(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2023 002 007 T5** 2025.02.20

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2023/204068**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2023 002 007.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2023/014492**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.04.2023**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **26.10.2023**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **20.02.2025**

(51) Int Cl.: ***C08L 75/08*** (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2022-070674 22.04.2022 JP

(71) Anmelder:
AGC Inc., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB, 80639 München, DE

(72) Erfinder:
Suzuki, Toyokazu, Tokyo, JP; Arai, Takeaki, Tokyo, JP; Furumi, Masahito, Tokyo, JP; Shimoma, Hitoshi, Tokyo, JP; Komine, Takuya, Tokyo, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **HAFTMITTELZUSAMMENSETZUNG, AUSGEHÄRTETES PRODUKT DER HAFTMITTELZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER HAFTMITTELZUSAMMENSETZUNG**

(57) Zusammenfassung: Es werden eine Haftmittelzusammensetzung, die ein gutes Filmbildungsvermögen aufweist und bezüglich der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung hervorragend ist, ein ausgehärtetes Produkt der Haftmittelzusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung der Haftmittelzusammensetzung bereitgestellt. Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist eine Haftmittelzusammensetzung, die ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol umfasst, wobei das Polyether-Polycarbonat-Polyol drei oder mehr Endgruppen in einem Molekül aufweist und eine Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, eine Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und eine Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, aufweist und ein Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in einem Molekül 10 bis 30 Massen-% beträgt.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Haftmittelzusammensetzung, ein ausgehärtetes Produkt der Haftmittelzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung der Haftmittelzusammensetzung.

Stand der Technik

[0002] In den Bereichen von Kraftfahrzeugen, Baumaterialien, Wasserfahrzeugen bzw. Schiffen, Luftfahrzeugen bzw. Flugzeugen und dergleichen wurden strukturelle Haftmittel zum Kleben von Materialien, wie z.B. Harzen, Glas, Metallen oder Keramik, und Beschichtungsmittel der Materialien vielfältig untersucht. Für die strukturellen Haftmittel und die Beschichtungsmittel sind eine Lichtbeständigkeit, eine gute Bruchfestigkeit und eine Bruchdehnung erforderlich.

[0003] Beispielsweise offenbart das Patentdokument 1 eine Poly(propylencarbonat)polyol-Zusammensetzung, die für ein Beschichtungsmittel verwendet wird, wobei die Zusammensetzung mindestens 95 % -OH-Endgruppen, eine Glasübergangstemperatur von etwa -20 °C bis etwa 60 °C, einen Polydispersitätsindex von weniger als 2, ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) von weniger als 15 kDa und mehr als 95 % Carbonat-Verknüpfungen zwischen benachbarten Monomereinheiten in den Polycarbonatketten aufweist, und es ist angegeben, dass die Poly(propylencarbonat)polyol-Zusammensetzung bezüglich der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung hervorragend ist.

[0004] Das Patentdokument 2 offenbart eine Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung auf Urethan-Basis, umfassend: Ein Hauptmittel, das ein Urethan-Vorpolymer mit einer Isocyanatgruppe umfasst; und ein Aushärtungsmittel, das eine bestimmte Polyolverbindung mit Ethylenoxid an einem Ende aufweist und die drei aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppen in einem Molekül aufweist, d.h. die trifunktional ist, und es ist angegeben, dass die Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung auf Urethan-Basis ein Anfangshaftvermögen und ein Langzeithaftvermögen aufweist, die hervorragend sind.

Dokumentenliste

Patentdokumente

Patentdokument 1: JP 2013-543929 A

Patentdokument 2: WO 2019/240046 A

Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0005] Die im Patentdokument 1 beschriebene Poly(propylencarbonat)polyol-Zusammensetzung weist jedoch ein Problem einer hohen Viskosität und einer geringen Wärmestabilität auf und weist ferner ein Problem eines geringen Filmbildungsvermögens auf, wenn sie für ein Urethanharz verwendet wird. Die Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung auf Urethan-Basis, die im Patentdokument 2 beschrieben ist, weist eine unzureichende Lichtbeständigkeit auf und ist verbesserungsfähig.

[0006] Die vorliegende Erfindung soll solche Probleme lösen und eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Haftmittelzusammensetzung, die ein gutes Filmbildungsvermögen aufweist und eine Lichtbeständigkeit, eine Bruchfestigkeit und eine Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts aufweist, die hervorragend sind, eines ausgehärteten Produkts der Haftmittelzusammensetzung und eines Verfahrens zur Herstellung der Haftmittelzusammensetzung.

Lösung des Problems

[0007] Die vorliegenden Erfinder haben zum Lösen des Problems sorgfältige Untersuchungen durchgeführt und als Ergebnis gefunden, dass die Probleme durch eine Haftmittelzusammensetzung gelöst werden können, die ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol mit einer spezifischen Struktur umfasst. Auf diese Weise haben die vorliegenden Erfinder die vorliegende Erfindung gemacht.

Insbesondere ist die vorliegende Erfindung wie folgt.

[0008] [1] Haftmittelzusammensetzung, umfassend: ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende; und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol, wobei
das Polyether-Polycarbonat-Polyol drei oder mehr Endgruppen in einem Molekül aufweist und eine Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, eine Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und eine Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, aufweist und ein Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in einem Molekül 10 bis 30 Massen-% beträgt.

[0009] [2] Haftmittelzusammensetzung nach [1], wobei ein Hydroxylzahl-äquivalentes Molekulargewicht des Polyether-Polycarbonat-Polyols 500 bis 20000 beträgt.

[0010] [3] Haftmittelzusammensetzung nach [1] oder [2], wobei eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) des Polyether-Polycarbonat-Polyols, ausgedrückt durch ein Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (Mw) zu dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn), 1,05 bis 3,00 beträgt.

[0011] [4] Haftmittelzusammensetzung nach einem von [1] bis [3], wobei der Anteil einer Bestandteilseinheit, in der die Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und die Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in dieser Reihenfolge in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol kettenartig angeordnet sind, 2 Massen-% oder mehr beträgt.

[0012] [5] Haftmittelzusammensetzung nach einem von [1] bis [4], wobei die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, des Polyether-Polycarbonat-Polyols mindestens eine Bestandteilseinheit ist, die aus der Gruppe, bestehend aus einer Bestandteilseinheit, die von Ethylenoxid abgeleitet ist, und einer Bestandteilseinheit, die von Propylenoxid abgeleitet ist, ausgewählt ist.

[0013] [6] Haftmittelzusammensetzung nach einem von [1] bis [5], wobei die Endgruppen des Polyether-Polycarbonat-Polyols Hydroxylgruppen sind.

[0014] [7] Haftmittelzusammensetzung nach einem von [1] bis [6], wobei ein verhundertfachtes Molverhältnis von Isocyanatgruppen in dem Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende zu Hydroxylgruppen in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol 80 oder mehr und 150 oder weniger beträgt.

[0015] [8] Haftmittelzusammensetzung nach einem von [1] bis [7], wobei ein Gehalt des Polyether-Polycarbonat-Polyols 10 bis 70 Massen-% auf der Basis einer Gesamtmenge der Haftmittelzusammensetzung beträgt.

[0016] [9] Haftmittelzusammensetzung nach einem von [1] bis [8], die ferner ein Kettenverlängerungsmittel umfasst.

[0017] [10] Ausgehärtetes Produkt, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung nach einem von [1] bis [9] erhalten worden ist.

[0018] [11] Verfahren zur Herstellung einer Haftmittelzusammensetzung, die ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol umfasst, wobei das Verfahren umfasst:

> Polymerisieren eines Initiators mit drei oder mehr aktiver Wasserstoff-enthaltenden Gruppen in einem Molekül, eines cyclischen Ethers und von Kohlendioxid in der Gegenwart eines Katalysators zum Erhalten eines Polyether-Polycarbonat-Polyols; und Mischen des Polyether-Polycarbonat-Polyols und eines Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende,
>
> wobei ein Anteil einer Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in einem Molekül des Polyether-Polycarbonat-Polyols 10 bis 30 Massen-% beträgt.

[0019] [12] Verfahren zur Herstellung einer Haftmittelzusammensetzung nach [11], wobei der Katalysator mindestens einen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Metallcyanid-Komposit-Komplexkatalysator und einem Metall-Salen-Komplexkatalysator, umfasst.

[0020] [13] Verfahren zur Herstellung einer Haftmittelzusammensetzung nach [11] oder [12], wobei das Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende ein Reaktionsprodukt ist, das durch Umsetzen eines Polyols und einer Polyisocyanatverbindung erhalten wird, derart, dass ein verhundertfachtes Molverhältnis von Isocyanat-

gruppen in der Polyisocyanatverbindung zu Hydroxylgruppen in dem Polyol 110 oder mehr und 600 oder weniger beträgt.

Vorteilhafte Effekte der Erfindung

[0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Haftmittelzusammensetzung bereitgestellt werden, die ein gutes Filmbildungsvermögen aufweist und bezüglich der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts hervorragend ist, und es können ein ausgehärtetes Produkt der Haftmittelzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung der Haftmittelzusammensetzung bereitgestellt werden.

Beschreibung von Ausführungsformen

[0022] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend detailliert beschrieben.

[0023] Wie hier verwendet können solche, die als bevorzugt angesehen werden, gegebenenfalls eingesetzt werden, und es kann davon ausgegangen werden, dass Kombinationen von bevorzugten davon mehr bevorzugt sind.

[0024] Wie hier verwendet bedeutet die Beschreibung von „XX bis YY“ „XX oder mehr und YY oder weniger“.

[0025] Wie hier verwendet können für bevorzugte Zahlenwertbereiche (beispielsweise Gehaltbereiche) untere Grenzwerte und obere Grenzwerte, die stufenweise beschrieben sind, jeweils unabhängig kombiniert werden. Beispielsweise kann aufgrund der Beschreibung von „vorzugsweise 10 bis 90, mehr bevorzugt 30 bis 60“ „der bevorzugte untere Grenzwert (10)“ und „der mehr bevorzugte obere Grenzwert (60)“ auch zu „10 bis 60“ kombiniert werden. In den hier beschriebenen Zahlenwertbereichen können die oberen Grenzwerte oder unteren Grenzwerte der Zahlenwertbereiche durch Werte ersetzt werden, die in den Beispielen gezeigt sind.

[0026] Wie hier verwendet steht eine „Einheit“, die ein Polymer bildet, für eine Atomgruppe, die durch die Polymerisation eines Monomers gebildet wird.

[0027] Wie hier verwendet umfasst eine Endgruppe nicht nur eine funktionelle Gruppe am Ende einer Hauptkette eines Polymers, sondern auch eine funktionelle Gruppe am Ende einer verzweigten Kette, die zu einer Hauptkette äquivalent ist.

<Haftmittelzusammensetzung>

[0028] Die vorliegende Erfindung ist eine Haftmittelzusammensetzung, umfassend: Ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende; und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol, wobei das Polyether-Polycarbonat-Polyol drei oder mehr Endgruppen in einem Molekül aufweist und eine Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, eine Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und eine Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, aufweist und ein Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in einem Molekül 10 bis 30 Massen-% beträgt.

[0029] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung weist ein gutes Filmbildungsvermögen auf und ist bezüglich der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts davon hervorragend. Jeder Bestandteil wird nachstehend beschrieben.

[Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende]

[0030] Ein „Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende“ ist eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe mindestens an einem Teil der Enden der Molekülkette, die durch Umsetzen einer Polyisocyanatverbindung mit einer Verbindung mit zwei oder mehr aktiver Wasserstoff-enthaltenden Gruppen in einem Molekül (nachstehend als „Verbindung mit aktivem Wasserstoff“ bezeichnet) erhalten wird.

[0031] Das Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende wird durch Umsetzen einer Polyisocyanatverbindung mit einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff, so dass Isocyanatgruppen im Überschuss bezogen auf aktiver Wasserstoff-enthaltenden Gruppen vorliegen, erhalten. Beispiele für die aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppe umfassen eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe und eine Iminogruppe.

[0032] Beispiele für eine solche Verbindung mit aktivem Wasserstoff umfassen Polyole mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen in einem Molekül und Polyamine mit zwei oder mehr Aminogruppen in einem Molekül, und die Verbindung mit aktivem Wasserstoff ist vorzugsweise ein Polyol.

(Polyol)

[0033] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) des Polyols beträgt im Hinblick darauf, dass die Viskosität des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende, das durch eine Reaktion mit einer Polyisocyanatverbindung erhalten worden ist, eine mäßige Fluidität bei Raumtemperatur (25 °C) aufweist, vorzugsweise 1000 bis 50000, mehr bevorzugt 3000 bis 30000. In der vorliegenden Erfindung ist das Mn ein Wert, der durch das gleiche Verfahren wie das Verfahren zur Messung des Mn des später beschriebenen Polyether-Polycarbonat-Polyols erhalten wird. Wenn das Mn des Polyols innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, einfach gut gemacht.

[0034] Wenn das Polyol eine Verbindung mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen ist, sind das Molekulargewicht, das Grundgerüst und dergleichen davon nicht speziell beschränkt. Beispiele für das Polyol umfassen Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polymerpolyole, Poly(meth)acrylpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyole auf Rizinusöl-Basis und Polyolefinpolyole, und diejenigen, die in [0016] bis [0028] von JP 2020-37689 A beschrieben sind, können ohne spezielle Beschränkung verwendet werden. Eine Art davon kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr davon können in einer Kombination verwendet werden.

