(2006.01)*** | B32B | 27/40 | | 4J040 |

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2014-545176 (P2014-545176)
(86)(22)出願日　平成24年11月28日 (2012.11.28)
(85)翻訳文提出日　平成26年7月3日 (2014.7.3)
(86)国際出願番号　PCT/EP2012/073818
(87)国際公開番号　WO2013/083456
(87)国際公開日　平成25年6月13日 (2013.6.13)
(31)優先権主張番号　11192719.0
(32)優先日　平成23年12月9日 (2011.12.9)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(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】複合シート貼り合わせのための水性ポリウレタン分散液の使用

(57)【要約】
水性ポリウレタン分散液の複合シート貼り合わせのための使用であって、前記ポリウレタンの少なくとも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構成されている使用が記載される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
水性ポリウレタン分散液の複合シート貼り合わせのための使用であって、前記ポリウレタンの少なくとも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構成されている前記使用。
【請求項２】
請求項１に記載の使用であって、前記非晶質ポリエステルポリオールが、－３０℃から＋６０℃の温度範囲において融点を有さないことを特徴とする使用。
【請求項３】
請求項１または２に記載の使用であって、前記ポリウレタンは、本質的に、
ａ）５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量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と、
ｂ）前記非晶質ポリエステルジオール（ａ）とは異なる、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量を有する少なくとも１種の更なるマクロジオールと、
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を有する複数の有機イソシアネート化合物からなる混合物、好ましくはトルエン－２，４－ジイソシアネートと、
ｄ）一価ないし三価のアルコールであって、少なくとも１つのイオン性基もしくは少なくとも１つのイオン性基に変換可能な基を更に含むアルコール、ジアミノカルボン酸およびジアミノスルホン酸からなる群から選択される少なくとも１種の化合物と、
ｅ）任意に、６２～５００ｇ／モルの平均分子量の少なくとも１種の二価アルコールと、
ｆ）任意に、モノマー（ａ）ないし（ｅ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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更なる多価化合物と、
ｇ）任意に、モノマー（ａ）ないし（ｆ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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一価化合物と、
ｈ）少なくとも１種の有機または無機の中和剤、好ましくはアンモニアと、
から構成されていることを特徴とする使用。
【請求項４】
請求項１から３までのいずれか１項に記載の使用であって、前記ポリウレタンは、本質的に、
ａ）５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量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％と、
ｂ）前記非晶質ポリエステルジオール（ａ）とは異なる、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量を有する少なくとも１種の更なるマクロジオール１０～８０質量％と、
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を有する複数の有機イソシアネート化合物からなる混合物５～３０質量％と、
ｄ）一価ないし三価のアルコールであって、少なくとも１つのイオン性基もしくは少なくとも１つのイオン性基に変換可能な基を更に含むアルコールおよびジアミノカルボン酸から選択される少なくとも１種の化合物２～１０質量％と、
ｅ）６２～５００ｇ／モルの平均分子量の少なくとも１種の二価アルコール０～５質量％と、
ｆ）モノマー（ａ）ないし（ｅ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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更なる多価化合物０～５質量％と、
ｇ）モノマー（ａ）ないし（ｆ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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一価化合物０～５質量％と、

ｈ）少なくとも１種の有機または無機の中和剤を、化合物（ｄ）の少なくとも２０％がイオノゲンで、すなわち中和されて存在する量で、
から構成されていることを特徴とする使用。
【請求項５】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の使用であって、前記非晶質ポリエステルジオール（ａ）は、０．５：１～２：１の比率における３～１０個の、好ましくは４～８個の炭素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からなる混合物と、２～１０個の、好ましくは４～８個の炭素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構成されていることを特徴とする使用。
【請求項６】
請求項１から５までのいずれか１項に記載の使用であって、前記非晶質ポリエステル（ａ）は、０．５：１～２：１の比率のアジピン酸／イソフタル酸と、４～８個の炭素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構成されていることを特徴とする使用。
【請求項７】
請求項１から６までのいずれか１項に記載の使用であって、前記マクロジオール（ｂ）は、ポリエーテルジオール、好ましくはポリテトラヒドロフランおよびアルカン鎖中に２～１０個の、好ましくは４～８個の炭素原子を有するアルカンジオールポリカーボネートおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする使用。
【請求項８】
請求項１から７までのいずれか１項に記載の使用であって、前記化合物（ｄ）は、ジヒドロキシカルボン酸、好ましくはジメチロールプロピオン酸であることを特徴とする使用。
【請求項９】
請求項１から８までのいずれか１項に記載の使用であって、全てのＮＣＯ基の合計と、全てのＮＣＯ反応性のＯＨ基の合計とからの商は、０．８～１．３であることを特徴とする使用。
【請求項１０】
請求項１から９までのいずれか１項に記載の使用であって、前記ポリウレタンは、本質的に、
ａ）１０～８０質量％の、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量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、前記ポリエステルジオールは、０．５：１～２：１の比率における、３～１０個の、好ましくは４～８個の炭素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からなる混合物と、２～１０個の、好ましくは４～８個の炭素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構成されている、
ｂ）１０～８０質量％の、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量を有する少なくとも１種のマクロジオール、前記マクロジオールは、ポリエーテルジオール、好ましくはポリテトラヒドロフランおよびアルカン鎖中に２～１０個の、好ましくは４～８個の炭素原子を有するアルカンジオールポリカーボネートならびにそれらの混合物からなる群から選択される、
ｃ）５～３０質量％の、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を有する複数の有機イソシアネート化合物からなる混合物、
ｄ）２～１０質量％の少なくとも１種のジヒドロキシカルボン酸、
ｅ）０～５質量％の、６２～５００ｇ／モルの平均分子量の少なくとも１種の二価アルコール、ならびに
ｆ）少なくとも１種の有機もしくは無機の中和剤を、化合物（ｄ）の少なくとも２０％がイオノゲンで、すなわち中和されて存在する量で
から構成されていることを特徴とする使用。
【請求項１１】

