

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4468382号  
(P4468382)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/79 (2006.01)

C O 8 G 18/79

A

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 9 D 175/04

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2006-550048 (P2006-550048)  
 (86) (22) 出願日 平成17年1月21日(2005.1.21)  
 (65) 公表番号 特表2007-522277 (P2007-522277A)  
 (43) 公表日 平成19年8月9日(2007.8.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/000577  
 (87) 国際公開番号 W02005/070984  
 (87) 国際公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)  
 審査請求日 平成18年9月19日(2006.9.19)  
 (31) 優先権主張番号 102004003794.9  
 (32) 優先日 平成16年1月23日(2004.1.23)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 505422707  
 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ  
 ーハー  
 ドイツ・5 1 3 6 9・レーフェルクーゼン  
 (番地なし)  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低モノマー含有量、低粘度の、TDIイソシアヌレートの分岐ジアルキルフタレート溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液を調製する方法であって、

A) ジイソノニルフタレートを含む溶媒中で、

B) 2, 6 - トリレンジイソシアネートを35重量%未満含有するトリレンジイソシアネートの異性体混合物を、

C) マンニヒ塩基タイプの少なくとも1種の窒素塩基を含む触媒の存在下で、かつ、

D) 脂肪族ヒドロキシ基および/またはウレタン基を含む化合物の完全な非存在下で、  
 遊離の三量化されていない残留トリレンジイソシアネートモノマーの含有率が0.2重量%以下になり、同時に23での粘度が20000 mPa・s未満であり、存在するイソシアヌレート型ポリイソシアネートに基づく固形分含有率が25重量%より大になるまで三量化することにより、トリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液を調製する方法。

【請求項 2】

A) の溶媒としてジイソノニルフタレートのみを使用することを特徴とする、請求項1記載のトリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液の調製方法。

【請求項 3】

構成要素 B) で使用されるトリレンジイソシアネート混合物の2, 6 - トリレンジイソシ

アネートの含有率が 15 ~ 25 重量%であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のトリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液の調製方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法によって得られる、トリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のトリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液のポリ塩化ビニル用接着促進添加剤としての使用。

【請求項 6】

請求項 4 に記載のトリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液を使用して得られるコーティング。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のコーティングでコートされた基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ塩化ビニル用環境調和型可塑剤としての、新規な、低モノマー含有量、低粘度の、ジイソシアナトトルエンをベースとするイソシアナトイソシアヌレートの分岐ジアルキルフタレート溶液、これらの溶液の調製方法、および、可塑化ポリ塩化ビニルを

【背景技術】

【0002】

基材のコーティングに可塑化 PVC または PVC プラスチゾルを使用するときは、反応による基材への接着とイソシアネート基の架橋がもたらされる、ジイソシアナトトルエンをベースとするイソシアネート官能性接着促進剤を用いることが好ましい（（非特許文献 1）および（非特許文献 2）を参照されたい）。

【0003】

プラスチゾルポリイソシアネート混合物の均一性は、理想的なコーティング結果を得るために極めて重要である。ポリイソシアネートは一般に粘度が非常に高いかまたは実際に

【0004】

PVC コーティング用の公知の可塑剤としては、フタレート、アジペート、ホスホレート、セバケート、アゼレートまたは変性油が挙げられる。ポリエステルもまた、可塑剤として記載されている（（非特許文献 4））。

【0005】

ここでの接着促進剤には、良好な接着性が求められるのみならず、良好な加工性、すなわち、低粘度（23 で、20000 mPa・s 未満）、低含有量の遊離ジイソシアナトトルエン（TDI）（0.2% 以下の遊離 TDI）および「有毒」のラベルの必要がない溶媒が要求される。良好な接着特性は、通常、接着促進剤が 25 重量%を超える固形分を含有するときに得られる。従来技術には、これらの生成物特性の全ての組み合わせについて記載したものは未だない。

【0006】

（特許文献 1）には、PVC 用可塑剤（例えば、高沸点エステル、とりわけアルコール基に 7 ~ 9 個の炭素原子を有するフタル酸エステル等）に溶解したポリイソシアネートが記載されている。第三アミンもまた、イソシアヌレート生成反応の触媒として、非特定のリストの中に特に挙げられている。しかし、これらの系は、上記の生成物特性、すなわち粘度、残留モノマー含有量および固形分含有量の要求された組み合わせを達成していない

10

20

30

40

50

。

## 【 0 0 0 7 】

(特許文献2)には、イソシアネート(例えば、特にトリレンジイソシアネート等)を、広範な沸点範囲の不活性溶剤中で、マンニヒ塩基を触媒として用いて三量化することが記載されている。ここで得られるポリイソシアネートは、遊離モノマーの含有量が0.7重量%以下である。また、低分子量フタレート(例えば、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等)も、特に溶剤として非特定のリストの中に挙げられている。冒頭に記載した特性の組み合わせを有する、トリレンジイソシアネートベースのイソシアヌレートのPVC可塑剤中での調製については記載されていない。