[0035] Als das Polyol kann ein Polymerpolyol, in dem ein Polymer mit einer Einheit auf der Basis eines (Meth)acrylat-Monomers in einem Polyetherpolyol dispergiert ist, ebenfalls verwendet werden. Das Polymerpolyol kann ein handelsübliches Produkt sein und Beispiele dafür umfassen die „ULTIFLOW (eingetragene Marke)“-Reihe und die „SHARPFLOW (eingetragene Marke)“-Reihe (die Vorstehenden werden von Sanyo Chemical Industries, Ltd. hergestellt), sowie die „EXCENOL (eingetragene Marke)“-Reihe (hergestellt von AGC).

[0036] Ferner kann ein später beschriebenes Polyether-Polycarbonat-Polyol mit drei oder mehr Endgruppen in einem Molekül verwendet werden.

[0037] Wie hier verwendet steht (Meth)acryl für Acryl und/oder Methacryl und ein (Meth)acrylat steht für ein Acrylat und/oder ein Methacrylat.

(Polyisocyanatverbindung)

[0038] Die Polyisocyanatverbindung, die für die Herstellung des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende verwendet wird, ist eine organische Verbindung mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen in einem Molekül. Die Anzahl von Isocyanatgruppen in einem Molekül beträgt vorzugsweise 2 bis 4. Eine Polyisocyanatverbindung kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Polyisocyanatverbindungen können in einer Kombination verwendet werden.

[0039] Beispiele für die Polyisocyanatverbindung umfassen unverzweigte oder verzweigte aliphatische Diisocyanatverbindungen, wie z.B. Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Lysindiisocyanat, 2-Methylpentan-1,5-diisocyanat und 3-Methylpentan-1,5-diisocyanat;
alicyclische Diisocyanatverbindungen, wie z.B. Norbornandiisocyanat (NBDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), hydriertes Xylylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatmethyl)cyclohexan und Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12}MDI);
aromatische Diisocyanatverbindungen, wie z.B. Tolylendiisocyanat (TDI), 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat, Xylylendiisocyanat, α,α,α',α'-Tetramethylxylylendiisocyanat, 4,4'-Dibenzyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Dialkyldiphenylmethandiisocyanat und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat; und
Polyisocyanatverbindungen mit drei oder mehr Isocyanatgruppen in einem Molekül, wie z.B. Isocyanurat-modifizierte Produkte der vorstehend beschriebenen Diisocyanatverbindungen; Biuret-modifizierte Produkte der vorstehend beschriebenen Diisocyanatverbindungen; Allophanat-modifizierte Produkte der vorstehend beschriebenen Diisocyanatverbindungen; Carbodiimid-modifizierte Produkte der vorstehend beschriebenen

Diisocyanatverbindungen; tri- und höherfunktionelle Urethan-Vorpolymere mit Isocyanatgruppenende (Adduktmodifizierte Produkte), die durch Umsetzen der vorstehend beschriebenen Diisocyanatverbindungen mit Polyolen mit drei oder mehr Hydroxylgruppen in einem Molekül erhalten werden; wasserdispergierbare Polyisocyanatverbindungen, wie z.B. wasserdispergierbare Isocyanate und Blockisocyanate; und Triphenylmethantriisocyanat.

[0040] Beispiele für handelsübliche Produkte der Isocyanurat-modifizierten Produkte umfassen DURANATE TPA-100 und DURANATE TKA-100 (beide werden von Asahi Kasei Corporation hergestellt) und Coronate HX (hergestellt von Tosoh Corporation).

[0041] Beispiele für handelsübliche Produkte der Biuret-modifizierten Produkte umfassen DURANATE 24A-100 und DURANATE 22A-75P (beide werden von Asahi Kasei Corporation hergestellt).

[0042] Beispiele für handelsübliche Produkte des tri- und höherfunktionellen Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende umfassen Coronate L, Coronate L-55E und Coronate L-45E (alle werden von Tosoh Corporation hergestellt).

[0043] Beispiele für handelsübliche Produkte der wasserdispergierbaren Isocyanate umfassen DURANATE WB40-100, DURANATE WB40-80D, DURANATE WT20-100, DURANATE WL70-100, DURANATE WE50-100 und DURANATE WR80-70P (alle werden von Asahi Kasei Corporation hergestellt), und Aquanate 105, Aquanate 130, Aquanate 140, Aquanate 200 und Aquanate 210 (alle werden von Tosoh Corporation hergestellt).

[0044] Beispiele für handelsübliche Produkte der Blockisocyanate umfassen SU-268A, NBP-211, MEIKANATE CX, MEIKANATE TP-10 und DM-6400 (alle werden von Meisei Chemical Works, Ltd. hergestellt); WM44-L70G (hergestellt von Asahi Kasei Corporation); Aqua BI200 und Aqua BI220 (alle werden von Baxenden chemicals hergestellt); TAKELAC W und TAKELAC WPB (alle werden von Mitsui Chemicals, Inc. hergestellt); BURNOCK (hergestellt von DIC CORPORATION); und ELASTRON (hergestellt von Daiichikogyo Co., Ltd.).

[0045] Der Gehalt von Isocyanatgruppen in der Polyisocyanatverbindung beträgt im Hinblick auf das Erhalten einer Haftmittelzusammensetzung, die bezüglich der Reaktivität der Polyisocyanatverbindung mit der Verbindung mit aktivem Wasserstoff hervorragend ist, und bezüglich der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts hervorragend ist, vorzugsweise 20 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 25 Massen-% oder mehr und mehr bevorzugt 30 Massen-% oder mehr und vorzugsweise 50 Massen-% oder weniger, mehr bevorzugt 45 Massen-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 40 Massen-% oder weniger.

[0046] Bevorzugte spezifische Beispiele für die Polyisocyanatverbindung, die Isocyanatgruppen in dem bevorzugten Bereich enthält, sind aliphatische Diisocyanatverbindungen, alicyclische Diisocyanatverbindungen und aromatische Diisocyanatverbindungen und umfassen MDI (Isocyanatgruppengehalt 33,6 Massen-%), polymeres MDI (Isocyanatgruppengehalt 31,0 Massen-%), rohes MDI (ein Gemisch aus MDI und Triphenylmethantriisocyanat, Isocyanatgruppengehalt 30,0 bis 32,6 Massen-%) und IPDI (Isocyanatgruppengehalt 37,8 Massen-%).

[0047] Wenn das Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende erhalten wird, beträgt das 100-fache des Molverhältnisses der Isocyanatgruppen in der Polyisocyanatverbindung zu den Hydroxylgruppen in dem Polyol (Isocyanatgruppe/Hydroxylgruppe) vorzugsweise 110 oder mehr und 600 oder weniger.

[0048] Ein solches Molverhältnis beträgt vorzugsweise 120 oder mehr, mehr bevorzugt 125 oder mehr und mehr bevorzugt 130 oder mehr und vorzugsweise 500 oder weniger, mehr bevorzugt 450 oder weniger und noch mehr bevorzugt 400 oder weniger. Wenn das Molverhältnis innerhalb des bevorzugten Bereichs liegt, kann ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende mit einer mäßigen Molekülkettenlänge hergestellt werden und daher verbessert sich die Produktivität stärker. Das Molverhältnis innerhalb des bevorzugten Bereichs ist auch im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts bevorzugt, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

[0049] Das Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende kann durch Umsetzen eines Polyols mit einer Polyisocyanatverbindung hergestellt werden.

[0050] Zur Herstellung des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende kann gegebenenfalls ein Katalysator verwendet werden. Beispiele für den Katalysator umfassen Verbindungen auf tertiäres Amin-Basis; Verbindungen auf Zinn-Basis; und Verbindungen auf Nicht-Zinn-Basis. Ein Katalysator kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Katalysatoren können in einer Kombination verwendet werden.

[0051] Beispiele für die Verbindungen auf tertiäres Amin-Basis umfassen Triethylamin, Triethylendiamin und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU).

[0052] Beispiele für die Verbindungen auf Zinn-Basis umfassen Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndibromid, Dibutylzinndimaleat, Dibutylzinndilaurat (DBTDL), Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinnsulfid, Tributylzinnsulfid, Tributylzinnoxid, Tributylzinnacetat, Triethylzinnethoxid, Tributylzinnethoxid, Dioctylzinnoxid, Tributylzinnchlorid, Tributylzinntrichloracetat und Zinn-2-ethylhexanoat.

[0053] Beispiele für die Verbindungen auf Nicht-Zinn-Basis umfassen Verbindungen auf Titan-Basis, wie z.B. Dibutyltitandichlorid, Tetrabutyltitanat und Butoxytitantrichlorid; Verbindungen auf Blei-Basis, wie z.B. Bleioleat, Blei-2-ethylhexanoat, Bleibenzoat und Bleinaphthenat; Verbindungen auf Eisen-Basis, wie z.B. Eisen-2-ethylhexanoat und Eisenacetylacetonat; Verbindungen auf Kobalt-Basis, wie z.B. Kobaltbenzoat und Kobalt-2-ethylhexanoat; Verbindungen auf Zink-Basis, wie z.B. Zinknaphthenat und Zink-2-ethylhexanoat; und Verbindungen auf Zirkonium-Basis, wie z.B. Zirkoniumnaphthenat.

[0054] Die Menge des verwendeten Katalysators, wenn der Katalysator verwendet wird, beträgt vorzugsweise 0,001 Massenteile oder mehr, mehr bevorzugt 0,002 Massenteile oder mehr und noch mehr bevorzugt 0,003 Massenteile oder mehr und vorzugsweise 1,0 Massenteil oder weniger, mehr bevorzugt 0,2 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 0,05 Massenteile oder weniger bezogen auf 100 Massenteile der Gesamtmenge des Polyols und der Polyisocyanatverbindung.

[0055] Zur Herstellung des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende kann gegebenenfalls ein Lösungsmittel verwendet werden.

[0056] Beispiele für die Lösungsmittel umfassen Ketone, wie z.B. Aceton und Methylethylketon; Ester, wie z.B. Ethylacetat; und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol und Xylol. Ein Lösungsmittel kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Lösungsmittel können in einer Kombination verwendet werden.

[0057] Die Menge des verwendeten Lösungsmittels, wenn das Lösungsmittel verwendet wird, beträgt vorzugsweise 30 Massenteile oder mehr, mehr bevorzugt 40 Massenteile oder mehr und noch mehr bevorzugt 50 Massenteile oder mehr und vorzugsweise 500 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 450 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 400 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen der Gesamtmenge des Polyols und der Polyisocyanatverbindung.

[0058] Beispiele für das Verfahren zur Herstellung des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende umfassen die nachstehend beschriebenen Verfahren.

[0059] Herstellungsverfahren 1: Ein Verfahren des zusammen Einbringens eines Polyols, einer Polyisocyanatverbindung, eines optionalen Katalysators und eines optionalen Lösungsmittels

[0060] Herstellungsverfahren 2: Ein Verfahren des Einbringens eines Polyols, eines optionalen Katalysators und eines optionalen Lösungsmittels und des tropfenweisen Zusetzens einer Polyisocyanatverbindung zu diesen

[0061] In dem Fall des Herstellungsverfahrens 2 werden die niedermolekularen Bestandteile in den Ausgangsmaterialien bevorzugt umgesetzt, die Molekulargewichtsverteilung kann stärker verengt werden und die Reaktion kann leicht kontrolliert werden.

[0062] Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 50 °C oder mehr, mehr bevorzugt 60 °C oder mehr und noch mehr bevorzugt 65 °C oder mehr und weniger als 100 °C, mehr bevorzugt 95 °C oder weniger und noch mehr bevorzugt 85 °C oder weniger. Wenn die Reaktionstemperatur innerhalb des Bereichs liegt, werden Nebenreaktionen, die von der Urethanreaktion verschieden sind, leicht verhindert und daher wird das gewünschte Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende einfach erhalten.

[0063] Nach dem Ende der Reaktion kann ein Reaktionsabbruchmittel zum Deaktivieren des Katalysators zugesetzt werden. Beispiele für das Reaktionsabbruchmittel umfassen Acetylaceton. Zwei oder mehr Reaktionsabbruchmittel können in einer Kombination verwendet werden.

[0064] Der Gehalt des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende beträgt vorzugsweise 30 bis 90 Massen-%, mehr bevorzugt 35 bis 80 Massen-% und noch mehr bevorzugt 40 bis 70 Massen-% auf der Basis der Gesamtmenge der Haftmittelzusammensetzung. Wenn der Gehalt des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende größer als der untere Grenzwert oder damit identisch ist, wird die Bruchfestigkeit des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, gut, und wenn er kleiner als der obere Grenzwert oder damit identisch ist, werden die Dehnungseigenschafen des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, gut.

[Polyether-Polycarbonat-Polyol]

[0065] Das Polyether-Polycarbonat-Polyol weist drei oder mehr Endgruppen in einem Molekül auf und weist eine Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, eine Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und eine Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, auf.

