

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7231635号
(P7231635)

(45)発行日 令和5年3月1日(2023.3.1)

(24)登録日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 J 175/00 (2006.01)	C 0 9 J 175/00
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06
C 0 8 G 18/00 (2006.01)	C 0 8 G 18/00 C
C 0 8 G 18/65 (2006.01)	C 0 8 G 18/65 0 1 1
C 0 8 G 18/73 (2006.01)	C 0 8 G 18/73

請求項の数 18 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-539229(P2020-539229)	(73)特許権者	515266223
(86)(22)出願日	平成31年1月15日(2019.1.15)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエ ンゲゼルシャフト
(65)公表番号	特表2021-511409(P2021-511409 A)		COVESTRO DEUTSCHLA ND AG
(43)公表日	令和3年5月6日(2021.5.6)		ドイツ連邦共和国5 1 3 7 3レーパーク ーゼン、カイザー - ビルヘルム アレー 、 6 0
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/050957	(74)代理人	100114188
(87)国際公開番号	WO2019/141683		弁理士 小野 誠
(87)国際公開日	令和1年7月25日(2019.7.25)	(74)代理人	100119253
審査請求日	令和4年1月12日(2022.1.12)		弁理士 金山 賢教
(31)優先権主張番号	18152249.1	(74)代理人	100124855
(32)優先日	平成30年1月18日(2018.1.18)		弁理士 坪倉 道明
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100129713

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタンまたはポリウレタン - 尿素の水性分散液を含む調製物であって、
下記：

A) 少なくとも400 g / molの数平均分子量、少なくとも40 の融点および少なく
とも20 J / gの融解熱を有する少なくとも1種の結晶性または半結晶性二官能性ポリ
エステルポリオール、

B) 任意に、62 ~ 399 g / molの数平均分子量を有する少なくとも1種の二官能
性ポリオール成分、

C) ペンタメチレンジイソシアネートおよび0 から < 5 mol %のさらなるジイソシア
ネート、または、ペンタメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートと
の混合物からなるイソシアネート成分であって、前記混合物が少なくとも50 mol %の
ペンタメチレンジイソシアネートおよび0 から < 5 mol %のさらなるジイソシアネート
を含有する、イソシアネート成分、

D) 少なくとも1つのイオン性または潜在的にイオン性の基を有する、イソシアネート
に反応性の少なくとも1種の成分、および

E) 任意に、イソシアネートに反応性のさらなる成分、
で構成された対応ポリマーであって、乾燥後のポリマーが結晶性または半結晶性であり且
つ少なくとも40 の融点および少なくとも10 J / gの融解熱を有することを特徴とす
るポリマーを含み、

10

20

前記ポリマーが、50～95重量%の成分A)、0～10重量%の成分B)、4～25重量%の成分C)、0.5～10重量%の成分D)、および0～30重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加されることを特徴とする、前記調製物。

【請求項2】

前記水性分散液が15～60重量%のポリマーおよび40～85重量%の水を含むことを特徴とする、請求項1に記載の調製物。

【請求項3】

前記水性分散液が30～50重量%のポリマーおよび50～70重量%の水を含むことを特徴とする、請求項1に記載の調製物。

10

【請求項4】

前記水性分散液が40～50重量%のポリマーおよび50～60重量%の水を含むことを特徴とする、請求項1に記載の調製物。

【請求項5】

前記ポリマーが、65～92重量%の成分A)、0～5重量%の成分B)、6～15重量%の成分C)、0.5～5重量%の成分D)、および0～25重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の調製物。

【請求項6】

前記ポリマーが、75～92重量%の成分A)、0～5重量%の成分B)、8～15重量%の成分C)、0.5～4重量%の成分D)、および0～15重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の調製物。

20

【請求項7】

前記ポリマーが、80～90重量%の成分A)、0～3重量%の成分B)、8～14重量%の成分C)、0.5～3重量%の成分D)、および0～10重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の調製物。

【請求項8】

前記調製物が、追加の成分として、1種以上の架橋剤を含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の調製物。

30

【請求項9】

前記調製物が、追加の成分として、イソシアネート、カルボジイミドおよび/またはアジリジンを含むことを特徴とする、請求項8に記載の調製物。

【請求項10】

前記調製物が、追加の成分として、イソシアネートおよび/またはカルボジイミドを含むことを特徴とする、請求項9に記載の調製物。

【請求項11】

前記調製物が、追加の成分として、イソシアネートを含むことを特徴とする、請求項10に記載の調製物。

40

【請求項12】

熱活性化接着剤としての、請求項1～11のいずれかに記載の調製物の使用。

【請求項13】

請求項1～11のいずれかに記載の調製物と結合した基材を含む接着剤複合体。

【請求項14】

接着シート状構造体の形態をとることを特徴とする、請求項13に記載の接着剤複合体。

【請求項15】

前記接着シート状構造体が、革や合成皮革で構成された靴の甲革に接着されたゴム材料またはプラスチックで構成された靴底であることを特徴とする請求項14に記載の接着剤複合体。