## 【 0 0 0 8 】

(特許文献3)には、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンおよびTDIをベースとする構造を有するポリイソシナネートが記載されている。比較例17では、2, 6-ジイソシアナトトルエン異性体を約35重量%含有するTDI混合物をベースとするポリイソシアネートもまた使用されている。しかし、得られた生成物は、固形分含有量、粘度およびTDIの残留モノマー含有量に関して、要求生成物特性を満たしていない。

## 【 0 0 0 9 】

(特許文献4)には、残留モノマー含有率が0.2重量%未満の、TDIベースのポリイソシアネートを調製する方法が記載されている。しかし、可塑剤を含み、かつ、要求された低粘度および機械特性を有する溶液の調製が開示されているものは全くない。

【特許文献1】DE-A 24 19 016

【特許文献2】米国特許第4, 115, 373号明細書

【特許文献3】DE-A 30 41 732

【特許文献4】DE 10 229 780

【非特許文献1】「ベシヒテン・ミット・クンストシュトッフエン(Beschicht en mit Kunststoffen)」[プラスチックによるコーティング]、カール・ハンサー・フェアラク(Carl Hanser Verlag)、ミュンヘン(Munich)、1967年

【非特許文献2】「クンストシュトッフエ(Kunststoffe)」、第68巻、1978年、p. 735~、p. 800~

【非特許文献3】H・キッテル(H. Kittel)、「ポリビニルフェアbindungen(Polyvinylverbindungen)」[ポリビニル化合物]、「レーアブーフ・デア・ラッケ・ウント・ベシヒトウンゲン(Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen)」[塗料およびコーティングのテキスト]、第2版、1998年、ヒルツェル・フェアラク・シュトゥットガルト(Hirzel Verlag Stuttgart)、p. 342~

【非特許文献4】クルカーニ・K・B(Kulkarni, K. B.)、「プラスティサイザーズ(Plasticizers)」、ポピュラー・プラスティックス(Popular Plastics)、1966年、第11巻、第6号、p. 71~72

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

したがって、本発明の目的は、許容可能な環境毒性(「有毒」ラベルなし)を有し、工業的に入手可能で安価な可塑剤をベースとし、かつ、良好な機械特性(例えば剥離強度)が得られる、新規なPVCプラスチック用接着促進剤を提供することであった。したがって、これらの接着促進剤の固形分含有率は、存在するポリイソシアネート基準で25重量%より大でなければならず、粘度は23で20000mPa・s未満でなければならず、そして、遊離TDIモノマーの含有率は、全異性体基準で0.2重量%以下でなければならぬ。さらに、溶剤として使用する可塑剤は「有毒」ラベルを必要とするものであってはならない。ポリイソシアネートは、大規模な工業的スケールで入手可能な、2, 4-ジイソシアナトトルエンおよび2, 6-ジイソシアナトトルエンの異性体混合物、好まし

10

20

30

40

50

くは独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー（Bayer AG Leverkusen, DE）から入手可能なデスモジュール T80（Desmodur（登録商標）T80）として知られている異性体混合物をベースとすることも目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この目的は、その後、下記に詳述する方法によって達成された。

【0012】

本発明は、

A) 分岐アルキル基を有する少なくとも 1 種のジアルキルフタレートを含む溶媒中で、  
 B) 2, 6 - トリレンジイソシアネートを 35 重量%未満含有するトリレンジイソシアネートの異性体混合物を、  
 C) マンニヒ塩基タイプの少なくとも 1 種の窒素塩基を含む触媒の存在下で、かつ、  
 D) 脂肪族ヒドロキシ基および/またはウレタン基を含む化合物の完全な非存在下で、  
 遊離した三量化されていない残留 TDI（トリレンジイソシアネート）モノマー含有率が 0.2 重量%以下になり、同時に 23 での粘度が 20000 mPa・s 未満であり、存在するイソシアヌレート型ポリイソシアネートに基づく固形分含有率が 25 重量%より大になるまで、三量化することによって、TDI（トリレンジイソシアネート）ベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液を調製する方法を提供するものである。

【0013】

本発明は、また、23 における粘度が 20000 mPa・s 未満であり、遊離の三量化されていない残留 TDI モノマー含有率が 0.2 重量%以下であり、かつ、存在するイソシアヌレート型ポリイソシアネートに基づく固形分含有率が 25 重量%より大である TDI ベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

三量化反応の進行は、触媒のみならず、一例を挙げれば、使用する溶剤、TDI の異性体構成、あるいは、例えばヒドロキシ基を含有する化合物の同時存在にも影響される。したがって、ヒドロキシ化合物が同時に存在しない状態における、溶剤、触媒および 2, 6 - TDI の最大量という、本発明の創意に富んだ重要な組み合わせにより、要求された特性を有する接着促進剤が明らかに得られると明確に予想することはできなかった。