[0066] Wenn das Polyether-Polycarbonat-Polyol weniger als drei Endgruppen in einem Molekül aufweist, können die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, abnehmen. Diesbezüglich ist es bevorzugt, dass das Polyether-Polycarbonat-Polyol vier oder mehr Endgruppen in einem Molekül aufweist. Das Polyether-Polycarbonat-Polyol weist im Hinblick auf das Ermöglichen eines Verhinderns einer hohen Viskosität, die durch die Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxylgruppe verursacht wird, eine einfache Handhabung beim Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung und ein einfaches Beschichten vorzugsweise 10 oder weniger Endgruppen und mehr bevorzugt 8 oder weniger Endgruppen in einem Molekül auf.

[0067] Die drei oder mehr Endgruppen in einem Molekül des Polyether-Polycarbonat-Polyols sind vorzugsweise aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppen. Beispiele für die aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppe umfassen eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe und eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom aufweist, das an ein Stickstoffatom gebunden ist. Die aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppe ist vorzugsweise eine Hydroxylgruppe.

[0068] Das Hydroxylzahl-äquivalente Molekulargewicht des Polyether-Polycarbonat-Polyols beträgt vorzugsweise 500 bis 20000, mehr bevorzugt 700 bis 15000, noch mehr bevorzugt 800 bis 10000 und noch mehr bevorzugt 900 bis 8000. Wenn das Hydroxylzahl-äquivalente Molekulargewicht 500 oder mehr beträgt, wird die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, noch besser, und wenn das Hydroxylzahl-äquivalente Molekulargewicht 20000 oder weniger beträgt, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, noch besser.

[0069] Das Hydroxylzahl-äquivalente Molekulargewicht des Polyether-Polycarbonat-Polyols ist das Molekulargewicht, das unter Verwendung des Werts berechnet wird, der durch Einsetzen der Hydroxylzahl, die gemäß JIS K 1557 (2007) berechnet wird, in die Formel [56100/(Hydroxylzahl)] × (Anzahl funktionellen Gruppen) erhalten wird. Insbesondere wird es in dem Verfahren gemessen, das in später beschriebenen Beispielen beschrieben ist.

[0070] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) des Polyether-Polycarbonat-Polyols beträgt vorzugsweise 750 bis 30000, mehr bevorzugt 1000 bis 22000, noch mehr bevorzugt 1200 bis 15000 und noch mehr bevorzugt 1300 bis 12000. Wenn das Zahlenmittel des Molekulargewichts 750 oder mehr beträgt, wird die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, noch besser, und wenn das Zahlenmittel des Molekulargewichts 30000 oder weniger beträgt, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, noch besser.

[0071] Die Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn), die durch das Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (Mw) zu dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) des Polyether-Polycarbonat-Polyols dargestellt ist, beträgt im Hinblick auf eine noch bessere Lichtbeständigkeit, Bruchfestigkeit und Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, vorzugsweise 1,05 bis 3,00, mehr bevorzugt 1,07 bis 2,50 und noch mehr bevorzugt 1,10 bis 2,00.

[0072] Das Mn und die Molekulargewichtsverteilung des Polyether-Polycarbonat-Polyols sind Werte, die durch eine Messung durch das nachstehend beschriebene Verfahren erhalten werden.

[0073] Für verschiedene Arten von monodispersem Polystyrol mit verschiedenen Polymerisationsgraden als Standardproben für eine Molekulargewichtsmessung wird eine Messung unter Verwendung eines handelsüblichen GPC-Messgeräts (HLC-8320GPC, hergestellt von Tosoh Techno-System, Inc.) durchgeführt und eine Kalibrierungskurve wird auf der Basis der Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Retentionszeit des Polystyrols erstellt. Das Polyether-Polycarbonat-Polyol, das eine Messprobe ist, wird mit Tetrahydrofuran auf 0,5 Massen-% verdünnt und durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,5 µm geschickt, und dann wird für die Messprobe eine Messung unter Verwendung des GPC-Messgeräts durchgeführt. Das GPC-Spektrum der Messprobe wird unter Verwendung der Kalibrierungskurve einer Computeranalyse unterzogen, so dass das Mn und das Mw der Messprobe erhalten werden.

[0074] Die Molekulargewichtsverteilung ist der Wert, der aus dem Mw und dem Mn berechnet wird und ist das Verhältnis von Mw zu Mn („Mw/Mn“).

[0075] Der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist (Anteil von CO_2) in einem Molekül des Polyether-Polycarbonat-Polyols beträgt 10 bis 30 Massen-%. Wenn der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, weniger als 10 Massen-% beträgt, können die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, abnehmen. Wenn der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, 30 Massen-% übersteigt, wird die Viskosität zu hoch und die Bearbeitbarkeit wird schlecht, und das Filmbildungsvermögen der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann abnehmen. Im Hinblick darauf beträgt der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, vorzugsweise 11 bis 28 Massen-%, mehr bevorzugt 12 bis 26 Massen-%. Der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, wird durch das Verfahren gemessen, das in später beschriebenen Beispielen beschrieben ist.

[0076] Der Anteil einer Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, der Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, die in dieser Reihenfolge kettenartig angeordnet sind (nachstehend auch als CO_2-AO-CO_2-Kette bezeichnet), in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol beträgt im Hinblick darauf, dass die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, noch besser wird, vorzugsweise 2 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 2,5 Massen-% oder mehr und noch mehr bevorzugt 2,6 Massen-% oder mehr. Der Anteil der CO_2-AO-CO_2-Kette beträgt im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Wärmestabilität des Polyether-Polycarbonat-Polyols und des Filmbildungsvermögens der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 50 Massen-% oder weniger, mehr bevorzugt 40 Massen-% oder weniger, noch mehr bevorzugt 30 Massen-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 20 Massen-% oder weniger.

[0077] Der Anteil einer Bestandteilseinheit, in der die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, in dieser Reihenfolge kettenartig angeordnet sind (nachstehend auch als AO-AO-AO-Kette bezeichnet), in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol beträgt im Hinblick auf ein besseres Ausüben des Effekts der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 30 bis 80 Massen-%, mehr bevorzugt 35 bis 75 Massen-%, noch mehr bevorzugt 40 bis 75 Massen-%, und noch mehr bevorzugt 40 bis 72 Massen-%.

[0078] Der Anteil einer Bestandteilseinheit, in der die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und die Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in dieser Reihenfolge kettenartig angeordnet sind (nachstehend auch als AO-AO-CO_2-Kette bezeichnet), in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol beträgt im Hinblick auf ein

besseres Ausüben des Effekts der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 8 bis 60 Massen-%, mehr bevorzugt 15 bis 55 Massen-% und noch mehr bevorzugt 20 bis 50 Massen-%.

[0079] Der Anteil der CO_2-AO-CO_2-Kette, der Anteil der AO-AO-AO-Kette und der Anteil der AO-AO-CO_2-Kette in einem Polyether-Polycarbonat-Polyol können beispielsweise, wenn der cyclische Ether AO Propylenoxid PO ist, durch Lösen des Polyether-Polycarbonat-Polyols in Deuterochloroform, so dass 10 Massen-% erhalten werden, Messen des ^{1}H-NMR mit einem NMR-Gerät bei einer Auflösung von 400 MHz und Berechnen mit den erhaltenen Ergebnissen von dem Flächenverhältnis des von einer Methylgruppe abgeleiteten 3H-Peaks (δ1,34 ppm) von Propylenoxid PO als cyclischen Ether AO, bei dem beide Enden an Carbonat angrenzen, des von einer Methylgruppe abgeleiteten 3H-Peaks (δ1,29 ppm) von PO, bei dem ein Ende an Carbonat angrenzt und das andere Ende an PO angrenzt, und des von einer Methylgruppe abgeleiteten 3H-Peaks (δ1,14 ppm) von PO, bei dem beide Enden an PO angrenzen, gemessen werden. Insbesondere können die Anteile durch das in Beispielen beschriebene Verfahren gemessen werden.

[0080] Der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, kann auf der Basis des vorstehend beschriebenen Flächenverhältnisses berechnet werden.

[0081] Der Gesamtgehalt der Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, der Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol kann vorzugsweise 80 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 90 Massen-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 95 Massen-% oder mehr und 100 Massen-% betragen. Das Polyether-Polycarbonat-Polyol kann nur aus der Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, der Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, bestehen.

(Initiator)

[0082] Der Initiator, der die Bestandteilseinheit bildet, die von einem Initiator abgeleitet ist, des Polyether-Polycarbonat-Polyols weist vorzugsweise drei oder mehr aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppen in einem Molekül im Hinblick darauf auf, dass die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, hervorragend gemacht wird. Beispiele für die aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppe umfassen eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe und eine Aminogruppe mit einen Wasserstoffatom, das an ein Stickstoffatom gebunden ist. Die aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppe ist vorzugsweise eine Hydroxylgruppe.

[0083] Der Initiator weist im Hinblick auf das Ermöglichen eines Verhinderns einer hohen Viskosität, die durch die Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxylgruppe verursacht wird, eine einfache Handhabung des Aushärtens der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung und ein einfaches Beschichten mehr bevorzugt 4 oder mehr aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppen in einem Molekül und vorzugsweise 10 oder weniger, mehr bevorzugt 8 oder weniger aktiver Wasserstoff-enthaltende Gruppen in einem Molekül auf.

[0084] Der Initiator weist im Hinblick auf eine bessere Lichtbeständigkeit des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, vorzugsweise 3,0 Mol oder weniger, mehr bevorzugt 2,5 Mol oder weniger, noch mehr bevorzugt 2,0 Mol oder weniger Bestandteilseinheiten, die von einem cyclischen Ether abgeleitet sind, pro Molekül auf oder kann 0,0 Mol davon aufweisen.

[0085] Der Initiator kann ein Polyol ohne Bestandteilseinheiten sein, die von einem cyclischen Ether abgeleitet sind.

[0086] Wenn der Initiator eine Bestandteilseinheit umfasst, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, ist die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, im Hinblick darauf, das ausgehärtete Produkt, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, flexibler zu machen, vorzugsweise eine Bestandteilseinheit, die von Ethylenoxid abgeleitet ist, oder eine Bestandteilseinheit, die von Propylenoxid abgeleitet ist.

[0087] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) des Initiators beträgt vorzugsweise 40 bis 3000, mehr bevorzugt 40 bis 2000, noch mehr bevorzugt 55 bis 2000 und noch mehr bevorzugt 60 bis 1500. In der vorlie-

genden Erfindung ist das Mn ein Wert, der durch das gleiche Verfahren wie das vorstehend beschriebene Verfahren zur Messung des Mn des Polyether-Polycarbonat-Polyols erhalten wird. Wenn das Mn des Initiators innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, kann der Initiator gemäß den erforderlichen Eigenschaften des ausgehärteten Produkts unter Verwendung des Polyols, das aus dem Initiator besteht, vielfältig ausgewählt werden und eine ausreichende Menge CO_2 kann eingeführt werden.

[0088] Spezifische Beispiele für den Initiator umfassen drei- oder höherwertige mehrwertige Alkohole, wie z.B. Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Diglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Glukose, Sorbit, Dextrose, Fruktose, Saccharose, Methylglukosid und Zucker oder Derivate davon, die von denjenigen, die vorstehend beschrieben worden sind, verschieden sind. Der vorstehende Initiator umfasst auch verschiedene optische Isomere. Beispiele dafür umfassen auch Polyetherpolyole mit einem Hydroxylzahl-äquivalenten Molekulargewicht von 50 bis 8000, die durch Umsetzen derselben mit einer geringen Menge eines Alkylenoxids erhalten werden.

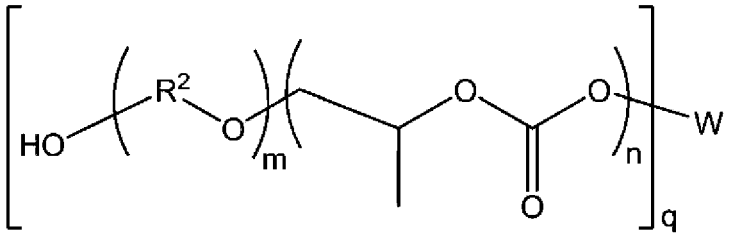
(Cyclischer Ether)

[0089] In einem cyclischen Ether, der die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, des Polyether-Polycarbonat-Polyols bildet, beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome, die den Ring des cyclischen Ethers bilden, vorzugsweise 2 bis 10, mehr bevorzugt 2 bis 6 und mehr bevorzugt 2 bis 4. Das Kohlenstoffatom, das den Ring des cyclischen Ethers bildet, kann einen Substituenten aufweisen, und Beispiele für den Substituenten umfassen eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom und eine Hydroxylgruppe.

[0090] Beispiele für den cyclischen Ether umfassen cyclische Ether, in denen die Anzahl der Kohlenstoffatome, die den Ring bilden, 2 beträgt, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid. Eine Art davon kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr davon können in einer Kombination verwendet werden.

[0091] Die Bestandteilseinheit, die von dem cyclischen Ether abgeleitet ist, des Polyether-Polycarbonat-Polyols ist vorzugsweise mindestens eine Bestandteilseinheit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Bestandteilseinheit, die von Ethylenoxid abgeleitet ist, und einer Bestandteilseinheit, die von Propylenoxid abgeleitet ist, und mehr bevorzugt ist sie im Hinblick darauf, dass das ausgehärtete Produkt, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, flexibler gemacht wird, eine Bestandteilseinheit, die von Propylenoxid abgeleitet ist.