請求項１から１０までのいずれか１項に記載の使用であって、ポリウレタンの製造のためのジオールとして、ジオールの全量に対して全体で１０～１００モル％の、５００ｇ／モルを上回り５０００ｇ／モルまでの分子量を有するジオール（ａ）および（ｂ）と、ジオールの全量に対して０～９０モル％の、６２～５００ｇ／モルの分子量を有するジオール（ｅ）が使用されることを特徴とする使用。

【請求項１２】

請求項１から１１までのいずれか１項に記載の使用であって、前記ポリウレタン分散液が、少なくとも１種の外部架橋剤、好ましくは少なくとも１種の脂肪族ポリイソシアネートを含有することを特徴とする使用。

【請求項１３】

複合シートの製造方法であって、請求項１から１２までのいずれか１項による水性ポリウレタン分散液を準備し、前記ポリウレタン分散液をプラスチックシートまたは金属シート上に塗布し、そして１つ以上の更なるプラスチックシートおよび／または金属シートと接着して複合シートとすることを特徴とする製造方法。

【請求項１４】

請求項１３に記載の方法により得られる複合シート。

【請求項１５】

請求項１４に記載の複合シートであって、前記シート材料が、アルミニウムシート、印刷されたポリエステルシート、印刷されていないポリエステルシート、印刷されたポリアミドシート、印刷されていないポリアミドシート、ポリプロピレンシート、ポリエチレンシート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複合シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、複合シート貼り合わせのための水性ポリウレタン分散液の使用であって、前記ポリウレタンは非晶質ポリエステルポリオールから構成されている前記使用に関する。本発明は、また複合シートの製造方法ならびに前記方法により製造された複合シートに関する。

【０００２】

異なる材料からなる２つ以上のシートの接着もしくは貼り合わせによって、前記材料の特性は組み合わされる。ここで、フレキシブルな包装は、しばしば複合シートからなり、好適な接着剤で互いに接着されており、その際、互いに結合されたシートの少なくとも１つがポリマーシートである。前記シートの互いの接着のためには、通常はいわゆる貼り合わせ接着剤が使用される。前記貼り合わせ接着剤は、例えば、有機溶剤中に溶解されたバインダー系であって、ポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシ基を有するポリエステルまたはポリエーテルとの反応によって、またはポリイソシアネート化合物へと水を作用させることで架橋するバインダー系である。しかしながら、かかる有機溶液の貼り合わせ接着剤としての使用は技術的に手間と費用がかかる。それというのも、この溶剤の引火しやすさのため、防爆されたコーティング装置を使用せねばならないからである。更に、複合ラミネート中の残留溶剤は、味や香りをつけることによって包装されるべき内容物を害する危険性がある。

【０００３】

複合シート貼り合わせ用の接着剤についての先行技術には、例えばEP 0615988、DE 102 005006235またはEP 0884336に記載される水性ポリウレタン分散液も該当する。前記分散液中に含まれるポリウレタンは、一般に、ポリエーテルジオール、すなわち二価のポリエーテルアルコール、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドの重合によって得られるものから形成される。シート複合物のより高い強さを達成するために、前記系は、架橋剤と組み合わせて使用することができる。かかる２成分系の場合に、架橋剤は、使用直前に混加され、それが、シート複合物のより高い強さをもたらす。

架橋剤を使用するにもかかわらず、今までに知られた水性系は、有機溶液をベースとする系と比べて、特に高い負荷に晒される複合シートの製造のために使用するために十分ではない。激しい負荷が可能なシート複合体は、特にいわゆるレトルト用途のために食品の包装で必要とされている。この場合に、シート複合体全体はそこに包装された内容物と一緒に、該シート包装物内に含まれる食品を滅菌または煮沸するためにオートクレーブプロセスにかけられる。その場合に、前記シート複合体は、激しい熱的かつ化学的な負荷に晒される。典型的な条件は、１２０℃に４５分間加熱することか、または１３０℃に３０分間加熱することである。典型的には、そのために使用される複合シートは、以下のシート材料：アルミニウムシート、印刷されたポリエステルシート、印刷されていないポリエステルシート、印刷されたポリアミドシート、印刷されていないポリアミドシート、ポリプロピレンシートの組み合わせからなる。特に、アルミニウムシートとポリエステルシートからなる複合体は、技術的に挑戦的である。それというのも、前記条件下では金属シートへの良好な付着の達成が困難だからである。シート複合体が激しく負荷される他の用途は、いわゆる「ホットフィル技術」である。その際、複合シートからなる包装材は、８５～９０℃の温度で高温の食品で充填される。水性ポリウレタン分散液ベースの従来の貼り合わせ接着剤は、かかる用途のためにはまだ完全に満足のいくものではなかった。

【０００４】

本発明の課題は、有機溶剤を含まない水性接着剤であって、高負荷可能な複合シート、特にレトルト用途のための複合シートおよびホットフィル用途のための複合シートの製造のための貼り合わせ接着剤として使用できる水性接着剤を開発することにあった。

【０００５】

前記課題は、以下に記載されるポリウレタン接着剤分散液を使用することによって解決できることが判明した。本発明の対象は、複合シート貼り合わせのための水性ポリウレタン分散液の使用であって、前記ポリウレタンの少なくとも２０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構成されている前記使用である。