【0015】

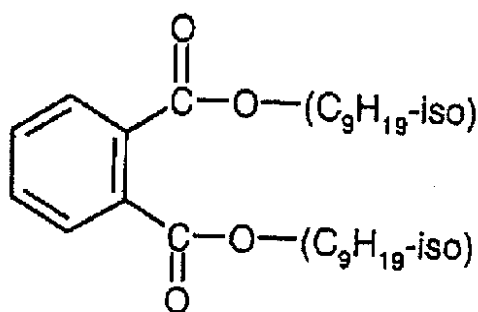
ジイソノニルフタレート異性体類は、構成要素 A) の分岐ジアルキルフタレートとして好適に使用され、その 1013 mbar における沸点が低くとも 250 であって、室温で液体のものが、特に好適に使用される。

【0016】

ジイソノニルフタレート類は、通常、式 (I)

【0017】

【化 1】



式 (I)

で示されるジエステルを意味する。

【0018】

これらのジイソノニルフタレート(DINP)は商業的に入手可能であり、特に次の商標:パラティノールN(Palatinol(登録商標)N)(独国、ルードウィッヒスハーフェンのバسف(BASF, Ludwigshafen DE))、ディプラーストNS(Diplast(登録商標)NS)(スイス、バーゼルのロンツァ(Lonza, Basel, CH))、ジェイフレックスDINP(Jayflex(登録商標)DINP)[分岐C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>アルキル基を有し、C<sub>9</sub>基の含有率が高いフタレート;米国、ヒューストンのエクソン・モービル・ケミカル(Exxon-Mobil Chemical, Houston, USA)]またはベスティノール9DINP(Vestinol(登録商標)9DINP)(独国、マールのオキセノ・オレフィンケミー・ゲーエムベーハー(Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl, DE))を有するものが入手可能である。

10

## 【0019】

ジイソノニルフタレートとして、ジェイフレックスDINP(Jayflex(登録商標)DINP)およびベスティノール9DINP(Vestinol(登録商標)9DINP)が好ましく、ベスティノール9DINP(Vestinol(登録商標)9DINP)が特に好ましい。

## 【0020】

上記タイプのフタレートのみが、A)の溶剤として使用されることが好ましい。

## 【0021】

構成要素B)では、典型的には、ジイソシアナトトルエン異性体からなる2成分混合物が使用される。これらの異性体混合物は、全混合物に対して5~25重量%の2,6-ジイソシアナトトルエンが混合された2,4-ジイソシアナトトルエンを含むことが好ましい。TDI異性体混合物は、15~25重量%の2,6-ジイソシアナトトルエンが混合された2,4-ジイソシアナトトルエンを含むことが特に好ましい。一つの例において、特に好ましく使用されるこのTDI異性体混合物は、独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー(Bayer AG, Leverkusen, DE)から商業的に入手可能なデスモジュールT80(Desmodur(登録商標)T80)である。

20

## 【0022】

三量化触媒C)は、マンニッヒタイプの窒素塩基(-アミノカルボニル化合物)を含む。

30

## 【0023】

これらは、フェノールをベースとし、フェノールと、アルデヒド(好ましくはホルムアルデヒド)と、第2アミン(好ましくはジメチルアミン)との、それ自体マンニッヒ反応[R・シュレーター(R. Schroeter):ハウベン・ベイル(Houben-Weyl)、メトーデン・デア・オーガニッシェン・ケミー(Meth.d.org.Chemie)[有機化学の方法]第11巻、第1号、p.756~(1957年)]として知られる方法で得られることが本来知られているタイプのものが好ましく、ここでの出発物質のモル比を適切に選択することにより、フェノール性結合のヒドロキシ基とともに、分子中に少なくとも1つのジアルキルアミノベンジル基を有する、単核または多核マンニッヒ塩基が得られる。本発明の好ましいマンニッヒ塩基を調製するには、フェノール1モル当たり、1~3モルのアルデヒドおよび1~3モルの第2アミンが一般に使用される。

40

## 【0024】

本発明において好ましく使用されるマンニッヒ塩基の調製に適したフェノールは、ホルムアルデヒドとの縮合が可能な少なくとも1つのCH結合を、フェノール性ヒドロキシ基のo-および/またはp-の位置に有する1価または多価のフェノールである。例としては、クレゾール、キシレノール、ジヒドロキシベンゼン、ノニルフエノール、ノニル・クレゾール、第3ブチルフエノール、イソデシルフェノール、エチルフエノールなどのフェノールが挙げられる。

## 【0025】

使用されるフェノールは、また、塩素または臭素などの置換基によって置換されていて

50

もよい。これらの単核フェノールに代えて、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、テトラクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、テトラプロモ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニルまたは2,4-ジヒドロキシジフェニルメタンなどの多核フェノールも使用できる。アルデヒドとしては、ホルマリン水溶液の形態、またはパラホルムアルデヒドもしくはトリオキサンの形態のホルムアルデヒドを使用することが好ましい。他のアルデヒド（例えばブチルアルデヒドまたはベンズアルデヒド）を使用して調製されたマンニッヒ塩基もまた、本発明の方法に適している。好ましい第2アミンはジメチルアミンである。しかし、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基を有する他の脂肪族第2アミンもまた、本発明で使用されるマンニッヒ塩基の調製に適しており、例としては、N-メチルブチルアミン、式 $HN(R_1)R_2$ （ $R_1 = C_1 \sim C_4$ アルキル、 $R_2 = C_5 \sim C_7$ シクロアルキル）で表される脂環式第2アミン（N-メチルシクロヘキシルアミンなど）または複素環式第2アミン（ピペリジン、ピロリジンもしくはモルホリンなど）が挙げられる。