[0092] Beispiele für das Polyether-Polycarbonat-Polyol umfassen ein mehrwertiges Polyether-Polycarbonat-Polyol, das durch die folgende allgemeine Formel (X) dargestellt ist, solange es eine Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, eine Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und eine Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, aufweist.



(X)

[0093] In der allgemeinen Formel (X) stellt W eine q-wertige organische Gruppe dar, wobei q 3 bis 10 ist; und R^2 stellt eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen dar, wobei m 1 bis 150 ist und n 1 bis 60 ist. In der allgemeinen Formel (X) kann eine Mehrzahl von R^2 gleich oder verschieden sein, bei einer Mehrzahl von n kann es sich um die gleiche Zahl oder verschiedene Zahlen handeln und bei einer Mehrzahl von m kann es sich um die gleiche Zahl oder verschiedene Zahlen handeln.

[0094] In der allgemeinen Formel (X) stellt beispielsweise dann, wenn q 3 ist, W eine dreiwertige organische Gruppe dar und die Anzahl von Hydroxylgruppen am Ende der allgemeinen Formel (X) beträgt 3.

[0095] Beispiele für die q-wertige organische Gruppe umfassen eine q-wertige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und einer aliphatischen Kette; eine q-wertige alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und einer alicyclischen Struktur; eine q-wertige aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und einer aromatischen Ringstruktur; eine q-wertige heterocyclische Gruppe mit einer heterocyclischen Struktur, die ein Heteroatom, wie z.B. ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom, enthält, und drei- oder höherwertige mehrwertige Alkohole, wie z.B. Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Diglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythritglukose, Sorbit, Dextrose, Fruktose, Saccharose, Methylglukosid und Zucker oder Derivate davon, die von denjenigen verschieden sind, die vorstehend beschrieben sind. Der vorstehende Initiator umfasst auch verschiedene optische Isomere. Beispiele davon umfassen auch Reste, ausschließlich Hydroxylgruppen, von einem, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyetherpolyolen mit einem Hydroxylzahl-äquivalenten Molekulargewicht von 50 bis 8000, die durch Umsetzen derselben mit einer geringen Menge eines Alkylenoxids erhalten werden. Von diesen ist die q-wertige organische Gruppe vorzugsweise ein Rest, ausschließlich Hydroxylgruppen, von einem, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus drei- oder höherwertigen mehrwertigen Alkoholen, Zuckern und Polyetherpolyolen mit einem Hydroxylzahl-äquivalenten Molekulargewicht von 50 bis 8000, und im Hinblick auf eine einfache Polymerisierbarkeit des cyclischen Ethers mehr bevorzugt ein Rest, ausschließlich Hydroxylgruppen, von einem, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Glycerin, Trimethylolpropan, Diglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

[0096] Diese organischen Gruppen können ferner einen Substituenten aufweisen. Beispiele für den Substituenten, den die organische Gruppe aufweisen kann, umfassen ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Carbonylgruppe, eine Formylgruppe, eine Estergruppe, eine Amidgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Aminogruppe und eine Silylgruppe.

[0097] R^2 ist vorzugsweise eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt eine Tetramethylengruppe, eine Propylengruppe oder eine Ethylengruppe und noch mehr bevorzugt eine Propylengruppe oder eine Ethylengruppe.

[0098] q ist im Hinblick auf das Ermöglichen eines Verhinderns einer hohen Viskosität, die durch das Wasserstoffbrückenbinden der Hydroxylgruppe verursacht wird, eine einfache Handhabung beim Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung und ein einfaches Beschichten vorzugsweise 3 bis 10, mehr bevorzugt 3 bis 8 und noch mehr bevorzugt 4 bis 8.

[0099] n ist im Hinblick auf eine Verbesserung der Bruchfestigkeit, der Bruchdehnung und der Lichtbeständigkeit des ausgehärteten Produkts vorzugsweise 1 bis 60, mehr bevorzugt 2 bis 55 und mehr bevorzugt 3 bis 45.

[0100] m ist im Hinblick auf eine einfache Handhabung aufgrund der niedrigen Viskosität des Polymers vorzugsweise 1 bis 150, mehr bevorzugt 2 bis 135 und mehr bevorzugt 3 bis 120.

[0101] In dem Polyether-Polycarbonat-Polyol, das durch die vorstehende allgemeine Formel (X) dargestellt ist, ist eine Struktur, die durch $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)_n$ dargestellt ist, benachbart zu W ausgebildet, und eine Struktur, die durch $(-O-R^2-)_m$ dargestellt ist, ist an einem Ende der Struktur ausgebildet, die durch $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)_n$ dargestellt ist. Das Polyether-Polycarbonat-Polyol ist jedoch nicht darauf beschränkt und beispielsweise kann eine Struktur, die durch $(-O-R^2-)_m$ dargestellt ist, benachbart zu W ausgebildet sein.

[0102] Darüber hinaus kann eine Struktureinheit von $(-O-R^2-)$ in die Struktur insertiert sein bzw. werden, die durch $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)_n$ dargestellt ist, und eine Struktureinheit von $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)$ kann in die Struktur insertiert sein bzw. werden, die durch $(-O-R^2-)_m$ dargestellt ist.

[0103] Wenn R^2 in $(-O-R^2-)_m$ verschiedene Arten aufweist, kann die Struktur, die durch $(-O-R^2-)_m$ dargestellt ist, entweder eine statistische Struktur oder eine Blockstruktur sein.

[0104] Die Hydroxylzahl des Polyether-Polycarbonat-Polyols beträgt vorzugsweise 8 mg KOH/g oder mehr, mehr bevorzugt 16 mg KOH/g oder mehr und noch mehr bevorzugt 22 mg KOH/g oder mehr und vorzugsweise 900 mg KOH/g oder weniger, mehr bevorzugt 700 mg KOH/g oder weniger und noch mehr bevorzugt 340 mg KOH/g oder weniger. Wenn die Hydroxylzahl des Polyether-Polycarbonat-Polyols mit dem oberen Grenzwert identisch oder kleiner als dieser ist, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung leicht besser.

[0105] Die Hydroxylzahl des Polyether-Polycarbonat-Polyols ist ein Wert, der gemäß dem B-Verfahren von JIS K 1557-1: 2007 gemessen und berechnet wird.

[0106] Die Viskosität des Polyether-Polycarbonat-Polyols bei 25 °C beträgt vorzugsweise 150000 mPa · s oder weniger, mehr bevorzugt 120000 mPa · s oder weniger und noch mehr bevorzugt 100000 mPa · s oder weniger. Wenn die Viskosität des Polyether-Polycarbonat-Polyols bei 25 °C kleiner als der obere Grenzwert oder damit identisch ist, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung leicht besser.

[0107] Die Viskosität des Polyether-Polycarbonat-Polyols bei 25 °C ist ein Wert, der mit einem Viskosimeter des E-Typs gemessen wird. Insbesondere wird die Viskosität durch das Verfahren gemessen, das in später beschriebenen Beispielen beschrieben ist.

[0108] Der Gehalt des Polyether-Polycarbonat-Polyols beträgt vorzugsweise 10 bis 70 Massen-%, mehr bevorzugt 15 bis 60 Massen-% und noch mehr bevorzugt 20 bis 50 Massen-% auf der Basis der Gesamtmenge der Haftmittelzusammensetzung. Wenn der Gehalt des Polyether-Polycarbonat-Polyols größer als die Untergrenze oder damit identisch ist, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung besser, und wenn er kleiner als die Obergrenze oder damit identisch ist, wird die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, noch besser.

[Verfahren zur Herstellung des Polyether-Polycarbonat-Polyols]

[0109] Das Polyether-Polycarbonat-Polyol wird durch Polymerisieren eines Initiators mit drei oder mehr aktiver Wasserstoff-enthaltenden Gruppen in einem Molekül, eines cyclischen Ethers und von Kohlendioxid in der Gegenwart eines Katalysators erhalten.

[0110] Der Initiator kann ein Initiator sein, der in dem Abschnitt (Initiator) beschrieben ist, und der cyclische Ether kann ein cyclischer Ether sein, der in dem Abschnitt (Cyclischer Ether) beschrieben ist.

[0111] Die Ringöffnungsadditionspolymerisation, wenn zwei oder mehr cyclische Ether mit einem Initiator und Kohlendioxid umgesetzt werden, kann eine statistische Polymerisation, eine Blockpolymerisation oder eine Kombination aus einer statistischen Polymerisation und einer Blockpolymerisation sein.

[0112] Bevorzugte Beispiele für den Katalysator umfassen Metallcyanid-Komposit-Komplexkatalysatoren (können nachstehend als „DMC-Katalysatoren“ bezeichnet werden), wie z.B. Metallcyanid-Komposit-Komplexkatalysatoren auf TBA-Basis; Metall-Salen-Komplexkatalysatoren, wie z.B. Katalysatoren auf Kobalt-Salen-Basis; Alkalikatalysatoren, wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Cäsiumhydroxid; Ziegler-Natta Katalysatoren, die aus organischen Aluminiumverbindungen und Übergangsmetallverbindungen bestehen; Porphyrin-Metall-Koordinationskatalysatoren als Komplexe, die durch Umsetzen von Porphyrin erhalten werden; Phosphazen-Katalysatoren; Iminogruppe-enthaltende Phosphazeniumsalze; Tris(pentafluorphenyl) boran; und Katalysatoren, die einen makrocyclischen Liganden des reduzierten Robson-Typs enthalten. Eine Art davon kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr davon können in einer Kombination verwendet werden.

[0113] Beispiele für den DMC-Katalysator umfassen Zinkhexacyanokobaltat-Komplexe, die Liganden von t-Butylalkohol enthalten (können nachstehend als „TBA-DMC-Katalysatoren“ bezeichnet werden), Zinkhexacyanokobaltat-Komplexe, die Liganden von Ethylenglykoldimethylether (auch als „Glyme“ bezeichnet) enthalten und Zinkhexacyanokobaltat-Komplexe, die Liganden von Diethylenglykoldimethylether (auch als „Diglyme“ bezeichnet) enthalten. Eine Art davon kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr davon können in einer Kombination verwendet werden.

[0114] Von diesen sind die TBA-DMC-Katalysatoren im Hinblick auf die höhere Aktivität bei der Polymerisation und das Ermöglichen eines Einschränkens von Mw/Mn des Polyether-Polycarbonat-Polyols, so dass die Viskosität niedriger gemacht wird, bevorzugt.

[0115] Beispiele für die Metall-Salen-Komplexkatalysatoren umfassen Kobalt-Salen-Komplexe, Chrom-Salen-Komplexe und Aluminium-Salen-Komplexe, wie sie in JP 2012-500867 A, JP 2015-129306 A und JP 2015-28182 A beschrieben sind. Eine Art davon kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr davon können in einer Kombination verwendet werden.

[0116] Der Katalysator umfasst im Hinblick auf ein einfaches Einstellen der Einführungsrate von Kohlendioxid in das Polyether-Polycarbonat-Polyol auf einen Bereich, der in der vorliegenden Erfindung festgelegt ist, vorzugsweise mindestens einen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem DMC-Katalysator und einem Metall-Salen-Komplexkatalysator.

[0117] Der Katalysator ist im Hinblick auf das Erhalten eines statistischen Polyether-Polycarbonat-Polyolpolymers auch vorzugsweise ein DMC-Katalysator oder ein Katalysator, der einen makrocyclischen Liganden des reduzierten Robson-Typs enthält.

[0118] Die Menge des zugesetzten Katalysators ist vorzugsweise so gering wie möglich, vorzugsweise 0,001 bis 10 Massenteile, mehr bevorzugt 0,002 bis 5 Massenteile und noch mehr bevorzugt 0,05 bis 3 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols, solange es sich um die Menge handelt, die für die Polymerisation von Kohlendioxid und die Ringöffnungspolymerisation des cyclischen Ethers erforderlich ist.

[0119] Je geringer die Menge des zugesetzten Katalysators ist, desto niedriger ist die Menge des Katalysators, die in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol, das ein Produkt ist, enthalten ist. Dies kann den Effekt des Katalysators auf die Reaktivität des Polyether-Polycarbonat-Polyols mit dem Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende vermindern und kann auch die Kosten senken.

[0120] Die Polymerisationsreaktion wird im Hinblick auf die Reaktivität vorzugsweise bei einem Druck von 0,1 bis 15 MPa, mehr bevorzugt bei einem Druck von 0,2 bis 10 MPa und noch mehr bevorzugt bei einem Druck von 0,3 bis 8 MPa durchgeführt.

[0121] Die Polymerisationstemperatur der Polymerisationsreaktion beträgt vorzugsweise 30 bis 180 °C, mehr bevorzugt 70 bis 160 °C und noch mehr bevorzugt 80 bis 140 °C.

[0122] Wenn die Polymerisationstemperatur 30 °C oder höher ist, können die Polymerisation von Kohlendioxid und die Ringöffnungspolymerisation des cyclischen Ethers zuverlässig gestartet werden, und wenn die Polymerisationstemperatur 180 °C oder niedriger ist, kann eine Verminderung der Polymerisationsaktivität des Katalysators verhindert werden.

[0123] Die Polymerisationszeit der Polymerisationsreaktion beträgt vorzugsweise 2 bis 18 Stunden, mehr bevorzugt 2 bis 14 Stunden und noch mehr bevorzugt 2 bis 10 Stunden.