【０００６】

本発明の対象は、また、複合シートの製造方法であって、以下により詳細に記載される水性ポリウレタン分散液を準備し、該ポリウレタン分散液をプラスチックシートまたは金属シート上に塗布し、そして１種以上の更なるプラスチックシートおよび／または金属シートと接着して複合シートとする前記製造方法である。本発明の対象は、また、本発明による方法により製造された複合シートである。

【０００７】

本発明により使用されるべき接着剤は、本質的に、ポリマーバインダーとしての水中に分散された少なくとも１種のポリウレタンと、任意に充填剤、増粘剤、抑泡剤などの添加剤とからなる。前記ポリマーバインダーは、好ましくは、水中の分散液として、または水および好ましくは１５０℃未満の沸点（１バール）を有する水溶性有機溶剤からなる混合物においても存在する。単独の溶剤としての水が特に好ましい。接着剤の組成物についての質量表記に際して、水またはその他の溶剤は算入しない。

【０００８】

非晶質は、構成単位が結晶格子に配置されていない、すなわち結晶性でない固体である。非晶質ポリエステルは、本発明によれば、特に、－３０℃から＋６０℃の温度範囲において融点を有さないポリエステルである。

【０００９】

好ましくは、ポリウレタンは、非晶質ポリエステルジオールを、該ポリウレタンに対して、１０質量％より多い量で、または２５質量％より多い量で、特に好ましくは少なくとも３５質量％の量で含有する。

【００１０】

全体として、前記ポリウレタンは、好ましくは、

ａ）５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量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と、

ｂ）前記非晶質ポリエステルジオール（ａ）とは異なる、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量を有する少なくとも１種の更なるマクロジオールと、
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を有する複数の有機イソシアネート化合物からなる混合物、好ましくはトルエン－２，４－ジイソシアネートと、
ｄ）一価ないし三価のアルコールであって、少なくとも１つのイオン性基もしくは少なくとも１つのイオン性基に変換可能な基を更に含むアルコール、ジアミノカルボン酸およびジアミノスルホン酸からなる群から選択される少なくとも１種の化合物と、
ｅ）任意に、６２～５００ｇ／モルの平均分子量の少なくとも１種の二価アルコールと、
ｆ）任意に、モノマー（ａ）ないし（ｅ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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更なる多価化合物と、
ｇ）任意に、モノマー（ａ）ないし（ｆ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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一価化合物と、
ｈ）少なくとも１種の有機または無機の中和剤、好ましくはアンモニアと、
から構成されている。

【００１１】

全体として、前記ポリウレタンは、好ましくは、
ａ）５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量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％と、
ｂ）前記非晶質ポリエステルジオール（ａ）とは異なる、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量を有する少なくとも１種の更なるマクロジオール１０～８０質量％と、
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を有する複数の有機イソシアネート化合物からなる混合物、好ましくはトルエン－２，４－ジイソシアネート５～３０質量％と、
ｄ）一価ないし三価のアルコールであって、少なくとも１つのイオン性基もしくは少なくとも１つのイオン性基に変換可能な基を更に含むアルコールおよびジアミノカルボン酸から選択される少なくとも１種の化合物２～１０質量％と、
ｅ）６２～５００ｇ／モルの平均分子量の少なくとも１種の二価アルコール０～５質量％と、
ｆ）モノマー（ａ）ないし（ｅ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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更なる多価化合物０～５質量％と、
ｇ）モノマー（ａ）ないし（ｆ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第一級もしく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一価化合物０～５質量％と、
ｈ）少なくとも１種の有機または無機の中和剤を、化合物（ｄ）の少なくとも２０％がイオノゲンで、すなわち中和されて存在する量で、
から構成されている。

【００１２】

良好な被膜形成および弾性の点で、ジオール（ａ）および（ｂ）として、主として、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの、好ましくは約１０００～３０００ｇ／モルの分子量を有するより高分子量のジオールが考慮される。その分子量は、数平均分子量Ｍｎである。Ｍｎは、末端基（ＯＨ価）の数の測定によって得られる。好ましくは、二価アルコールと二価カルボン酸との反応によって得られる非晶質ポリエステルジオールが使用される。遊離のポリカルボン酸の代わりに、相応のポリカルボン酸無水物または低級アルコールの相応のポリカルボン酸エステルまたはそれらの混合物を、前記のポリエステルポリオールの製造のために使用してよい。

【００１３】
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。好ましい一実施形態においては、非晶質ポリエステルジオール（ａ）の製造のためには、３～１０個の、好ましくは４～８個の炭素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、特に０．５：１～２：１の比率のアジピン酸／イソフタル酸である。
【００１４】
ポリエステルジオール（ａ）および（ｂ）の製造のためには、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、更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該当する。一般式ＨＯ－（$CH_2$）$_x$－ＯＨのアルコールが好ましく、式中、ｘは、１～２０の数、好ましくは２～２０の偶数である。そのための例は、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。更にネオペンチルグリコールが好ましい。
【００１５】
非晶質ポリエステルジオール（ａ）の製造のためには、好ましくは２～１０個の、好ましくは４～８個の炭素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。
【００１６】
非晶質ポリエステルジオール（ａ）に加えて、マクロジオール（ｂ）として、非晶質でない、すなわち晶質または部分晶質のポリエステルポリオールであって、ポリカルボン酸および多価アルコールから製造できるものを使用できる。多価アルコールとしては、上述のものが該当する。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族または複素環式であってよく、場合により、例えばハロゲン原子によって置換されていてよく、かつ／または不飽和であってよい。このための例としては、コルク酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、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、二量体脂肪酸が挙げられる。一般式ＨＯＯＣ－（$CH_2$）$_y$－ＣＯＯＨで示され、式中、ｙが１～２０の数、好ましくは２～２０の偶数であるジカルボン酸、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸が好ましい。
【００１７】
マクロジオール（ｂ）としては、ポリカーボネートジオール、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して挙げられる過剰の低分子アルコールとの反応によって得ることができるポリカーボネートジオールも該当する。
【００１８】
マクロジオール（ｂ）としてはラクトンベースのポリエステルジオールも使用でき、その際、それらは、ラクトンの単独重合体または混合重合体、好ましくは末端ヒドロキシル基を有する、ラクトンの好適な二官能性の出発分子への付加生成物である。ラクトンとしては、好ましくは、一般式ＨＯ－（$CH_2$）$_z$－ＣＯＯＨで示され、ｚが１～２０の数であり、かつメチレン単位のＨ原子が$C_1$～$C_4$－アルキル基によって置換されていてもよい化合物から誘導されるものが該当する。例は、ε－カプロラクトン、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトンおよび／またはメチル－ε－カプロラクトンならびにそれらの混合