10

**【0026】**

インドールなどのC-H-酸性化合物をベースとするマンニッヒ塩基もまた、本発明の方法に適したものであるが、好ましさでは劣る。

**【0027】**

C)における触媒として前記タイプのマンニッヒ塩基を単独で使用する方が好ましい。

**【0028】**

20

本発明の方法で使用される構成要素C)の三量化触媒の量は、ジイソシアネート混合物の全量に対して、0.001~5重量%、好ましくは0.01~3重量%である。

**【0029】**

構成要素B)の化合物の三量化は、構成要素A)における本発明の重要な溶媒の存在下で、かつ、脂肪族ヒドロキシ基およびウレタン基の完全な非存在下に行われる。

**【0030】**

三量化反応は、40~140、好ましくは40~80の温度範囲で行われ、ここでは触媒の熱分解により、あるいは、好ましくは触媒毒を添加することにより停止する。

**【0031】**

三量化反応の停止に適した触媒毒の例としては、酸または酸誘導体（例えばパーフルオロブタンスルホン酸、プロピオン酸、塩化フタロイル異性体類、安息香酸、塩化ベンゾイルなど）、または、4級化剤（例えばメチルトルエンスルホネート）が挙げられる。モノリン酸エステルまたはジリン酸エステルもまた、この目的には適している。

30

**【0032】**

本発明の方法の一つの好ましい実施態様では、B)のTDIの三量化は上記条件の下に行われ、上記構成要素A)およびC)を使用する。ここで使用されるこの段階の構成要素B)の量は、25重量%より大という最終生成物に対するTDIベースのポリイソシアネートの所望量に対応している。あるいは、最初により多くのTDIを使用し、その後、三量化反応の間またはその終了後に、構成要素A)の溶媒をさらに加えることによって、所望の固形分含有率が達成される。

40

**【0033】**

実際には、本発明の方法は、通常、溶剤A)中の構成要素B)の混合物を、室温またはこの段階でも目的の反応温度で、触媒と、連続的にまたは適切ならば少しずつ混合し、反応温度を、混合物のNCO含有量が目標値に低下するまで、触媒の添加速度の調整または外部からの加熱もしくは冷却によって前記温度範囲内に維持することによって実施される。反応はその後、触媒毒を添加することによって停止することが好ましい。しかしながら、三量化反応は、ここでは常に、反応混合物中の遊離TDIモノマー含有率が0.2重量%以下となるまで、継続しなければならない。

**【0034】**

この方法は、イソシアヌレート型ポリイソシアネートの含有率が25重量%を超え（好

50

ましくは25～50重量%、特に好ましくは26～35重量%であり)、同時に23における粘度が20000mPa・s未満、好ましくは10000mPa・s未満であり、かつ、残留モノマー含有率が好ましくは0.005～0.2重量%である、TDIベースのイソシアヌレート型ポリイソシアネート溶液を提供する。

#### 【0035】

本発明の溶液は、透明でほぼ無色の液体であって、1週間を越えて貯蔵した後でも結晶化や、沈殿物の生成または相分離を引き起こす傾向はない。これらはまた、貯蔵後でも遊離TDI含有率が非常に低いという特徴を有しており、このことは、毒物学的に危険なジイソシアネートが比較的低い沸点を有していることからすれば、本発明による溶液の特に有利な点である。

10

#### 【0036】

従来技術のDE-A 24 19 016には、TDIまたはTDI異性体混合物の三量化用マンニヒ塩基の使用に関するデータは全く含まれておらず、また、特にジイソニルフタレート異性体類などの分岐ジアルキルフタレート類の使用に関するデータも含まれていない。さらに、DE-A 24 19 016により調製された生成物は、固形分含有率が15重量%以下という低さであっても、35000mPa・s/23の粘度を有する。遊離TDIが0.2重量%以下である低モノマー含有量の生成物の調製法として記載されたこの方法が適切であるかどうかについての指摘は全くなされていない。後述する比較例1～3は、DE-A 24 19 016に一般的に記載されている溶媒もしくは可塑剤が、たとえ本発明で使用するべきマンニヒ塩基およびTDI異性体混合物を使用したとしても、ここで要求される本発明の重要な特性を提供するのに全く適していないことを示している。

20

#### 【0037】

米国特許第4,115,373号明細書には、異性体的に純粋な2,4-ジイソシアナトトルエンを単独で使用した、適切なPVC可塑剤中でのTDI三量化反応が記載されている。純粋に2,4-TDIをベースとしたこのタイプの接着促進剤は、特定の接着促進剤の配合による相溶性の問題のために不利であり、したがって、異性体混合物の使用が特に望ましい。米国特許第4,115,373号明細書では、しかしながら、このことに言及していない。また、低モノマー含有量のポリイソシアネートを調製するための、2,4-TDIおよび2,6-TDIの異性体混合物の三量化反応は、二つの異性体が三量化反応で異なる挙動を示し、2,6-TDIの反応選択性が低いことから、容易なものではない。さらに、米国特許第4,115,373号明細書に記載されている生成物は、残留モノマー含有率が0.7重量%という低さであっても、40000mPa・s/20の粘度を有しており、これは本発明の要求特性から大きく離れている。