[0124] Wenn die Polymerisationszeit 2 Stunden oder mehr beträgt, ist das Reaktionsvermögen hervorragend, und wenn die Polymerisationszeit 18 Stunden oder weniger beträgt, ist die Polymerisation wirtschaftlich effizient.

[0125] Die Beschickungsmenge des cyclischen Ethers beträgt vorzugsweise 40,0 bis 99,0 Massenteile, mehr bevorzugt 45,0 bis 98,0 Massenteile und noch mehr bevorzugt 50,0 bis 97,0 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[0126] Wenn die Beschickungsmenge des cyclischen Ethers innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, wird die Viskosität der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung nicht zu hoch, die Bearbeitbarkeit während der Beschichtung und des Aushärtens werden in einfacher Weise gut und die Flexibilität des ausgehärteten Produkts der Haftmittelzusammensetzung wird in einfacher Weise besser.

[0127] Die Beschickungsmenge von Kohlendioxid beträgt vorzugsweise 0,05 bis 40 Massen-%, mehr bevorzugt 0,10 bis 35 Massen-% und noch mehr bevorzugt 1,15 bis 30 Massen-% auf der Basis des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[0128] Wenn die Beschickungsmenge von Kohlendioxid innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, werden die Lichtbeständigkeit und die Bruchfestigkeit des ausgehärteten Produkts der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung in einfacher Weise besser.

[0129] In der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung beträgt der Isocyanatindex, der das 100-fache des Molverhältnisses der Isocyanatgruppen in dem Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende zu den Hydroxylgruppen in dem vorstehend beschriebenen Polyether-Polycarbonat-Polyol darstellt (Isocyanatgruppe/Hydroxylgruppe), vorzugsweise 80 oder mehr und 150 oder weniger.

[0130] Dieser Isocyanatindex beträgt vorzugsweise 85 oder mehr, mehr bevorzugt 90 oder mehr und noch mehr bevorzugt 95 oder mehr und vorzugsweise 140 oder weniger, mehr bevorzugt 130 oder weniger und noch mehr bevorzugt 120 oder weniger. Wenn der Isocyanatindex innerhalb des bevorzugten Bereichs liegt, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung in einfacher Weise gut.

[0131] Der Isocyanatindex ist der Wert, der durch Verhundertfachen des Verhältnisses der Anzahl von Mol der Isocyanatgruppen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende zu der Gesamtzahl von Mol der Hydroxylgruppen des Polyether-Polycarbonat-Polyols erhalten wird.

[Kettenverlängerungsmittel]

[0132] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann im Hinblick auf eine Verbesserung der Bruchfestigkeit durch Bilden eines harten Segments ferner ein Kettenverlängerungsmittel enthalten. Das Kettenverlängerungsmittel ist vorzugsweise mindestens eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Polyol und einem Polyamin, und weist mindestens zwei aktive Wasserstoffatome auf, die mit einer Isocyanatgruppe reagieren.

[0133] Spezifische Beispiele für das Kettenverlängerungsmittel umfassen unverzweigte aliphatische Diole, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol und 1,12-Dodecandiol; aliphatische Diole mit einer verzweigten Kette, wie z.B. 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol, 2,4-Heptandiol, 1,4-Dimethylolhexan, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2-Methyl-1,8-octandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Dimerdiol und Neopentylglykol; Diole mit einer alicyclischen Struktur, wie z.B. 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Dihydroxyethylcyclohexan; Diole mit einer aromatischen Gruppe, wie z.B. Xylylenglykol, 1,4-Dihydroxyethylbenzol und 4,4'-Methylenbis(hydroxyethylbenzol); drei- oder höherwertige aliphatische Alkohole, wie z.B. Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit; Hydroxyamine, wie z.B. N-Methylethanolamin, N-Ethylethanolamin, 2-Hydroxyethylpropylendiamin, Di-2-hydroxyethylethylendiamin, Di-2-hydroxyethylpropylendiamin und 2-Hydroxypropylethylendiamin, Di-2-hydroxypropylethylendiamin; Polyamine ohne Hydroxylgruppen, wie z.B. Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, Hexamethylendiamin, Triethylenetetramin, Diethylenetriamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diphenylmethandiamin, Methylenbis(o-chloranilin), Xylylendiamin, meta-Xyloldiamin, Diphenyldiamin, Tolylendiamin, Hydrazin, Piperazin und N,N'-Diaminopiperazin. Eine Art davon kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr davon können in einer Kombination verwendet werden.

[0134] Von diesen sind Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol bevorzugt und 1,4-Butandiol ist im Hinblick darauf, dass die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung in einfacher Weise besser werden und dass sie in großen Mengen bei niedrigen Kosten gewerblich erhältlich sind, mehr bevorzugt.

[0135] Das Molekulargewicht des Kettenverlängerungsmittel beträgt vorzugsweise 60 oder mehr und 1000 oder weniger und mehr bevorzugt 60 oder mehr und weniger als 300. Wenn das Molekulargewicht des Kettenverlängerungsmittels innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, werden die Lichtbeständigkeit, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung eines ausgehärteten Produkts der erhaltenen Haftmittelzusammensetzung in einfacher Weise besser.

[0136] Wenn die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ein Kettenverlängerungsmittel enthält, beträgt der Gehalt des Kettenverlängerungsmittels im Hinblick auf die Bereitstellung einer geeigneten Bruchfestigkeit eines ausgehärteten Produkts vorzugsweise 5 bis 30 Massenteile, mehr bevorzugt 6 bis 25 Massenteile und mehr bevorzugt 8 bis 20 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[0137] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann ferner ein Lösungsmittel, einen später beschriebenen Zusatz und dergleichen enthalten.

[0138] Das Lösungsmittel ist vorzugsweise das vorstehend beschriebene Lösungsmittel, das gegebenenfalls bei der Herstellung des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende verwendet werden kann.

[0139] Wenn das Lösungsmittel enthalten ist, beträgt die Menge des Lösungsmittels vorzugsweise 30 Massenteile oder mehr, mehr bevorzugt 40 Massenteile oder mehr und noch mehr bevorzugt 50 Massenteile oder mehr und vorzugsweise 500 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 450 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 400 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

[0140] Der Anteil (Gehalt) der Gesamtmenge des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende und des Polyether-Polycarbonat-Polyols der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 70 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 75 Massen-% oder mehr und noch mehr bevorzugt 80 Massen-% oder mehr.

[Zusätze, die in die Haftmittelzusammensetzung eingemischt werden können]

[0141] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann Zusätze, wie z.B. einen Hydrolysehemmstoff, ein Antioxidationsmittel, ein Ultraviolett-absorbierendes Mittel, einen Lichtstabilisator, einen Füllstoff, einen Weichmacher, ein Antistatikmittel, ein Verlaufmittel und weitere optionale Bestandteile je nach Erfordernis in einem Bereich umfassen, der den Effekt der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt.

(Hydrolysehemmstoff)

[0142] Beispiele für den Hydrolysehemmstoff umfassen Hydrolysehemmstoffe auf Carbodiimid-Basis, Isocyanat-Basis, Oxazolin-Basis und Epoxy-Basis. Ein Hydrolysehemmstoff kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Hydrolysehemmstoffe können in einer Kombination verwendet werden. Von diesen sind Hydrolysehemmstoffe auf Carbodiimid-Basis im Hinblick auf einen Hydrolyseunterdrückungseffekt bevorzugt.

[0143] Die Hydrolysehemmstoffe auf Carbodiimid-Basis sind Verbindungen mit einer oder mehreren Carbodiimidgruppen in einem Molekül. Beispiele für Monocarbodiimidverbindungen umfassen Dicyclohexylcarbodiimid, Diisopropylcarbodiimid, Dimethylcarbodiimid, Diisobutylcarbodiimid, Dioctylcarbodiimid, Diphenylcarbodiimid und Naphthylcarbodiimid.

[0144] Polycarbodiimidverbindungen können dadurch hergestellt werden, dass ein Diisocyanat einer Decarboxylierungskondensationsreaktion in der Gegenwart eines Carbodiimidisierungskatalysators unterzogen wird.

[0145] Beispiele für das Diisocyanat umfassen MDI, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyletherdiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyletherdiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 1-Methoxyphenyl-2,4-diisocyanat, IPDI, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und Tetramethylxylylendiisocyanat.

[0146] Beispiele für den Carbodiimidisierungskatalysator umfassen Phospholenoxide, wie z.B. 1-Phenyl-2-phospholen-1-oxid, 3-Methyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Ethyl-3-methyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Ethyl-2-phospholen-1-oxid und 3-Phospholenisomere davon.

[0147] Die Menge des zugesetzten Hydrolysehemmstoffs beträgt vorzugsweise 5 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 4,5 Massenteile oder weniger und mehr bevorzugt 3 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Antioxidationsmittel)

[0148] Durch die Verwendung des Antioxidationsmittels kann ein thermischer Abbau des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende verhindert werden.

[0149] Beispiele für das Antioxidationsmittel umfassen Radikalfänger, wie z.B. Verbindungen auf Phenol-Basis und Verbindungen auf Amin-Basis; und Peroxidzersetzer, wie z.B. Verbindungen auf Schwefel-Basis und Verbindungen auf Phosphor-Basis. Ein Antioxidationsmittel kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Antioxidationsmittel können in einer Kombination verwendet werden.

[0150] Als das Antioxidationsmittel wird/werden im Hinblick auf die Stabilität und einen Oxidationsverhinderungseffekt eine oder mehrere Verbindung(en) auf Phenol-Basis, die Radikalfänger sind, bevorzugt verwendet. Es ist auch möglich, eine oder mehrere Verbindung(en) auf Phenol-Basis, die Radikalfänger sind, und

eine oder mehrere Verbindung(en) auf Phosphor-Basis, die Peroxidzersetzer sind, in einer Kombination zu verwenden.

[0151] Die Menge des zugesetzten Antioxidationsmittels beträgt vorzugsweise 5 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 3 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 2 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Ultraviolett-absorbierendes Mittel)

[0152] Beispiele für das Ultraviolett-absorbierende Mittel umfassen Verbindungen auf Benzophenon-Basis, Verbindungen auf Benzotriazol-Basis, Verbindungen auf Salicylsäure-Basis, Verbindungen auf Oxalsäureanilid-Basis, Verbindungen auf Cyanacrylat-Basis und Verbindungen auf Triazin-Basis. Ein Ultraviolett-absorbierendes Mittel kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Ultraviolett-absorbierende Mittel können in einer Kombination verwendet werden.

[0153] Die Menge des zugesetzten Ultraviolett-absorbierenden Mittels beträgt vorzugsweise 3 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 2,5 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 2 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Lichtstabilisator)

[0154] Beispiele für den Lichtstabilisator umfassen Verbindungen auf gehindertes Amin-Basis und Verbindungen auf gehindertes Piperidin-Basis. Ein Lichtstabilisator kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Lichtstabilisatoren können in einer Kombination verwendet werden.

[0155] Die Menge des zugesetzten Lichtstabilisators beträgt vorzugsweise 2 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 1,5 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 1 Massenteil oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Füllstoff)

[0156] Beispiele für den Füllstoff umfassen anorganische oder organische Füllstoffe, beispielsweise insbesondere natürliches, schweres oder gefälltes Calciumcarbonat, das gegebenenfalls mit einer Fettsäure, insbesondere Stearinsäure, beschichtet ist, Baryt (Schwerspat), Talk, Quarzpulver, Quarzsand, Dolomit, Wollastonit, Kaolin, kalziniertes Kaolin, Glimmer (Kaliumaluminiumsilikat), Zeolith, Molekularsieb, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Siliziumoxid, einschließlich fein gemahlenes bzw. feines Siliziumoxid von einem Pyrolyseverfahren, gewerblich hergestellten Ruß, Graphit, Metallpulver, beispielsweise Aluminium, Kupfer, Eisen, Silber oder Stahl, und PVC-Pulver oder - Hohlkugeln, und flammverzögernde Füllstoffe, beispielsweise Hydroxide oder Hydrate, insbesondere Hydroxide oder Hydrate von Aluminium, vorzugsweise Aluminiumhydroxid.

[0157] Die Menge des zugesetzten Füllstoffs beträgt vorzugsweise 80 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 70 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 60 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Weichmacher)

[0158] Beispiele für den Weichmacher umfassen Di-2-ethylhexylphthalat, Dibutylphthalat, Dilaurylphthalat, Dioctyladipat, Diisononylphthalat (DINP), Diisodecylphthalat (DIDP), Diisodecyladipat, Tributylphosphat, Trioctylphosphat, Propylenglykoladipatpolyester, Butylenglykoladipatpolyester, epoxidiertes Sojabohnenöl, chlorierte Paraffine und flüssige Paraffine.

[0159] Die Menge des zugesetzten Weichmachers beträgt vorzugsweise 40 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 30 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 25 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Antistatikmittel)

[0160] Beispiele für das Antistatikmittel umfassen anorganische Salze, mehrwertige Alkohol-Verbindungen, ionische Flüssigkeiten und grenzflächenaktive Mittel. Ein Antistatikmittel kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Antistatikmittel können in einer Kombination verwendet werden.

[0161] Von diesen sind ionische Flüssigkeiten bevorzugt. Die „ionische Flüssigkeit“ wird auch als ein bei Raumtemperatur geschmolzenes Salz bezeichnet und ist ein Salz mit einer Fluidität bei 25 °C.