50

【請求項 16】

請求項 1 ~ 1.1 のいずれかに記載の調製物と結合した基材。

【請求項 17】

基材の接着結合方法であって、接着剤層を製造するための請求項 1 ~ 1.1 のいずれかに記載の調製物を、接着されるべき 1 つまたは複数の基材に塗布し；そのようにして得られた接着剤層を、水の蒸発の完了後または蒸発の間に、少なくとも該層の活性化温度まで加熱し、半結晶性ポリマーを溶融することによって活性化し；次いで前記基材が結合される、前記方法。

【請求項 18】

接着剤層を製造するための請求項 1 ~ 1.1 のいずれかに記載の調製物が、接着されるべき 1 つまたは複数の基材に塗布され；乾燥および活性化が 50 の範囲の低温で一工程で同時に行われ；次いで前記基材が結合される、請求項 1.7 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペンタメチレンジイソシアネート (PDI) を含むポリウレタンまたはポリウレタン - 尿素の水性分散液をベースとする水性接着剤、その製造方法、および接着剤複合体を製造するための分散接着剤の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンの水性分散液をベースとする接着剤は、例えば靴の製造、自動車内装用部品の結合、シート積層または「織物基材の結合の場合のような、要求の厳しい産業用途で世界的に確立されている。ポリウレタンまたはポリウレタン - ポリ尿素の水性分散液の製造は公知である。

20

【0003】

基材を結合するためにこのような分散液を使用する場合、これは、通常、熱活性化処理の後に行われる。この場合、分散液は基材に塗布され、水の蒸発が完了した後、接着剤層は半結晶性ポリマーの加熱（例えば、赤外線照射器を使用して）および溶融によって活性化され、接着状態に変換される。接着フィルムが粘着性である温度は、活性化温度と呼ばれる。したがって、本発明はまた、接着剤層を製造するための本発明による調製物が、結合される基材に塗布され、水の蒸発の完了後、このようにして得られた接着剤層は少なくとも層の活性化温度まで加熱し半結晶性ポリマー溶融することによって活性化され、および 1 つ以上の基材が接合される、基材の接着結合のための方法に関する。また、ワン・ステップで接着剤層を生成した後、高いプレス圧力を用いて基材を接合し、同時に、少なくとも活性化温度まで、例えば加熱可能なプレスで加熱することによって接着剤層を活性化することも可能である。

30

【0004】

可能な限り低い温度および低い活性化温度での短い乾燥時間は、可能な限り最も効率的で、費用効果があり、エネルギー節約的なプロセスを可能にする。

【0005】

工業的な靴製造では、非常に多くのものが手作業で作業される。接着剤の乾燥および熱活性化の後、靴底および甲革は、最初に手で組み立てられ、次いでプレスされる。接着剤のより多くの要件がそこから生じる：活性化状態での顕著な粘着性（高い粘着性）、数分間にわたる粘着性の維持、可能な限り低いプレス圧力での高い強度、および良好な初期強度である。

40

【0006】

ポリウレタンまたはポリウレタン - ポリ尿素の水性分散液をベースとする接着剤は、一例として米国特許第 4 8 7 0 1 2 9 号に記載されている。これらは、イソシアネートとして、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート、IPDI）およびヘキサメチレンジイソシアネート（

50

HDI)の混合物を含み、原則として熱活性化プロセスの適用に適している。

【0007】

しかしながら、これらの接着剤の欠点は、約70の活性化温度で非常に良好な接着剤複合体を提供するが、約50の低い活性化温度では靴製造にとって不満足な粘着値を示し、その際、粘着性の強度および持続時間の両方が不十分であることである。粘着性とは、低い接触圧力および短い接触時間で感知できる接着を形成する材料の能力を指す。

【0008】

イソシアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のみを含むポリウレタン-ポリ尿素の水性分散液をベースとする接着剤は、低温での活性化後に改善された粘着値を有するが、10未満の低温での分散液の貯蔵時にこの特性を失う。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】米国特許第4870129号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、工業的な靴製造のための特定の要件を満たし、純粋なヘキサメチレンジイソシアネートをベースとする接着剤と比較して、50付近の低温での同時乾燥および活性化で比較的良好な粘着性値を有する、ポリウレタンまたはポリウレタン-尿素の水性分散液をベースとする分散接着剤を提供することからなるが、これらの値は10未満の低温での分散液の貯蔵後でさえも得られるべきである。この要件は、冬季およびより寒い地域における分散接着剤がしばしばこれらの温度で輸送され、貯蔵される点において重要である。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