30

#### 【0038】

DE-A 30 41 732の実施例17には、ジオクチルフタレート中、マンニヒ塩基の存在下に、2,6-異性体を35重量%含むTDIの三量化反応が記載されている。しかしながら、残留TDI含有率が0.4重量%超、固形分含有率が25重量%未満であっても、これらの生成物の粘度は約9000mPa・s/23である。残留モノマー含有率を0.2重量%以下に低下させるために、さらに三量化反応を続ければ、粘度の急激な増加を招き、その結果、本発明の重要な規格を満たさなくなるであろう。その規格は、分岐脂肪族ジアルキルフタレート、特にジイソニルフタレートの使用によってのみ達成することができる。

40

#### 【0039】

本発明の溶液は、可塑化PVC用の接着促進剤として適しており、特にPVCプラスチック用の接着促進添加剤として適している。本発明の溶液は、NCO基と反応する基を有する合成繊維(例えば、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維など)からなる基材と、PVCプラスチックまたは可塑化PVC溶融物との間の、接着促進剤として使用すると特に有利である。当然ながら、本発明の溶液は、シート状の基材(すなわちホイル)上の可塑化PVCまたはPVCプラスチックゾルの接着性を向上させるためにも使用することができる。

50

## 【 0 0 4 0 】

したがって、本発明はまた、可塑化ポリ塩化ビニルをベースとするコーティング組成物の接着促進添加剤としての本発明の溶液の使用も提供する。

## 【 0 0 4 1 】

本発明の溶液の本発明の使用法の例としては、本発明の溶液をコーティングされるべき基材に、印刷によって、またはナイフ塗布によって、または格子状に、またはスプレーによって、または浸漬によって、塗布する方法が挙げられる。製造される製品に応じて、接着促進剤を含まない1層以上のPVC層を、例えばプラスチックとして、または押出しコーティングもしくはホットメルトコーティングにより、またはラミネートにより、先にそのように予備処理して得られた基材表面に塗布する。本発明の溶液を、塗布の前にPVCプラスチックに加えることも可能であり、特に好ましい。

10

## 【 0 0 4 2 】

本発明の溶液の使用量は、通常、コーティング組成物中の可塑剤を含まないポリ塩化ビニルを基準として、存在するイソシアヌレート型ポリイソシアネートの量が0.5～2000重量%、好ましくは2～30重量%となるような量である。しかしながら、本発明の溶液の使用量は、個別の塗布分野に適した他のいかなる所望の量とすることもできる。

## 【 0 0 4 3 】

仕上げ層の形成、すなわち、接着促進剤のNCO基と基材との反応、および、PVC層のゲル化は、塗布方法にかかわらず比較的高温で通常の方法により行われ、その温度は、PVC層の構成に応じて異なるが、通常、130～210℃である。

20

## 【 0 0 4 4 】

本発明の溶液は、特に、防水布、ホールや他の布製建造物のエアサポート型膜、フレキシブル容器、方宝形屋根、天幕、防護衣、コンベヤーベルト、フロックカーペットまたは発泡合成皮革を製造するための、可塑化PVCをベースとするコーティングの接着促進添加剤として好適である。本発明の溶液は、イソシアネート基と反応する基を有する基材のコーティング、特にイソシアネート基と反応する基を有する合成繊維をベースとする基材のコーティングの接着促進添加剤として、特に良好な安定性を有する。

## [ 実施例 ]

## 【 0 0 4 5 】

実施例：

30

特に断らない限り、パーセントは全て重量パーセントである。イソシアネート含有率は、EN ISO 11909に準拠して決定した。

## 【 0 0 4 6 】

生成物について測定した特性は、固形分含有率（重層法：DIN EN ISO 3251に準拠、キャップ（Cap）、試料1g、熱対流炉にて125℃で1時間）、粘度（23℃にて、独国、カールスルーエのハーケ・ゲーエムベーハー（Haake GmbH, Karlsruhe, DE）製のVT550回転粘度計）および残留TDIモノマー含有率（DIN ISO 55956に準拠したガスクロマトグラフィ、ヒューレット・パッカード5890（Hewlett Packard 5890））であった。

## 【 0 0 4 7 】

40

使用出発物質：

デスモジュールT80（Desmodur（登録商標）T80）：80重量%の2,4-TDIおよび20重量%の2,6-TDIからなるTDI異性体混合物、独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー（Bayer AG, Leverkusen, DE）

## 【 0 0 4 8 】

デスモジュールT65（Desmodur（登録商標）T65）：65重量%の2,4-TDIおよび35重量%の2,6-TDIからなるTDI異性体混合物、独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー（Bayer AG, Leverkusen, DE）

## 【 0 0 4 9 】

アディモールDO（Adimoll（登録商標）DO）：ジ（2-エチルヘキシル）ア

50



ジベート、独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー (Bayer AG, Leverkusen, DE)