[0162] Die Menge des zugesetzten Antistatikmittels beträgt vorzugsweise 0,01 Massenteile oder mehr, mehr bevorzugt 0,03 Massenteile oder mehr und noch mehr bevorzugt 0,05 Massenteile oder mehr und vorzugsweise 10 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 5 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 3 Massenteile oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Verlaufmittel)

[0163] Beispiele für das Verlaufmittel umfassen Acryl-Verlaufmittel, Verlaufmittel auf Fluor-Basis und Verlaufmittel auf Silikon-Basis. Ein Verlaufmittel kann allein verwendet werden oder zwei oder mehr Verlaufmittel können in einer Kombination verwendet werden. Von diesen sind Acryl-Verlaufmittel bevorzugt.

[0164] Die Menge des zugesetzten Verlaufmittels beträgt vorzugsweise 0,001 Massenteile oder mehr, mehr bevorzugt 0,01 Massenteile oder mehr und noch mehr bevorzugt 0,1 Massenteile oder mehr und vorzugsweise 2 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 1,5 Massenteile oder weniger und noch mehr bevorzugt 1 Massenteil oder weniger auf der Basis von 100 Massenteilen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

(Weitere optionale Bestandteile)

[0165] Beispiele für weitere optionale Bestandteile umfassen Katalysatoren, weitere Harze, die von Urethan-Vorpolymeren mit Isocyanatende verschieden sind, Metallpulver, Farbmittel (Pigmente und dergleichen), folienartige Materialien, leitende Mittel, Silankopplungsmittel, Schmiermittel, Korrosionshemmstoffe, Wärmebeständigkeitsstabilisatoren, Polymerisationshemmstoffe und Schaumdämpfer.

<Verfahren zur Herstellung der Haftmittelzusammensetzung>

[0166] Das Verfahren zur Herstellung der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Haftmittelzusammensetzung, die ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol umfasst, wobei das Verfahren umfasst:

> Polymerisieren eines Initiators mit drei oder mehr aktiver Wasserstoff-enthaltenden Gruppen in einem Molekül, eines cyclischen Ethers und von Kohlendioxid in der Gegenwart eines Katalysators zum Erhalten eines Polyether-Polycarbonat-Polyols; und Mischen des Polyether-Polycarbonat-Polyol und eines Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende.

[0167] Der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in einem Molekül des Polyether-Polycarbonat-Polyols beträgt 10 bis 30 Massen-%.

[0168] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird durch Mischen eines Polyether-Polycarbonat-Polyols und eines Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende erhalten. Das Polyether-Polycarbonat-Polyol wird durch das Herstellungsverfahren erhalten, das im Abschnitt [Verfahren zur Herstellung des Polyether-Polycarbonat-Polyols] beschrieben ist.

[0169] Wenn das Polyether-Polycarbonat-Polyol und das Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende gemischt werden, können ferner ein katalytischer Bestandteil, ein Lösungsmittel und die vorstehend beschriebenen Zusätze, die gegebenenfalls enthalten sind, zugesetzt werden. Zum Mischen kann eine bekannte Rühr- und Mischmaschine, wie z.B. eine Plastomill, ein Kneter, ein Banbury-Mischer oder eine Walze, die mit einer Heizvorrichtung ausgestattet ist, verwendet werden. Das Mischen wird vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre, wie z.B. Stickstoffgas, oder unter einer Dehydratisierungsatmosphäre bei vermindertem Druck durchgeführt.

[0170] Die Reihenfolge des Einbringens der Bestandteile ist nicht speziell beschränkt.

(Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung)

[0171] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann eine Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung sein, die aus einem Hauptmittel und einem Aushärtungsmittel besteht. Wenn die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung ist, kann das Hauptmittel ein Hauptmittel sein, welches das vorstehend beschriebene Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende umfasst, und das Aushärtungsmittel kann ein Aushärtungsmittel sein, welches das vorstehend beschriebene Polyether-Polycarbonat-Polyol umfasst. Das Hauptmittel kann beispielsweise durch einheitliches Rühren und Mischen des vorstehend beschriebenen Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende und eines gegebenenfalls enthaltenen Lösungsmittels sowie von einem Zusatz oder zwei oder mehr Zusätzen, die vorstehend beschrieben worden sind, hergestellt werden. Das Aushärtungsmittel kann beispielsweise durch einheitliches Rühren und Mischen des vorstehend beschriebenen Polyether-Polycarbonat-Polyols, eines Katalysatorbestandteils und eines gegebenenfalls enthaltenen Lösungsmittels sowie von einem Zusatz oder zwei oder mehr Zusätzen, die vorstehend beschrieben worden sind, hergestellt werden.

[0172] Zum Rühren und Mischen kann eine bekannte Rühr- und Mischmaschine, wie z.B. eine Plastomill, ein Kneter, ein Banbury-Mischer oder eine Walze, die mit einer Heizvorrichtung ausgestattet ist, verwendet werden. Das Rühren und Mischen werden vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre, wie z.B. Stickstoffgas, oder unter einer Dehydratisierungsatmosphäre bei vermindertem Druck durchgeführt.

[0173] Die Reihenfolge des Einbringens der Bestandteile ist nicht speziell beschränkt.

[0174] Das Hauptmittel und das Aushärtungsmittel werden jeweils in verschiedenen Behältern gelagert. Als Behälter können verschiedene Behälter, wie z.B. Tuben und Flaschen, verwendet werden.

[0175] Wenn die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung ist, ist es bevorzugt, dass der Anteil (Gehalt) der Gesamtmenge des Hauptmittels und des Aushärtungsmittels in der Haftmittelzusammensetzung der Erfindung 50 Massen-% oder mehr und 100 Massen-% oder weniger beträgt. Der Anteil der Gesamtheit des Hauptmittels und des Aushärtungsmittels beträgt mehr bevorzugt 55 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 60 Massen-% oder mehr und noch mehr bevorzugt weniger als 100 Massen-%, mehr bevorzugt 99,5 Massen-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 95 Massen-% oder weniger.

[0176] Das Gehaltverhältnis des Hauptmittels zu dem Aushärtungsmittel in der Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung wird auf der Basis des vorstehend beschriebenen Isocyanatindex bestimmt.

[0177] Der Anteil (Gehalt) der Gesamtmenge des Hauptmittels und des Aushärtungsmittels in den Feststoffen der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 80 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 90 Massen-% oder mehr und noch mehr bevorzugt 95 Massen-% oder mehr und kann 100 Massen-% betragen.

(Verfahren zur Verwendung)

[0178] Wenn die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine Zweikomponenten-Haftmittelzusammensetzung ist, sollten das Hauptmittel und das Aushärtungsmittel gemischt und verwendet werden.

[0179] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise bei Bedingungen von 5 bis 90 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 5 bis 95 % ausgehärtet werden. Die Temperatur beim Mischen beträgt vorzugsweise 10 °C oder mehr, mehr bevorzugt 15 °C oder mehr und noch mehr bevorzugt 20 °C oder mehr und vorzugsweise 90 °C oder weniger, mehr bevorzugt 80 °C oder weniger und noch mehr bevorzugt 60 °C oder weniger. Wenn die Temperatur innerhalb des Bereichs liegt, werden Nebenreaktionen, die von der Urethanreaktion verschieden sind, einfach unterdrückt.

[0180] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann zum Kleben von Glas, Kautschuk oder eines Metalls an ein Harzmaterial oder dergleichen verwendet werden. Beispiele für die Harzmaterial umfassen Polyolefine, wie z.B. Polypropylen, Polyethylen, Ethylen-Propylen-Copolymere und Cycloolefinpolymere; Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat; Polymethylmethacrylat;

Polycarbonate; Polystyrol; Acrylnitril-Styrol-Copolymere; Polyvinylchlorid; Polyacetate; Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere; und Polyamide.

[0181] Diese Harzmaterialien können einer Oberflächenbehandlung, wie z.B. einer Flammenbehandlung, einer Koronabehandlung oder einer ITRO-Behandlung, unterzogen werden. Diese Harzmaterialien können einen Füllstoff, wie z.B. Talk, Calciumcarbonat oder Aluminiumoxid, enthalten und können mit Kohlefasern oder Glasfasern verstärkt sein.

[0182] Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann zum Verbinden der Teile von verschiedenen Strukturen verwendet werden. Die Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zur Verwendung als Haftmittel beispielsweise auch als Beschichtungsmittel, ein Anstrichmittel, ein wasserfestes Material, ein Bodenbelagmaterial, ein Elastomer, Kunstleder und Spandex verwendet werden.

<Ausgehärtetes Produkt>

[0183] Das ausgehärtete Produkt der vorliegenden Erfindung ist ein ausgehärtetes Produkt, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

(Physikalische Eigenschaften)

[0184] Die Bruchfestigkeit des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, beträgt vorzugsweise 0,8 MPa oder mehr, mehr bevorzugt 1,5 MPa oder mehr und noch mehr bevorzugt 3,0 MPa oder mehr.

[0185] Die Bruchdehnung des ausgehärteten Produkts, das durch Aushärten der Haftmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhalten wird, beträgt vorzugsweise 15,0 % oder mehr, mehr bevorzugt 30,0 % oder mehr und noch mehr bevorzugt 50,0 % oder mehr.

[0186] Die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung werden durch die Verfahren gemessen, die in später beschriebenen Beispielen beschrieben sind.

Beispiele

[0187] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung auf der Basis von Beispielen detailliert beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

(Bewertungsverfahren)

<Anzahl von Hydroxylgruppen (Anzahl von Endgruppen) in einem Molekül>

[0188] Die Anzahl von Hydroxylgruppen des Initiators, der in der Synthese von jedem Polyol verwendet wird, wurde auf die Anzahl von Hydroxylgruppen in einem Molekül (die Anzahl von Endgruppen) jedes Polyols, so wie es vorlag, eingestellt. Beispielsweise beträgt die Anzahl von Hydroxylgruppen in dem Fall von Glycerin 3, in dem Fall von Pentaerythrit 4 und in dem Fall von Sorbit 6.

<Hydroxylzahl, Hydroxylzahl-äquivalentes Molekulargewicht>

[0189] Die Hydroxylzahl (OHV) jedes Polyols, das in den später beschriebenen Synthesebeispielen erhalten worden ist, wurde durch ein Verfahren unter Verwendung eines Acetylierungsmittels gemäß JIS K 1557 (2007) berechnet.

[0190] Das Hydroxylzahl-äquivalente Molekulargewicht des Polyols wurde durch Einsetzen der Hydroxylzahl in die Formel [56100/(Hydroxylzahl)] × (Anzahl von funktionellen Gruppen) berechnet.

<Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) und Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) >

[0191] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) und die Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) jedes Polyols, das in den später beschriebenen Synthesebeispielen erhalten worden ist, sind Werte, die durch Messen durch das folgende Verfahren erhalten worden sind.

[0192] Für mehrere Arten von monodispersem Polystyrol mit verschiedenen Polymerisationsgraden als Standardproben für die Molekulargewichtsmessung wurde eine Messung unter Verwendung eines handelsüblichen GPC-Messgeräts (HLC-8320GPC, hergestellt von Tosoh Techno-System, Inc.) durchgeführt, und eine Kalibrierungskurve wurde auf der Basis der Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Retentionszeit von Polystyrol erstellt. Das Polyol, das eine Messprobe ist, wurde mit Tetrahydrofuran auf 0,5 Massen-% verdünnt und durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,5 µm geschickt, und dann wurde für die Messprobe eine Messung unter Verwendung des GPC-Messgeräts durchgeführt. Das GPC-Spektrum der Messprobe wurde einer Computeranalyse unter Verwendung der Kalibrierungskurve unterzogen, so dass Mn und Mw erhalten wurden.

[0193] <Quantifizierung der PO-PO-PO-Kette (AO-AO-AO-Kette), der PO-PO-CO_2-Kette (AO-AO-CO_2-Kette) und der CO_2-PO-CO_2-Kette (CO_2-AO-CO_2-Kette) in dem Polyol und Anteil von Propylencarbonat in dem Polyol und Anteil einer Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist>

[0194] Jedes Polyol, das in den später beschriebenen Synthesebeispielen erhalten worden ist, wurde zu 10 Massen-% in Deuterochloroform gelöst und ein ^{1}H-NMR wurde mit einem NMR-Gerät (JNM-ECZ400S FT-NMR, Produktbezeichnung von JEOL Ltd.) mit einer Auflösung von 400 MHz gemessen. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden der Anteil der CO_2-PO-CO_2-Kette (der Anteil von vollständig alternierenden Copolymeren), der Anteil der PO-PO-CO_2-Kette (der Anteil von statistischen Copolymeren), der Anteil der PO-PO-PO-Kette (der Anteil von PPG) und der Anteil von Propylencarbonat in dem Polyol mittels der folgenden Gleichungen auf der Basis der Fläche S1 des von einer Methylgruppe abgeleiteten 3H-Peaks (δ1,34 ppm) von Propylenoxid PO (Formelgewicht 58) als cyclischer Ether, bei dem beide Enden an ein Carbonat angrenzen, der Fläche S2 des von einer Methylgruppe abgeleiteten 3H-Peaks (δ1,29 ppm) von PO, bei dem ein Ende an Carbonat angrenzt und das andere Ende an PO angrenzt, der Fläche S3 des von einer Methylgruppe abgeleiteten 3H-Peaks (δ1,14 ppm) von PO, bei dem beide Enden an PO angrenzen, und der Fläche S4 des von einer Methylgruppe abgeleiteten 3H-Peaks (δ1,49 ppm) von Propylencarbonat (Formelgewicht 102), das ein Nebenprodukt ist, berechnet. In den folgenden Gleichungen wurde das Formelgewicht von PO, bei dem beide Enden an Carbonat angrenzen, auf 102 eingestellt, und das Formelgewicht von PO, bei dem ein Ende an Carbonat angrenzt und das andere Ende an PO angrenzt, wurde auf 102 eingestellt.