物である。好適な出発成分は、例えばポリエステルポリオールのための構成成分として上述した低分子の二価アルコールである。ε－カプロラクトンの相応の重合体は、特に好ましい。また、より低級のポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールは、ラクトン重合体の製造のための出発物として使用できる。ラクトンの重合体の代わりに、ラクトンに相当するヒドロキシカルボン酸の相応の化学的に同等の重縮合物を使用することもできる。

【００１９】

マクロジオール（ｂ）としては、ポリエーテルジオールもしくはアルカンジオールポリカーボネートまたはそれらの混合物を併用することもできる。前記アルカンジオールポリカーボネートは、アルカン鎖中に、好ましくは２～１０個の、特に４～８個の炭素原子を有する。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体との、例えば$BF_3$の存在下での重合によって、または前記化合物の、場合により混合物でのもしくは前後しての、反応性水素原子を有する出発成分、例えばアルコールもしくはアミン、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との付加によって得られる。ポリエーテルジオールは、例えば分子量２４０～５０００ｇ／モルの、とりわけ５００～４５００ｇ／モル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。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。

【００２０】

マクロジオール（ｂ）としては、ポリヒドロキシオレフィンも、好ましくは２つの末端ヒドロキシル基を有するもの、例えばα，ω－ジヒドロキシポリブタジエン、α，ω－ジヒドロキシポリメタクリルエステルまたはα，ω－ジヒドロキシポリアクリルエステルも併用できる。更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。

【００２１】

非晶質ポリエステルジオール（ａ）の、それとは異なるマクロジオール（ｂ）に対するモル比は、好ましくは１：５～５：１、特に１：２～２：１である。

【００２２】

ジイソシアネート（ｃ）としては、特に、ジイソシアネートＸ（ＮＣＯ）$_2$が挙げられ、その際、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もしくは芳香族の炭化水素基または７～１５個の炭素原子を有する芳香脂肪族の炭化水素基が挙げられる。かかる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ル）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－ジイソシアナトトルエン、２，６－ジイソシアナトトルエン、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－キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）、ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタンの異性体（ＨＭＤＩ）、例えばトランス／トランス－、シス／シス－およびシス／トランス－異性体ならびに前記化合物からなる混合物である。かかる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は、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８０モル％の２，４－ジイソシアナトトルエンと２０モル％の２，６－ジイソシアナトトルエンとからなる混合物が適している。更に、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２，６－ジイソシアナトトルエンと、脂肪族もしくは脂環式のイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはＩＰＤＩとの混合物が特に好ましく、その際

、脂肪族イソシアネートの芳香族イソシアネートに対する好ましい混合比は、４：１～１：４である。ポリウレタンの合成のためには、前記以外の化合物として、遊離イソシアネート基の他に更なる封鎖されたイソシアネート基、例えばウレットジオン基を有するイソシアネートも使用できる。

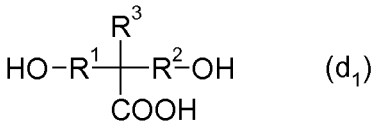
【００２３】

一価ないし三価のアルコール（ｄ）は、特にアニオン性基、例えばスルホネート基、カルボキシレート基およびホスフェート基を有する。イオン性基という概念は、イオン性基に変換できる基もともに含むべきである。相応して、中和によって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、イオン性基として理解される。化合物（ｄ）としては、ジヒドロキシカルボン酸およびジアミノカルボン酸が好ましい。

【００２４】

通常は、少なくとも１つのアルコール性ヒドロキシル基を有する、脂肪族の、脂環式の、芳香脂肪族のまたは芳香族のカルボン酸およびスルホン酸が該当する。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であって、とりわけ３～１０個の炭素原子を有するもの、例えばUS-A 3,412,054に記載されるものも好ましい。特に、一般式（$d_1$）

【化１】



［式中、$R^1$および$R^2$は$C_1$～$C_4$－アルカンジイル（単位）を表し、かつ$R^3$は$C_1$～$C_4$－アルキル（単位）を表す］の化合物、とりわけジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ）が好ましい。

【００２５】

二官能性カルボン酸の他に、親水性基を有する更なるモノマー、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を使用してよい。しかしながら、好ましくは二官能性のスルホン酸またはホスホン酸は使用されない。

【００２６】

潜在イオン性基を有するモノマーが使用される場合、イオン形へのその変換は、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うことができる。それというのも、前記イオン性モノマーは、反応混合物中にしばしば困難にのみ溶解するに過ぎないからである。特に好ましくは、前記カルボキシレート基は、対イオンとしてのアルカリ金属イオンとのまたはアンモニウムイオンとのその塩の形で存在する。