【0050】

ジェイフレックスDINP (Jayflex (登録商標) DINP) : ジイソノニルфтаレート、米国、テキサス州ヒューストンのエクソン・モービル・ケミカル (Exxon-Mobil Chemical, Houston, Texas, US)

【0051】

ベスティノール9DINP (Vestinol (登録商標) 9DINP) : ジイソノニルфтаレート、独国、マールのオキセノ・オレフィンケミー・ゲーエムベーハー (Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl, DE)。

10

【0052】

触媒 I :

DE-A 2 452 531 による調製

【0053】

188重量部のビスフェノールAを、ジメチルアミンの25%濃度水溶液720重量部およびホルムアルデヒドの40%濃度水溶液425重量部とともに、80 で2時間加熱した。冷却後、有機相を分離し、90 / 10 torrで蒸留により精製し、所望のマンニヒ塩基を得た。

【0054】

比較例 1 :

20

DE-A 30 41 732、実施例 17 に対応

【0055】

米国特許第4, 115, 373号明細書の実施例2に対応して、イソノニルフェノール、ホルムアルデヒドおよびジメチルアミンから誘導されたマンニヒ塩基ベースの触媒を全量で2.2ml使用して、130gのデスモジュールT65 (Desmodur (登録商標) T65) を、390gのジオクチルфтаレート (DOP) 中、50 で三量化した。トータルで370分後、1mlのパーフルオロブタンスルホン酸を2mlのジメチルホルムアミドに溶解した溶液1mlを加えて反応を停止した。これによって、固形分24.7%、NCO含有率3.8%、粘度12000 mPa·s (23 ) および残留遊離TDIモノマー含有率0.41%の透明な溶液を得た。

30

【0056】

この例から、2, 6-TDIを35重量%以上含むTDI異性体混合物では、本発明の重要な特性のプロファイルを達成できないことがわかる。ここで反応時間を延長することによって、TDI転化率をさらに高くすることができる (そして、このようなより低い残留モノマー含有率とすることができる) が、粘度は本願特許請求の範囲から外れることになるであろう。

【0057】

比較例 2 :

触媒 I (ブチルアセテート/キシレン50 : 50 (体積 : 体積) 中30%濃度の溶液) を全量で2.2ml使用して、180gのデスモジュールT80 (Desmodur (登録商標) T80) を、414gのアディモールDO (Adimoll (登録商標) DO) 中、45 で三量化した。トータルで300分後、明らかな雲状物が生じたため停止剤を加えて反応を停止したが、得られた生成物はしたがって不均一なものであった。

40

【0058】

比較例 3 :

触媒 I (ブチルアセテート/キシレン50 : 50 (体積 : 体積) 中30%濃度の溶液) を全量で1.8g使用して、180gのデスモジュールT80 (Desmodur (登録商標) T80) を、414gのベンゾフレックス2088 (Benzoflex (登録商標) 2088) 中、45 で三量化した。トータルで84時間後、1.65gのメチルパラトルエンスルホネートを加えて反応を停止し、60 ~ 70 で1時間攪拌を継続した。

50

これによって、NCO含有率4.8%、粘度20000 mPa・s(23)より大、および残留遊離TDIモノマー含有率1.09%の透明な溶液を得た。

【0059】

比較例2および3から明らかなように、溶媒の選択は三量化反応の結果に大きく影響する。例えば、従来技術に記載されている可塑剤または溶媒、例えばジ(2-エチルヘキシル)アジペートまたはエチレングリコールジベンゾエートを使用しても、所望の特性の組み合わせを達成することができない。

【0060】

本発明の実施例：

実施例1：

10

触媒I(ブチルアセテート/キシレン50:50(体積:体積)中30%濃度の溶液)を全量で7.85g使用して、180gのデスモジュールT80(Desmodur(登録商標)T80)を、489gのジェイフレックスDINP(Jayflex(登録商標)DINP)中、45で三量化した。トータルで84時間後、4.65gのメチルパラトルエンスルホネートを加えて反応を停止し、60~70で1時間攪拌を継続した。13.4gのDINPを加えて、固形分含有率を27%に調節した。これによって、NCO含有率4.7%、粘度5700 mPa・s(23)および残留遊離TDIモノマー含有率0.16%の透明な溶液を得た。

【0061】

実施例2：

20

触媒I(ブチルアセテート/キシレン50:50(体積:体積)中30%濃度の溶液)を全量で60.29g使用して、1567gのデスモジュールT80(Desmodur(登録商標)T80)を、3932.5gのベスティノール9DINP(Vestino1(登録商標)9DINP)中、45で三量化した。トータルで84時間後、29.95gのメチルパラトルエンスルホネートを加えて反応を停止し、60~70で1時間攪拌を継続した。107.3gのDINPを加えて、固形分含有率を28.5%に調節した。これによって、NCO含有率5.1%、粘度6100 mPa・s(23)および残留遊離TDIモノマー含有率0.17%の透明な溶液を得た。