[0195] Darüber hinaus wurde der Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist (Anteil von CO_2 (Formelgewicht 44)), in dem Polyol mittels der folgenden Gleichung berechnet.

$$\left(\text{Anteil der } CO_2 - PO - CO_2 - \text{Kette}\left[\text{Massen} - \%\right]\right) = S1 \times 102 / \left(S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102\right) \times 100$$

$$\left(\text{Anteil der } PO - PO - CO_2 - \text{Kette}\left[\text{Massen} - \%\right]\right) = S2 \times 102 / \left(S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102\right) \times 100$$

$$\left(\text{Anteil der } PO - PO - PO - \text{Kette}\left[\text{Massen} - \%\right]\right) = S3 \times 58 / \left(S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102\right) \times 100$$

$$\left(\text{Anteil von Propylencarbonat } \left[\text{Massen} - \%\right]\right) = S4 \times 102 / \left(S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102\right) \times 100$$

$$\left(\text{Anteil von } CO_2 \left[\text{Massen} - \%\right]\right) = \left(S1 + S2\right) / \left\{\left(S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58\right)\right\} \times 44 \times 100$$

<Viskosität bei 25 °C>

[0196] Die Viskosität des Polyols bei 25 °C wurde mit einem Viskosimeter des E-Typs (Viskosimeter TV-22, hergestellt von Toki Sangyo Co., Ltd) gemessen.

<Pyrolysemessung>

[0197] 5 g jedes Polyols, das in den später beschriebenen Synthesebeispielen erhalten worden ist, wurden in ein 15 ml-Fläschchen eingebracht. Die Innenluft des Fläschchens wurde durch Stickstoff ersetzt und das Fläschchen wurde verschlossen und bei 80 °C für 7 Tage bei hoher Temperatur gelagert. Anschließend wurde eine Analyse mit einem Hochgeschwindigkeits-GPC-Gerät (HLC-8320 GPC, hergestellt von Tosoh

Techno-System, Inc.) unter Verwendung von Tetrahydrofuran als das Verteilungslösungsmittel durchgeführt und das Flächenverhältnis von Propylencarbonat nach der Hochtemperaturlagerung wurde berechnet.

<Filmbildungsvermögen>

[0198] Das in jedem Beispiel erhaltene Urethanharz wurde so auf eine handelsübliche PET-Folie aufgebracht, dass die Dicke 250 µm betrug, und mit einer hydraulischen Formmaschine formgepresst, so dass eine Urethanharzfolie erhalten wurde. Die erhaltene Urethanharzfolie wurde visuell untersucht und gemäß den folgenden Kriterien bewertet.

[Bewertungskriterien]

A: Die Oberfläche der Folie ist flach

C: Die Oberfläche der Folie ist uneben

[Lichtbeständigkeit]

[0199] Der Grad des Abbaus durch UV wurde durch Lagern der wie vorstehend erhaltenen Urethanharzfolie auf einem QUV-Prüfgerät (QUV/SE, hergestellt von Q-Lab Corporation) bei 50 °C für 120 Stunden, dann Biegen der Urethanharzfolie bei 180° und Untersuchen bezüglich einer Beschädigung bewertet. Sie wurde mit „A“ bewertet, wenn die Folie nicht beschädigt war, und sie wurde mit „C“ bewertet, wenn die Folie beschädigt war.

<Zugprüfung>

[0200] Die wie vorstehend erhaltene Urethanharzfolie wurde zum Erhalten eines Prüfkörpers mit einem Hantel-Formwerkzeug (Hantel Nr. 3) gestanzt. Die Bruchfestigkeit (Einheit: MPa) und die Bruchdehnung (Einheit: %) wurden mit einer Zugprüfmaschine (Produktbezeichnung: TENSILON Universalprüfgerät RTG-1310, hergestellt von A&D Company, Limited) gemäß JIS K 7312: 1996 gemessen. Die Messbedingungen wurde auf eine Temperatur von 23 °C, einen Abstand zwischen Spannwerkzeugen von 40 mm und eine Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min eingestellt.

[Synthese eines Polyether-Polycarbonat-Polyols]

[Synthesebeispiel 1]

[0201] Als Initiator wurde ein Polypropylenpolyol (Zahlenmittel des Molekulargewichts 870) verwendet, bei dem Propylenoxid an Sorbit addiert worden ist.

[0202] Der Reaktor wurde mit 46,0 g des Initiators und 0,04 g eines Zinkhexacyanokobaltat-Komplexes mit einem Liganden aus t-Butylalkohol (nachstehend als „TBA-DMC-Katalysator“ bezeichnet) als Katalysator beschickt. Eine Reihe von Vorgängen des Erwärmens des Reaktors auf 130 °C, des Einführens von Kohlendioxid, des Beaufschlagens mit Druck (etwa 2,0 MPa) und dann des Druckentlastens (etwa 0,1 MPa) wurde dreimal wiederholt und dann wurde der Reaktor bei 130 °C für 2 Stunden entgast. Nach dem Entgasen wurde der Kohlendioxiddruck zum Aktivieren des Katalysators auf 6,0 MPa erhöht. Dann wurde der Kohlendioxiddruck bei der Synthese bei 6,0 MPa gehalten, 26,0 g Propylenoxid (PO) als cyclischer Ether wurden zugesetzt und nach der Bestätigung einer Wärmeerzeugung wurde die Flüssigkeitstemperatur auf 110 °C gesenkt und 232 g PO wurden während 14 Stunden zugesetzt. Nach dem Umsetzen bei 110 °C für 3 Stunden wurde die Flüssigkeitstemperatur auf 130 °C erhöht, der Reaktor wurde für 5 Stunden unter vermindertem Druck gehalten und Propylencarbonat, das ein Nebenprodukt ist, wurde entfernt. Der Reaktant wurde dann aus dem Reaktor entnommen, so dass ein Polyether-Polycarbonat-Polyol (Polyol (a1)) mit einer Hydroxylzahl von 44,9 mg KOH/g und einem Anteil von CO_2 von 24,1 Massen-% erhalten wurde. Die Menge von Propylenoxid, das als cyclischer Ether eingebracht wurde, betrug 75,6 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[Synthesebeispiel 2]

[0203] Die Synthese wurde mit dem gleichen Verfahren wie im Synthesebeispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass der Kohlendioxiddruck beim Aktivieren des Katalysators zu 1,5 MPa geändert wurde und der Kohlendioxiddruck bei der Synthese zu 1,5 MPa geändert wurde, wobei ein Polyether-Polycarbonat-Polyol

(Polyol (a2)) mit einer Hydroxylzahl von 44,1 mg KOH/g und einem Anteil von CO_2 von 12,3 Massen-% erhalten wurde. Die Menge von Propylenoxid, das als cyclischer Ether eingebracht wurde, betrug 87,5 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[Synthesebeispiel 3]

[0204] Als Initiator wurde ein Polypropylenpolyol (Zahlenmittel des Molekulargewichts 600) verwendet, bei dem Propylenoxid an Pentaerythrit addiert worden ist.

[0205] Der Reaktor wurde mit 33,0 g des Initiators und 0,04 g des TBA-DMC-Katalysators als Katalysator beschickt. Eine Reihe von Vorgängen des Erwärmens des Reaktors auf 130 °C, des Einführens von Kohlendioxid, des Beaufschlagens mit Druck (etwa 2,0 MPa) und dann des Druckentlastens (etwa 0,1 MPa) wurde dreimal wiederholt und dann wurde der Reaktor bei 130 °C für 2 Stunden entgast. Nach dem Entgasen wurde der Kohlendioxiddruck zum Aktivieren des Katalysators auf 1,5 MPa erhöht. Dann wurde der Kohlendioxiddruck bei der Synthese bei 1,5 MPa gehalten, 32,0 g PO als cyclischer Ether wurden zugesetzt und nach der Bestätigung einer Wärmeerzeugung wurde die Flüssigkeitstemperatur auf 110 °C gesenkt und 285 g PO wurden während 17 Stunden zugesetzt. Nach dem Umsetzen bei 110 °C für 3 Stunden wurde die Flüssigkeitstemperatur auf 130 °C erhöht, der Reaktor wurde für 5 Stunden unter vermindertem Druck gehalten und Propylencarbonat, das ein Nebenprodukt ist, wurde entfernt. Der Reaktant wurde dann aus dem Reaktor entnommen, so dass ein Polyether-Polycarbonat-Polyol (Polyol (a3)) mit einer Hydroxylzahl von 31,5 mg KOH/g und einem Anteil von CO_2 von 12,5 Massen-% erhalten wurde. Die Menge von Propylenoxid, das als cyclischer Ether eingebracht wurde, betrug 87,2 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[Synthesebeispiel 4]

[0206] Als Initiator wurde ein Polypropylenpolyol (Zahlenmittel des Molekulargewichts 1000) verwendet, bei dem Propylenoxid an Glycerin addiert worden ist.

[0207] Der Reaktor wurde mit 51,0 g des Initiators und 0,07 g des TBA-DMC-Katalysators als Katalysator beschickt. Eine Reihe von Vorgängen des Erwärmens des Reaktors auf 130 °C, des Einführens von Kohlendioxid, des Beaufschlagens mit Druck (etwa 2,0 MPa) und dann des Druckentlastens (etwa 0,1 MPa) wurde dreimal wiederholt und dann wurde der Reaktor bei 130 °C für 2 Stunden entgast. Nach dem Entgasen wurde der Kohlendioxiddruck zum Aktivieren des Katalysators auf 1,5 MPa erhöht. Dann wurde der Kohlendioxiddruck bei der Synthese bei 1,5 MPa gehalten, 30,0 g PO als cyclischer Ether wurden zugesetzt und nach der Bestätigung einer Wärmeerzeugung wurde die Flüssigkeitstemperatur auf 110 °C gesenkt und 270 g PO wurden während 16 Stunden zugesetzt. Nach dem Umsetzen bei 110 °C für 3 Stunden wurde die Flüssigkeitstemperatur auf 130 °C erhöht, der Reaktor wurde für 5 Stunden unter vermindertem Druck gehalten und Propylencarbonat, das ein Nebenprodukt ist, wurde entfernt. Der Reaktant wurde dann aus dem Reaktor entnommen, so dass ein Polyether-Polycarbonat-Polyol (Polyol (a4)) mit einer Hydroxylzahl von 28,9 mg KOH/g und einem Anteil von CO_2 von 11,4 Massen-% erhalten wurde. Die Menge von Propylenoxid, das als cyclischer Ether eingebracht wurde, betrug 88,4 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[Synthesebeispiel 5]

[0208] Der Reaktor wurde mit 25,0 g Sorbit als Initiator und 1,8 g Kobalt-Salen-Komplex als Katalysator beschickt. Eine Reihe von Vorgängen des Erwärmens des Reaktors auf 50 °C, des Einführens von Kohlendioxid, des Beaufschlagens mit Druck (etwa 2,0 MPa) und dann des Druckentlastens (etwa 0,1 MPa) wurde dreimal wiederholt und dann wurde der Kohlendioxiddruck zum Aktivieren des Katalysators auf 2,0 MPa erhöht. Dann wurden 143 g PO als cyclischer Ether zugesetzt und für 6 Stunden umgesetzt, während die Innenluft des Behälters durch Kohlendioxid ersetzt wurde. Nach der Reaktion wurden 66,7 ml Methanol zugesetzt und das Lösungsmittel wurde entfernt. Nach der Entfernung wurde die Flüssigkeitstemperatur auf 130 °C erhöht, der Reaktor wurde für 5 Stunden bei vermindertem Druck gehalten und Propylencarbonat, das ein Nebenprodukt ist, wurde entfernt. Der Reaktant wurde dann aus dem Reaktor entnommen, so dass ein Polyether-Polycarbonat-Polyol (Polyol (c1)) mit einer Hydroxylzahl von 47,5 mg KOH/g und einem Anteil von CO_2 von 43,1 Massen-% erhalten wurde. Die Menge von Propylenoxid, das als cyclischer Ether eingebracht wurde, betrug 56,7 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des erhaltenen Polyether-Polycarbonat-Polyols.

[Synthese eines Polypropylenpolyols]

[Synthesebeispiel 6]

[0209] Als Initiator wurde ein Polypropylenpolyol (Zahlenmittel des Molekulargewichts 870) verwendet, bei dem Propylenoxid an Sorbit addiert worden ist.