【００２７】

ポリウレタンの硬さおよび弾性率は、ジオールとして、付加的に、約６２～５００ｇ／モルの、好ましくは６２～２００ｇ／モルの分子量を有する二価のアルコール（ｅ）が使用される場合に高めることができる。モノマー（ｅ）としては、とりわけ、ポリエステルポリオールの製造のために挙げられる短鎖のアルカンジオールの構成成分が使用され、その際、２～１２個の炭素原子を有し、かつ偶数の炭素原子を有する非分枝鎖状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（ｅ）としては、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、更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該当する。一般式ＨＯ－（ＣＨ$_2$）$_x$－ＯＨのアルコールが好ましく、式中、ｘは、１～２０の数、好ましくは２～２０の偶数である。そのための例は、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。更にネオペンチルグリコールが好ましい。

【００２８】

好ましくは、前記ポリウレタンにおいて、全てのジオールの全量に対するジオール（ａ）および（ｂ）の割合は、１０～１００モル％または６０～１００モル％であり、かつジオール（ａ）および（ｂ）ならびに多価アルコール（ｅ）の全量に対してモノマー（ｅ）の割合は、０～９０モル％または０～４０モル％である。

【００２９】

モノマー（ａ）ないし（ｅ）とは異なり、かつ任意にポリウレタンの成分でもあるモノマー（ｆ）は、一般に架橋または連鎖延長に用いられる。前記モノマーは、一般に、二価より多価の非フェノール性アルコール、２つ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つ以上のアルコール性ヒドロキシル基の他に１つ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。２より多価のアルコールであって、所定の分枝度または架橋度の調整のために用いることができるアルコールは、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。更に、モノアルコールであって、ヒドロキシル基の他に、イソシアネートに対して反応性の更なる基を有するモノアルコール、例えば１つ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該当する。

【００３０】

２つ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、とりわけ、連鎖延長もしくは架橋が水の存在下に行われるべきであるときに使用される。それというのも、アミンは、一般にアルコールまたは水よりも素早くイソシアネートと反応するからである。それは、架橋されたポリウレタンまたは高い分子量を有するポリウレタンの水性分散液が所望される場合にしばしば必要となる。かかる場合に、イソシアネート基を有するプレポリマーを製造するという措置が採られ、前記プレポリマーは、水中に素早く分散し、引き続きイソシアネートに対して反応性の複数のアミノ基を有する化合物の添加によって連鎖延長されるか、または架橋される。これに適したアミンは、一般に、３２～５００ｇ／モルの、好ましくは６０～３００ｇ／モルの分子量範囲の多官能性のアミンであって、第一級および第二級のアミノ基の群から選択される少なくとも２つのアミノ基を含むアミンである。このための例は、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もしくは１，８－ジアミノ－４－アミノメチルオクタンである。

【００３１】

前記アミンは、ブロック化された形でも、例えば相応のケチミン（例えばCA-A 1 129 128を参照）、ケタジン（例えばUS-A 4 269 748を参照）またはアミン塩（US-A 4 292 226を参照）の形でも使用できる。オキサゾリジン、例えばUS-A 4 192 937で使用されるオキサゾリジンはまた、封鎖されたポリアミンを表し、前記ポリアミンは、本発明によるポリウレタンの製造のために、プレポリマーの連鎖延長のために使用できる。かかる封鎖されたポリアミンが使用される場合に、これらのポリアミンは、一般にプレポリマーと水の不在下に混合され、この混合物は、引き続き分散水または分散水の一部と混合され、こうして加水分解により相応のポリアミンが遊離される。

【００３２】

好ましくは、ジアミンとトリアミンの混合物が使用され、特に好ましくはイソホロンジ

アミン（ＩＰＤＡ）とジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）の混合物が使用される。

【００３３】

前記ポリウレタンは、全てのイソシアネート反応性の多価の化合物の全量に対して１～３０モル％の、特に好ましくは４～２５モル％の、イソシアネートに対して反応性の少なくとも２つのアミノ基を有する少なくとも１種のポリアミンを成分（ｆ）として含有する。同じ目的のために、モノマー（ｆ）として、二価よりも多価のイソシアネートを使用してもよい。従来の化合物は、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。

【００３４】

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第一級および第二級のモノアミンである。一般に、その割合は、該モノマーの全モル量に対して最大で１０モル％である。これらの一官能性の化合物は、通常は、オレフィン性基もしくはカルボニル基などの更なる官能基を有し、かつ官能基をポリウレタンに導入するために用いられ、前記官能基は、ポリウレタンの分散もしくは架橋または更なるポリマー類似反応を可能にする。このためには、イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネート（ＴＭＩ）およびアクリル酸もしく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もしくはヒドロキシエチルメタクリレートなどのモノマーが該当する。

【００３５】

特に良好な特性プロフィールを有する接着剤は、とりわけ、ジイソシアネート（ｃ）として本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。このモノマーの組み合わせは、優れた様式で、成分（ｄ）として、ジヒドロキシモノカルボン酸－アルカリ金属塩またはジアミノモノカルボン酸－アルカリ金属塩によって補われる。その際、Ｎａ塩が最も適している。

【００３６】

ポリウレタン化学の分野では、どのようにして、ポリウレタンの分子量を、互いに反応性のモノマーの割合と、１分子当たりの反応性官能基の数の算術平均の選択によって調整できるかは一般に公知である。通常は、成分（ａ）ないし（ｇ）ならびにそれらのそれぞれのモル量は、全てのＮＣＯ基の合計と全てのＮＣＯ反応性ＯＨ基の合計とからなる商、すなわちＡ：Ｂの比率（その際、Ａは、イソシアネート基のモル量であり、Ｂは、ヒドロキシル基のモル量および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なる合計である）が、０．５：１～２：１、好ましくは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。殊に好ましくは、Ａ：Ｂの比率は、１：１にできるだけ近くする。