【0062】

実施例3：

30

触媒I(ブチルアセテート/キシレン50:50(体積:体積)中30%濃度の溶液)を全量で4.8g使用して、180gのデスモジュールT80(Desmodur(登録商標)T80)を、414.6gのジェイフレックスDINP(Jayflex(登録商標)DINP)中、45で三量化した。トータルで48時間後、6.11gのメチルパラトルエンスルホネートを加えて反応を停止し、60~70で1時間攪拌を継続した。これによって、固形分含有率30%、NCO含有率5.61%、粘度7900 mPa・s(23)および残留遊離TDIモノマー含有率0.14%の透明な溶液を得た。

【0063】

実施例4：

40

触媒I(ブチルアセテート/キシレン50:50(体積:体積)中30%濃度の溶液)を全量で7.96g使用して、285gのデスモジュールT80(Desmodur(登録商標)T80)を、715gのベスティノール9DINP(Vestino1(登録商標)9DINP)中、75で三量化した。トータルで56時間後、3.98gのメチルパラトルエンスルホネートを加えて反応を停止し、60~70で1時間攪拌を継続した。これによって、固形分含有率28.5%、NCO含有率4.8%、粘度10000 mPa・s(23)および残留遊離TDIモノマー含有率0.15%の透明な溶液を得た。

【0064】

特性試験および試験結果

工業システムと同様の試験システムで、ポリアミド布またはポリエステル布にPVCプラスチック/接着促進剤をコーティングした。このコーティングの接着力を、標準試験片

50

について測定した。このためにドクターを使用して、布（ポリエステルまたはポリアミド）に、接着促進剤を含むタイコートおよび接着促進剤を含まない２層の外層コート（接着促進剤を含まない以外は同じ組成）を塗布した。これらのコーティングを温蔵庫で十分にゲル化し、その後、試験した。接着力を試験する際は、コーティングを布から数センチメートル剥がしてコーティングと布を引張試験機に固定し、その後、それらの２つの層をさらに引き剥がした。

#### 【 0 0 6 5 】

したがって、ここで、コーティングの最初の数センチメータは、人の手による剥離が容易であるということを企図した。これは、手動式ドクターで、布の一端に約 5 c m の幅で薄い接着防止含浸材の層を形成することによって達成した。

#### 【 0 0 6 6 】

接着防止剤含浸材料の成分

#### 【 0 0 6 7 】

#### 【表 1】

成分	量
セリット <sup>®</sup> 900(Cellit <sup>®</sup> 900)、 独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー エチルアセテート	105 重量部 595 重量部
アルカリスルホネート	10 重量部

<sup>®</sup>： 登録商標

#### 【 0 0 6 8 】

この材料を布の一方の側、後にタイコートが塗布される側に塗布した。次の処理の前に、接着防止含浸材を通風室内で乾燥させた。

#### 【 0 0 6 9 】

試験装置

天秤、最小精度 0 . 1 g

攪拌機：高速回転バースターラ

空気循環付き温蔵庫、T = 1 4 0 および 1 7 5

手動式ドクター、幅 1 5 0 m m

ナイフ - オーバー - ラバー - ブランケットコーター：幅約 4 5 c m、鋭い刃先のナイフ付

ナイフ - オーバー - ラバー - ブランケットコーター：幅約 4 5 c m、鈍い刃先のナイフ付

平織ポリエステル、1 1 0 0 d t e x、1 / 1 コンストラクション、セット：1 c m 当たり 9 / 9 経糸 / 緯糸

平織ナイロン - 6 , 6 , 9 4 0 d t e x、1 / 1 コンストラクション、セット：1 c m 当たり 8 . 5 ~ 9 . 5 経糸 / 緯糸

試験には、約 4 0 x 2 5 c m の寸法の布試料を使用した。

#### 【 0 0 7 0 】

P V C プラスチゾルの調製

#### 【 0 0 7 1 】

【表 2】

成分	量
ベストリット® B021(Vestolit® B 021) <sup>(1)</sup>	30 重量部
ベストリット® E8001(Vestolit® E 8001) <sup>(2)</sup>	30 重量部
メサモール®(Mesamoll®) <sup>(3)</sup>	20 重量部
ベスティノール®AH(Vestinol® AH) <sup>(4)</sup>	20 重量部
オミヤライト® 95T(Omyalite® 95T) <sup>(5)</sup>	6 重量部
ナフトビン® T90(Naftovin® T90) <sup>(6)</sup>	2 重量部
バイプラスト®グリーン 8GN(Bayplast® Green 8 GN) <sup>(7)</sup>	0.2 重量部

10

(1),(2) : 独国、マールのベストリット・ゲーエムベーハー(Vestolit GmbH, Marl, DE)製、ペースト状PVC

(3) : 独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー製、可塑剤

(4) : 独国、マールのオキセノ・オレフィンケミー・ゲーエムベーハー(Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl, DE)製、可塑剤

(5) : オーストラリア、シドニーのオミヤ・オーストラリア(Omya Australia, Sydney, AU)製、炭酸カルシウム

20

(6) : 独国、フランクフルトのケムソン・ゲーエムベーハー(Chemson GmbH, Frankfurt, DE)製、安定剤

(7) : 独国、レバークーゼンのバイエル・アーゲー製、有機顔料

® : 登録商標

## 【 0 0 7 2 】

プラスチックは、独国、マンハイムのドライス(Drais, Mannheim, DE)製ミキサーにより、真空で、水冷しながら最大回転速度で攪拌することにより調製した。