[0210] Der Reaktor wurde mit 46,0 g des vorstehenden Initiators und 0,04 g des TBA-DMC-Katalysators als Katalysator beschickt. Eine Reihe von Vorgängen des Erwärmens des Reaktors auf 130 °C, des Einführens von Stickstoff, des Beaufschlagens mit Druck (etwa 0,5 MPa) und dann des Druckentlastens (etwa 0,1 MPa) wurde dreimal wiederholt und dann wurde der Reaktor bei 130 °C für 2 Stunden entgast. Nach dem Entgasen wurde der Stickstoffdruck auf 0,1 MPa erhöht. Dann wurden 35,0 g PO als cyclischer Ether zugesetzt und nach der Bestätigung einer Wärmeerzeugung wurden zusätzliche 319 g PO während 18 Stunden zugesetzt. Nach dem Umsetzen bei 130 °C für 2 Stunden wurde der Reaktor bei der Flüssigkeitstemperatur von 130 °C für 2 Stunden unter vermindertem Druck gehalten. Der Reaktant wurde dann aus dem Reaktor entnommen, so dass ein Polyether-Polycarbonat-Polyol (Polyol (c2)) mit einer Hydroxylzahl von 44,2 mg KOH/g erhalten wurde.

[Synthesebeispiel 7]

[0211] Als Initiator wurde ein Polypropylenpolyol (Zahlenmittel des Molekulargewichts 1000) verwendet, bei dem Propylenoxid an Glycerin addiert worden ist.

[0212] Der Reaktor wurde mit 47,0 g des Initiators und 0,04 g des TBA-DMC-Katalysators als Katalysator beschickt. Eine Reihe von Vorgängen des Erwärmens des Reaktors auf 130 °C, des Einführens von Stickstoff, des Beaufschlagens mit Druck (etwa 0,5 MPa) und dann des Druckentlastens (etwa 0,1 MPa) wurde dreimal wiederholt und dann wurde der Reaktor bei 130 °C für 2 Stunden entgast. Nach dem Entgasen wurde der Stickstoffdruck auf 0,1 MPa erhöht. Dann wurden 35,0 g PO als cyclischer Ether zugesetzt und nach der Bestätigung einer Wärmeerzeugung wurden zusätzliche 318 g PO während 18 Stunden zugesetzt. Nach dem Umsetzen bei 130 °C für 2 Stunden wurde der Reaktor bei der Flüssigkeitstemperatur von 130 °C für 2 Stunden unter vermindertem Druck gehalten. Der Reaktant wurde dann aus dem Reaktor entnommen, so dass ein Polyether-Polycarbonat-Polyol (Polyol (c3)) mit einer Hydroxylzahl von 22,5 mg KOH/g erhalten wurde.

[Tabelle 1]

Poly-ol	Anzahl von Hydroxylgrup-pen in einem Molekül	Hydroxyl-zahl (mgKOH/g)	Molekularge-wicht (Hydroxyl-zahl-äquivalen-tes Molekularge-wicht)	Mn	Mw/M-n	Anteil der PO-PO-PO-Kette (Mas-sen-%)	Anteil der PO-PO-CO_2-Kette (Massen-%)	Anteil der CO_2-PO-CO_2-Kette (Massen-%)	Anteil von Pro-pylencarbonat (Massen-%)	Anteil von CO_2 (Mas-sen-%)	Viskosi-tät bei 25 °C (mPa - s)	Pyrolysemes-sung (80 °C, 7 Tage) (%)
(a1)	6	44,9	7500	8800	1,97	44,0	42,6	13,0	0,4	24,1	100000	1,0
(a2)	6	44,1	7633	8616	1,87	71,4	23,6	4,8	0,2	12,3	6000	0,5
(a3)	4	31,5	7124	8000	1,80	70,8	26,1	2,8	0,3	12,5	7500	0,5
(a4)	3	28,9	5824	10800	1,28	73,4	23,1	3,2	0,3	11,4	9000	0,5
(c1)	6	47,5	7086	10000	1,40	0,0	7,3	92,3	0,4	43,1	>500000	10,0
(c2)	6	44,2	7615	11000	1,10	100,0	0,0	0,0	0	0	1200	0,2
(c3)	3	22,5	7480	11200	1,08	100,0	0,0	0,0	0	0	300	0,2

[0213] In den folgenden Beispielen sind die Beispiele 1 bis 4 Beispiele und die Beispiele 5 bis 7 sind Vergleichsbeispiele.

[Beispiel 1]

(1) Synthese eines Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende (Herstellung des Hauptmittels)

[0214] 280 g eines Polypropylenglykols mit Polyethylenglykolende (durchschnittliche Anzahl von Hydroxylgruppen 2, Hydroxylzahl-äquivalentes Molekulargewicht 4000) wurden einem mit einem Rührer ausgestatteten 2000 ml-Reaktionsbehälter zugesetzt, dann wurden 126 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Isocyanatgruppengehalt 33,6 Massen-%) (nachstehend als MDI bezeichnet) zugesetzt, bei Raumtemperatur (25 °C) gemischt, dann auf 80 °C erwärmt und für 3 Stunden umgesetzt. Anschließend wurden 560 g eines Polyoxyethylen/propylen-Polyols mit Oxyethylengruppenende (durchschnittliche Anzahl von Hydroxylgruppen 3, Zahlenmittel des Molekulargewichts 5100, primärer Alkohol-Gehalt 14,5 Massen-%) zugesetzt und gemischt, auf 80 °C erwärmt und für 3 Stunden umgesetzt (Isocyanatindex: 216). Dann wurden nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (25 °C) 100 g DIDP (Isodecylphthalat) als Weichmacher und 577 g Carbodiimid-modifiziertes MDI (Handelsbezeichnung: Millionate MTL, hergestellt von Tosoh Corporation, Isocyanatgehalt 28,9 %) als Hydrolysehemmstoff zugesetzt und gemischt und bei Raumtemperatur (25 °C) gerührt, so dass ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende P1 erhalten wurde (Isocyanatindex: 1067).

(2) Herstellung eines Aushärtungsmittels

[0215] Dem Reaktionsbehälter wurden 48,0 g Polyether-Polycarbonat-Polyol (a1), das im Synthesebeispiel 1 erhalten wurde, 8,8 g 1,4-BD und 1,0 g meta-Xyloldiamin (MXDA) als Kettenverlängerungsmittel, 10,33 g Zeolith (Handelsbezeichnung: SP#600, hergestellt von NITTO FUNKA KOGYO K.K.) als Füllstoff und 0,05 g Triethylendiamin als Katalysator zugesetzt und das Gemisch wurde in einem Zentrifugalrührer gerührt, so dass ein Aushärtungsmittel erhalten wurde.

(3) Synthese eines Urethanharzes

[0216] 68,2 g des wie vorstehend erhaltenen Aushärtungsmittels, 85,4 g des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende P1 als Hauptmittel und 5,5 g Carbodiimid-denaturiertes MDI (Handelsbezeichnung: Millionate MTL) wurden in einem Rührer bei Raumtemperatur (25 °C) gemischt und umgesetzt, so dass ein Urethanharz erhalten wurde (Isocyanatindex: 110).

[0217] Dabei war der Wert, der durch Verhundertfachen der Anzahl von Isocyanatgruppen des Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende P1 zu der Anzahl von Hydroxylgruppen des Polyether-Polycarbonat-Polyols (a1) erhalten wurde, der vorstehend beschriebene Isocyanatindex.

[Beispiele 2 bis 7]

[0218] Das Urethanharz wurde mit dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Arten des Hauptmittels und des Aushärtungsmittels und die Mengen des Hauptmittels und des Aushärtungsmittels, die zugemischt wurden, so geändert wurden, wie es in der Tabelle 2 gezeigt ist.

[0219] Der Isocyanatindex und die Bewertungsergebnisse des Filmbildungsvermögens, der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung von jeder Haftmittelzusammensetzung sind in der Tabelle 2 gezeigt.

[Tabelle 2]

				Einheit	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
					(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(C1)	(C2)	(C3)
Einmischen	Hauptmittel	Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende P1		g	85,4	85,4	85,4	85,4	85,4	85,4	85,4
		Millionate MTL		g	5,5	5,4	4,9	4,9	5,4	5,4	5,4
	Aushärtungsmittel	Polyol	(a1)	g	48,0	-	-	-	-	-	-
			(a2)	g	-	48,0	-	-	-	-	-
			(a3)	g	-	-	48,0	-	-	-	-
			(a4)	g	-	-	-	48,0	-	-	-
			(c1)	g	-	-	-	-	48,0	-	-
			(c2)	g	-	-	-	-	-	48,0	-
			(c3)	g	-	-	-	-	-	-	48,0
		1,4-BD		g	8,8	8,62	9,1	9,05	8,58	8,55	8,16
		MXDA		g	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
		Triethylendiamin		g	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
		SP600 (Zeolith)		g	10,33	10,43	9,63	9,63	10,47	10,05	10,89
	Isocyanatindex			-	110	110	110	110	110	110	110
Bewertung	Filmbildungsvermögen			-	A	A	A	A	C	A	A
	Lichtbeständigkeit			-	A	A	A	A	_*1	C	C
	Zugprüfung	Bruchfestigkeit		MPa	7,0	6,0	3,5	0,9	_*1	2,8	0,7
		Bruchdehnung		%	105,0	112,7	70,0	20,5	_*1	99,6	10,2
*1: Nicht bewertbar											

[0220] Die Urethanharze, die in den Beispielen 1 bis 4 erhalten worden sind, weisen alle ein gutes Filmbildungsvermögen auf. Darüber hinaus wiesen alle ausgehärteten Produkte davon gute Ergebnisse bezüglich der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung auf und können folglich so betrachtet werden, dass sie bezüglich der Lichtbeständigkeit, der Bruchfestigkeit und der Bruchdehnung hervorragend sind.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2013-543929 A [0004]
- WO 2019/240046 A [0004]
- JP 2020-37689 A [0034]
- JP 2012-500867 A [0115]
- JP 2015-129306 A [0115]
- JP 2015-28182 A [0115]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- JIS K 1557 (2007 [0069, 0189]
- JIS K 1557-1: 2007 [0105]
- JIS K 7312: 1996 [0200]

Patentansprüche

1. Haftmittelzusammensetzung, umfassend: ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende; und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol, wobei das Polyether-Polycarbonat-Polyol drei oder mehr Endgruppen in einem Molekül aufweist und eine Bestandteilseinheit, die von einem Initiator abgeleitet ist, eine Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und eine Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, aufweist und ein Anteil der Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in einem Molekül 10 bis 30 Massen-% beträgt.

2. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei ein Hydroxylzahl-äquivalentes Molekulargewicht des Polyether-Polycarbonat-Polyols 500 bis 20000 beträgt.

3. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) des Polyether-Polycarbonat-Polyols, ausgedrückt durch ein Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (Mw) zu dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn), 1,05 bis 3,00 beträgt.

4. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Anteil einer Bestandteilseinheit, in der die Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, und die Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in dieser Reihenfolge in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol kettenartig angeordnet sind, 2 Massen-% oder mehr beträgt.

5. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Bestandteilseinheit, die von einem cyclischen Ether abgeleitet ist, des Polyether-Polycarbonat-Polyols mindestens eine Bestandteilseinheit ist, die aus der Gruppe, bestehend aus einer Bestandteilseinheit, die von Ethylenoxid abgeleitet ist, und einer Bestandteilseinheit, die von Propylenoxid abgeleitet ist, ausgewählt ist.

6. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Endgruppen des Polyether-Polycarbonat-Polyols Hydroxylgruppen sind.

7. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei ein verhundertfachtes Molverhältnis von Isocyanatgruppen in dem Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende zu Hydroxylgruppen in dem Polyether-Polycarbonat-Polyol 80 oder mehr und 150 oder weniger beträgt.

8. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei ein Gehalt des Polyether-Polycarbonat-Polyols 10 bis 70 Massen-% auf der Basis einer Gesamtmenge der Haftmittelzusammensetzung beträgt.

9. Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, die ferner ein Kettenverlängerungsmittel umfasst.

10. Ausgehärtetes Produkt der Haftmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verfahren zur Herstellung einer Haftmittelzusammensetzung, die ein Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende und ein Polyether-Polycarbonat-Polyol umfasst, wobei das Verfahren umfasst:
Polymerisieren eines Initiators mit drei oder mehr aktiver Wasserstoff-enthaltenden Gruppen in einem Molekül, eines cyclischen Ethers und von Kohlendioxid in der Gegenwart eines Katalysators zum Erhalten eines Polyether-Polycarbonat-Polyols; und Mischen des Polyether-Polycarbonat-Polyols und eines Urethan-Vorpolymers mit Isocyanatgruppenende,
wobei ein Anteil einer Bestandteilseinheit, die von Kohlendioxid abgeleitet ist, in einem Molekül des Polyether-Polycarbonat-Polyols 10 bis 30 Massen-% beträgt.

12. Verfahren zur Herstellung einer Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 11, wobei der Katalysator mindestens einen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Metallcyanid-Komposit-Komplexkatalysator und einem Metall-Salen-Komplexkatalysator, umfasst.

13. Verfahren zur Herstellung einer Haftmittelzusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, wobei das Urethan-Vorpolymer mit Isocyanatgruppenende ein Reaktionsprodukt ist, das durch Umsetzen eines Polyols und einer Polyisocyanatverbindung erhalten wird, derart, dass ein verhundertfachtes Molverhältnis von Isocyanatgruppen in der Polyisocyanatverbindung zu Hydroxylgruppen in dem Polyol 110 oder mehr und 600 oder weniger beträgt.

Es folgen keine Zeichnungen

 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.