【００３７】

使用されるモノマー（ａ）ないし（ｇ）は、平均して、通常は１．５～２．５個の、好ましくは１．９～２．１個の、特に好ましくは２．０個のイソシアネート基もしくはイソシアネートと付加反応で反応しうる官能基を有する。

【００３８】

ポリウレタンの酸基は、少なくとも部分的に、少なくとも１種の有機もしくは無機の中和剤で中和されている。酸基は、好ましくは少なくとも２０モル％が、特に好ましくは少なくとも３０モル％が、殊に好ましくは少なくとも５０モル％が中和されている。特に、酸基の２０～８０モル％が、特に好ましくは３０～７０モル％が中和されている。好ましくは、中和剤として苛性ソーダ液、苛性カリ液またはアンモニアが使用され、その際、アンモニアが特に好ましい。

【００３９】

一実施形態においては、前記ポリウレタンは、本質的に、

ａ）１０～８０質量％の、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量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、前記ポリエステルジオールは、０．５：１～２：１の比率における、３～１０個の、好ましくは４～８個の炭素原子を有する少

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からなる混合物と、２～１０個の、好ましくは４～８個の炭素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構成されている、
ｂ）１０～８０質量％の、５００ｇ／モルを上回り４０００ｇ／モルまでの分子量を有する少なくとも１種のマクロジオール、前記マクロジオールは、ポリエーテルジオール、好ましくはポリテトラヒドロフランおよびアルカン鎖中に２～１０個の、好ましくは４～８個の炭素原子を有するアルカンジオールポリカーボネートならびにそれらの混合物からなる群から選択される、
ｃ）５～３０質量％の、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を有する複数の有機イソシアネート化合物からなる混合物、
ｄ）２～１０質量％の少なくとも１種のジヒドロキシカルボン酸、
ｅ）０～５質量％の、６２～５００ｇ／モルの平均分子量の少なくとも１種の二価アルコール、ならびに
ｆ）少なくとも１種の有機もしくは無機の中和剤を、化合物（ｄ）の少なくとも２０％がイオノゲンで、すなわち中和されて存在する量で
から構成されている。

【００４０】

ポリウレタンの製造のための構成成分の重付加は、好ましくは１８０℃までの、好ましくは１５０℃までの反応温度で、常圧下または自圧下に行われる。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、好ましくは水性分散液として存在し、この形で使用される。該ポリマー分散液のｐＨ値は、好ましくは５を上回るｐＨにまで、特に５．５～８．５のｐＨ値にまで調整される。

【００４１】

本発明により使用されるべき接着剤は、カルボキシレート基を含み、かつ好ましくは互いに架橋反応しうるかまたは外部架橋剤と架橋反応しうる更なる反応性基を含む。これらの反応性基は、好ましくは１００ｇの接着剤当たりに、０．０００１～０．５モルの量で、特に好ましくは０．０００５～０．５モルの量で存在する。カルボキシル基は、また、鹸化反応によっても形成されるので、ポリウレタン中にカルボキシル基の当初の含量なくしても架橋が生じうる。

【００４２】

本発明の一実施形態においては、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有する。好適な架橋剤は、例えば少なくとも２つ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つのカルボジイミド基を有する化合物、化学的にブロック化されたイソシアネート、封鎖されたイソシアネート、封鎖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。またアジリジン、オキサゾリンおよびエポキシドも適している。脂肪族ポリイソシアネート、特に水乳化性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。外部架橋剤は、好ましくは、分散液の固体含量に対して０．５～１０質量％の量で使用される。外部架橋剤は、架橋反応の前に、ポリウレタンに結合されておらず、ポリウレタン分散液中に溶解もしくは分散されている化合物である。しかしまた、ポリウレタンに結合されている架橋剤（内部架橋剤）も該当する。

【００４３】

本発明によるポリウレタン分散液は、本発明によれば、ラミネートの製造用の水性接着剤調合物において、すなわち大表面積の基材の接着のための、特に複合シートの製造のための水性貼り合わせ接着剤調合物において使用される。

【００４４】

従って、本発明は、複合シートの製造方法であって、上記の水性ポリウレタン分散液が提供される前記製造方法にも関する。この場合に、前記水性ポリマー分散液はそのままでまたは慣用の助剤と調合した後に水性接着剤調合物として使用できる。通常の助剤は、例えば湿潤剤、増粘剤、保護コロイド、光保護安定剤、殺生剤、抑泡剤などである。任意に

調合されるポリウレタン分散液は、プラスチックシートもしくは金属シート上に塗布され、そして１つ以上の更なるプラスチックシートおよび／または金属シートと接着されて複合シートとされる。

【００４５】

本発明による接着剤調合物は、可塑化樹脂（粘着付与剤）または別の可塑剤の添加を必要としない。複合シートの製造方法において、少なくとも２つの基材は、水性ポリマー分散液を使用して互いに接着される。前記基材は、大表面積のフレキシブルなコンポーネントであって、そのうち少なくとも１つが、好ましくは２つがポリマーシートであるコンポーネントである。

【００４６】

本発明による複合シートの製造方法では、本発明によるポリマー分散液または相応して調合された調合物は、接着されるべき基材上に、好ましくは０．１～２０ｇ／ｍ$^2$の層厚で、特に好ましくは１～７ｇ／ｍ$^2$の層厚で、例えばブレード塗布、塗抹などによって塗布される。通常の被覆方法、例えばロール塗布法、リバースロール塗布法、グラビアロール塗布法、リバースグラビアロール塗布法、ブラシ塗布法、バーコート法、スプレーコーティング法、エアブラシコーティング法、メニスカスコーティング法、カーテンコーティング法またはディップコーティング法を使用できる。分散液水のフラッシュオフのための短い時間後に（好ましくは１～６０秒後に）、被覆された基材を、次いで第二の基材と貼り合わせてよい。その際、温度は、例えば２０～２００℃、好ましくは２０～１００℃であり、かつ圧力は、例えば１００～３０００ｋＮ／ｍ$^2$、好ましくは３００～２０００ｋＮ／ｍ$^2$であってよい。