## 【 0 0 7 3 】

30

## タイコート

ラバーブランケットと鋭い刃先のナイフを使用して、個々のポリエステル布およびポリアミド布〔独国、リュッケンハウス(Lueckenhau, DE)、平織ポリエステル、1100d tex、1/1コンストラクション、セット：1cm当たり9/9経系/緯系、または、平織ナイロン-6,6,940d tex、1/1コンストラクション、セット：1cm当たり8.5~9.5経系/緯系〕に、接着促進剤を種々の含有率で含む上記プラスチックをベースとするタイコートを塗布した。ここでの塗布量は約100g/m<sup>2</sup>であり、それぞれの場合のコーティング面積は約30×20cmであった。その後、外層コートを塗布する前に、空気循環付き温蔵庫内で140℃に2分間曝露してタイコートを予備ゲル化した。

40

## 【 0 0 7 4 】

## 第1外層コート

ラバーブランケットと鈍い刃先のナイフを使用して、上記プラスチックをベースとする第1外層コートを塗布し(塗布量約850g/m<sup>2</sup>)、温蔵庫内で140℃で1分間のアニールを行って予備ゲル化した。

## 【 0 0 7 5 】

## 布裏面へのコーティング

その後、引張試験機による層の剥離中に布が破れたりほつれたりするのを防止するため、外層コートを布の裏面に施した。布の裏面へのコーティングには、鈍い刃先のナイフを備えたラバーブランケットを使用し(塗布量約150g/m<sup>2</sup>)、温蔵庫内で140℃で

50

1 分間のアニールを行って予備ゲル化した。

【 0 0 7 6 】

#### 第 2 外層コート

ラバーブランケットと鈍い刃先のナイフを使用して、予備ゲル化した第 1 外層コートに、これもまた上記プラスチックをベースとする第 2 外層コートを塗布し（塗布量約  $140 \text{ g/m}^2$ ）、温蔵庫内で  $140^\circ\text{C}$  で 2 分間のアニールを行って予備ゲル化した。

【 0 0 7 7 】

その後、塗布した全ての層を、 $175^\circ\text{C}$  に 12 分間曝露して完全にゲル化した。

【 0 0 7 8 】

得られた布サンプルから、 $5 \times 26 \text{ cm}$ の寸法の試験試料を打ち抜いた。その後、これらの試料について、ロイド M5K (Lloyd M5K) 引張試験機により、接着力を測定した。得られた値は、裏材の布からコーティングを  $5 \text{ cm}$  引き剥がすのに必要なニュートンで表される力である（剥離試験）。示した値は、少なくとも 3 回の個別の測定を平均して得た。

【 0 0 7 9 】

【表 3】

接着促進剤	ポリエステル布	ポリアミド布
実施例 1 (タイコート中 2 %)	170 N/5cm	191 N/5cm
実施例 1 (タイコート中 4 %)	181 N/5cm	226 N/5cm
実施例 1 (タイコート中 6 %)	212 N/5cm	225 N/5cm
実施例 2 (タイコート中 2 %)	176 N/5cm	194 N/5cm
実施例 2 (タイコート中 4 %)	230 N/5cm	252 N/5cm
実施例 2 (タイコート中 6 %)	215 N/5cm	253 N/5cm
実施例 3 (タイコート中 4 %)	206 N/5cm	230 N/5cm

【 0 0 8 0 】

試験結果から明らかなように、タイコートとしての PVC プラスチック中に、接着促進剤をわずか 2 % 使用するだけで、良好な剥離強度値が得られる。比較例 1 ~ 3 の接着促進剤は、所定の固形分量および粘度に対し残留モノマー含有率が過剰であるか（比較例 1）、雲状であるか（比較例 2）、または、均一なコーティングを行うには粘度が高すぎる（比較例 3）ために、それ以上の処理を行うには不適當であった。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヨハイム・シモン  
ドイツ・40589・デュッセルドルフ・アム・プロイッヒグラベン・62・D
- (72)発明者 マルティン・ブラハム  
ドイツ・51519・オデンタール・ケヘンベルゲル・シュトラッセ・67
- (72)発明者 トマス・アウグスティン  
ドイツ・51065・ケルン・アンドレアス・グリピウス・シュトラッセ・7
- (72)発明者 エベルハルト・クケルト  
ドイツ・51375・レーヴェルクーゼン・クールマンヴェーク・35

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開昭57-105441(JP, A)  
特開昭52-063999(JP, A)  
特開平07-247336(JP, A)  
特開平01-272652(JP, A)  
特開昭62-018417(JP, A)  
特開昭62-153277(JP, A)  
特開平09-012661(JP, A)  
特開平03-093825(JP, A)  
小川雅彌ら, 有機化合物命名のてびき, 日本, 化学同人, 1998年 3月 1日, 第4頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 18/00-18/87  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)