【００４７】

一実施形態においては、本発明によるポリマー分散液は、一成分剤として使用される。すなわち追加の架橋剤を用いない、特にイソシアネート架橋剤を用いない。しかしながら、本発明によるポリマー分散液は、二成分系接着剤であって、例えば水乳化性のイソシアネートなどの架橋成分が添加される接着剤を使用できる。前記基材の少なくとも１つは、前記接着剤で被覆された側に印刷または金属被覆がされてよい。

【００４８】

基材としては、例えばポリマーシート、特にポリエチレン（ＰＥ）、配向ポリプロピレン（ＯＰＰ）、非延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリアセテート、セロファンからなるポリマーシート、金属、例えばアルミニウムで被覆された（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製の金属シートが適している。上述のシートは、互いにまたは別の種類のシートと接着されてよく、例えばポリマーシートと金属シートとが接着されてよく、種々のポリマーシートが互いに接着されていてよい。上述のシートは、例えば印刷インキで印刷されていてもよい。

【００４９】

本発明の一実施形態は、上述の方法により得られた、すなわち上記の本発明による水性ポリウレタン分散液の１つを使用して製造された複合シートである。第一のシートの材料は、好ましくは、ＯＰＰ、ＣＰＰ、ＰＥ、ＰＥＴおよびＰＡから選択され、かつ第二のシートの材料は、好ましくはＯＰＰ、ＣＰＰ、ＰＥ、ＰＥＴ、ＰＡおよび金属シートから選択される。本発明の一実施形態においては、第一のシートおよび／または第二のシートは、本発明によるポリマー分散液で被覆されるその都度の側に印刷または金属被覆がされている。前記基材シートの厚さは、例えば５～１００μｍ、好ましくは５～４０μｍであってよい。好ましい複合シートの場合には、前記シート材料は、アルミニウムシート、印刷されたポリエステルシート、印刷されていないポリエステルシート、印刷されたポリアミドシート、印刷されていないポリアミドシート、ポリプロピレンシート、ポリエチレンシートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【００５０】

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の被覆の前に絶対に必要とい

うわけではない。しかし、より良い結果は、シート基材の表面が被覆前に変性される場合に得ることができる。この場合に、通常の表面処理を、例えば付着作用の強化のためにコロナ処理を使用することができる。コロナ処理または別の表面処理は、被覆組成物での十分な濡れ性のために必要な程度で実施される。通常は、この目的のためには、１平方メートルおよび１分当たり約１０ワットのコロナ処理が十分である。それに代えてまたはそれに加えて、任意にまた、プライマーまたは中間層を、シート基材および接着剤被覆の間で使用することもできる。更に、複合シートは、更なる追加の機能層、例えばバリヤ層、印刷層、インキ層もしくは塗料層または保護層を有してよい。前記機能層は、その際、外側に、すなわち接着剤で被覆された側と反対のシート基材側に、または内側に、シート基材と接着剤層との間に存在してよい。

【００５１】

本発明の利点は、非常に様々な基材を互いに接着、すなわち貼り合わせることができることであり、その際、本発明によるポリマー分散液は、基材上での接着剤調合物の良好な付着を保証し、かつ高い負荷を掛けることができる複合シートを製造でき、前記シートは、特にレトルト用途と、ホットフィル用途のために使用できる。

【００５２】

実施例

例Ｂ１

還流冷却器と温度計を有する丸底フラスコにおいて、ＯＨ価５３．１のアジピン酸／イソフタル酸およびヘキサンジオール－１，６からなるポリエステロール３４６．５ｇ（０．１６モル）、ＯＨ価５６．１のポリＴＨＦ３２８ｇ（０．１６モル）およびジメチロールプロピオン酸５１．５ｇ（０．３８４モル）ならびにアセトン６６ｇを装入する。ヘキサメチレンジイソシアネート１１２．５ｇ（０．６６９モル）を添加した後に、１１５℃の外部温度で９５分にわたり撹拌する。次いで、アセトン１０１６ｇで希釈し、室温に冷却する。溶液のＮＣＯ含量は、０．０４％で測定された。そこに、８．５％の水性アンモニア溶液６１．３ｇを入れた。１０分後に水１２３２ｇで分散させた。アセトンの蒸留後に、固体含量４１％の水性ポリウレタン分散液が得られた。

【００５３】

例Ｂ２

還流冷却器と温度計を有する丸底フラスコにおいて、ＯＨ価５３．１のアジピン酸／イソフタル酸およびヘキサンジオール－１，６からなるポリエステロール１２６．８ｇ（０．０６モル）、ＯＨ価６１．０のポリカーボネート１１０．４ｇ（０．０６モル）およびジメチロールプロピオン酸１９．３ｇ（０．１４４モル）ならびにアセトン２５ｇを装入する。トルイレンジイソシアネート４６ｇ（０．２６４モル）を添加した後に、１１５℃の外部温度で１８０分にわたり撹拌する。次いで、アセトン３８１ｇで希釈し、室温に冷却する。溶液のＮＣＯ含量は、０．２５４％で測定された。そこに、９％の水性アンモニア溶液２４ｇを入れた。１０分後に水３６０ｇで分散させた。アセトンの蒸留後に、固体含量４１％の水性ポリウレタン分散液が得られた。

【００５４】

比較例Ｖ１（EP 0615 988の例１に類似）

Luphen（登録商標）3621：プロピレンオキシド－ポリエーテル、ジメチロールプロピオン酸およびトルイレンジイソシアネートをベースとする、約５０％の固体含量を有するポリエーテルベースのポリウレタン分散液

比較例Ｖ２

Epotal（登録商標）Eco：アジピン酸／ブタンジオール－１，４、トルイ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およびアミノエチルアミノプロピオン酸からなるポリエステロールをベースとする、約４０％の固体含量を有するポリウレタン分散液

複合シートの製造および試験

厚さ３６μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）から成るシート上に、試験すべきポリウレタン分散液を５ｇ／ｍ$^2$の量で、３質量％のBasonat（登録商標）LR9056（脂肪

族イソシアネートをベースとする水乳化性イソシアネート架橋剤）を使用して塗布した。被覆されたシートを、更なるシート（アルミニウムシート）と一緒に圧縮した。

【００５５】

前記複合シートを、該シートを飽和水蒸気雰囲気において１２０℃で４５分にわたり処理することでレトルト処理にかけた。

【００５６】

１５ｍｍの幅のシート複合物の試験ストリップの剥離強さを、１００ｍｍ／分の引き離し速度で引張試験機を用いてＮ／１５ｍｍにおいて測定した。結果を第１表にまとめる。

【００５７】

第１表：剥離値

【表１】

| 例 | レトルト処理前の剥離値 [N/15 mm] | レトルト処理後の剥離値 [N/15 mm] |
|---|---|---|
| B1 | 4.9 | 5.0 |
| B2 | 3.2 | 4.7 |
| V1 Luphen® 3621 | 2.2 | 3.9 |
| V2 Epotal® Eco | 1.5 | 0.6 |

【００５８】

第１表の結果は、本発明による分散液Ｂ１およびＢ２が（市販されている）比較例Ｖ１およびＶ２を、その機械的特性において明らかに凌駕していることを示している。そのことは、水中での熱処理（レトルト処理）の前でも後でも当てはまる。

【国際調査報告】

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/073818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J175/06 C08G18/40 C08G18/44 C08G18/48 C08G18/66 C08G18/42
ADD.
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

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | US 6 235 384 B1 (VOSS PETER A [US] ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) column 1, line 64 - column 2, line 15 column 4, lines 42-50 column 6, line 20 - column 7, line 34 examples 1-4 ----- | 1-15 |
| X | US 5 532 058 A (ROLANDO THOMAS E [US] ET AL) 2 July 1996 (1996-07-02) column 1, lines 17-27 column 1, line 62 - column 3, line 28 column 6, line 12 - column 7, line 65 column 9, line 46 - column 10, line 19; examples 1-5 ----- -/-- | 1-15 |

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 7 February 2013 | 25/02/2013 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Neugebauer, Ute |

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/073818

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | DATABASE WPI<br>Week 200505<br>Thomson Scientific, London, GB;<br>AN 2005-042909<br>XP002691769,<br>& JP 2004 352905 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD) 16 December 2004 (2004-12-16)<br>abstract<br>----- | 1-15 |

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/073818

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| US 6235384 B1 | 22-05-2001 | CA 2239718 A1 | 04-12-1999 |
| | | US 6235384 B1 | 22-05-2001 |
| US 5532058 A | 02-07-1996 | NONE | |
| JP 2004352905 A | 16-12-2004 | NONE | |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/073818

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J175/06 C08G18/40 C08G18/44 C08G18/48 C08G18/66
C08G18/42
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff 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 | US 6 235 384 B1 (VOSS PETER A [US] ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22)<br>Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 2, Zeile 15<br>Spalte 4, Zeilen 42-50<br>Spalte 6, Zeile 20 - Spalte 7, Zeile 34<br>Beispiele 1-4<br>----- | 1-15 |
| X | US 5 532 058 A (ROLANDO THOMAS E [US] ET AL) 2. Juli 1996 (1996-07-02)<br>Spalte 1, Zeilen 17-27<br>Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 28<br>Spalte 6, Zeile 12 - Spalte 7, Zeile 65<br>Spalte 9, Zeile 46 - Spalte 10, Zeile 19;<br>Beispiele 1-5<br>----- | 1-15 |
| | -/-- | |

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"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)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum 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
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 7. Februar 2013 | 25/02/2013 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Neugebauer, Ute |

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/073818

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | DATABASE WPI<br>Week 200505<br>Thomson Scientific, London, GB;<br>AN 2005-042909<br>XP002691769,<br>& JP 2004 352905 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD) 16. Dezember 2004 (2004-12-16)<br>Zusammenfassung<br>----- | 1-15 |

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/073818

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| US 6235384 B1 | 22-05-2001 | CA 2239718 A1 | 04-12-1999 |
| | | US 6235384 B1 | 22-05-2001 |
| US 5532058 A | 02-07-1996 | KEINE | |
| JP 2004352905 A | 16-12-2004 | 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,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,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,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(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 カールーハインツ シューマッハー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット アム ビュルガーガルテン ３０
(72)発明者 クリストフ キーナー
ドイツ連邦共和国 ヴァイゼンハイム・アム・ザント カルミトシュトラーセ ２０

Ｆターム(参考) 4F071 AA46 AA53 AA53A AB09 AB09A AE20 AE20A AF19B AH04 BC01
CB03 CC05 CD01
4F100 AB01A AB01C AB10A AB10C AK01A AK01C AK04A AK04C AK07A AK07C
AK41A AK41C AK42 AK46A AK46C AK51B BA03 BA06 BA07 BA10A
BA10C BA13 GB23 HB311
4J004 AA14 CA04 CA06 CA08 CB03 CC02 CD08 FA06
4J040 EF051 EF111 EF281 GA05 GA07 GA20 HB08 HB26 HB28 HB29
HB32 HB34 JA02 JA09 JB02 KA16 MA02 MA10 MB03 NA06
PA30 QA02