そのポリマーが、シアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート(PDI)またはHDIとPDIとの混合物のみを含む、ポリウレタンまたはポリウレタン-ポリ尿素の水性分散液をベースとする半結晶性接着剤は、工業的な靴製造のための要件を満たし、50前後の低温で同時に乾燥および活性化するものであって、顕著な粘着性値を有することが示され得る。しかしながら、全く驚くべきことに、3~10の温度での冷間貯蔵後のこの特性はHDI含有量が50mol%超である場合に失われるが、少なくとも50mol%のPDI含有量では失われないことが見出された。

30

【0012】

したがって、本発明は、ポリウレタンまたはポリウレタン-尿素の水性分散液をベースとする調製物に関するものであり、以下の成分、

A) 少なくとも400g/molの数平均分子量、少なくとも40の融点および少なくとも20J/gの融解熱を有する少なくとも1種の結晶性または半結晶性二官能性ポリエステルポリオール、

40

B) 任意に、62~399g/molの数平均分子量を有する少なくとも1種の二官能性ポリオール成分、

C) ペンタメチレンジイソシアネート、またはペンタメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物であって、少なくとも50mol%のペンタメチレンジイソシアネートを含有する混合物からなるイソシアネート成分、

D) 少なくとも1つのイオン性または潜在的にイオン性の基を有する、イソシアネートに反応性の少なくとも1種の成分、および

E) 任意に、イソシアネートに反応性のさらなる成分、

で構成されており、乾燥後のポリマーが結晶性または半結晶性であり且つ少なくとも40の融点および少なくとも10J/gの融解熱を有することを特徴とする対応ポリマー、

50

すなわち、ポリウレタン、ポリ尿素、またはこれらの混合ポリマーを含む調製物に関する。

【0013】

本発明はまた、熱活性化接着剤としてのこれらの調製物の使用に関する。

【0014】

本発明による水性分散液は、15～60重量%のポリマーおよび40～85重量%の水、好ましくは30～50重量%のポリマーおよび50～70重量%の水、特に好ましくは40～50重量%のポリマーおよび50～60重量%の水を含む。

【0015】

本発明のポリマーは、50～95重量%の成分A)、0～10重量%の成分B)、4～25重量%の成分C)、0.5～10重量%の成分D)、および0～30重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加される。

10

【0016】

本発明の好ましい形態において、ポリマーは65～92重量%の成分A)、0～5重量%の成分B)、6～15重量%の成分C)、0.5～5重量%の成分D)、および0～25重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加される。

【0017】

本発明の特に好ましい形態において、ポリマーは75～92重量%の成分A)、0～5重量%の成分B)、8～15重量%の成分C)、0.5～4重量%の成分D)、および0～15重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加される。

20

【0018】

本発明の極めて好ましい形態において、ポリマーは80～90重量%の成分A)、0～3重量%の成分B)、8～14重量%の成分C)、0.5～3重量%の成分D)、および0～10重量%の成分E)を含み、但し前記成分は合計が100重量%になるまで添加される。

【発明を実施するための形態】

【0019】

結晶性または半結晶性二官能性脂肪族ポリエステルポリオールA)としては、線状ジカルボン酸および/またはその誘導体、例えば無水物、エステルまたは酸塩化物、および好ましくは脂肪族線状ポリオールをベースとするポリエステルポリオールが好適である。適切なジカルボン酸は、例えば、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸またはドデカンジオン酸である。コハク酸、アジピン酸およびセバシン酸が好ましく、コハク酸およびアジピン酸が特に好ましく、アジピン酸が非常に特に好ましい。これらは、全カルボン酸の総量に対して、少なくとも90mol%、好ましくは95～100mol%の量で使用される。

30

【0020】

二官能性ポリエステルポリオールA)は、例えば、ジカルボン酸とポリオールとの重縮合によって調製することができる。ポリオールは好ましくは62～399g/molのモル重量を有し、2～12個の炭素原子からなり、好ましくは分岐していない、二官能性であり、好ましくは第一級OH基を有する。

【0021】

ポリエステルポリオールA)のための好ましいポリオール成分は、ブタンジオール-1,4およびヘキサジオール-1,6であり、特に好ましくはブタンジオール-1,4である。

40

【0022】

ポリエステルポリオールA)は、1種以上のポリオールから構築され得るが、本発明の好ましい実施形態において、それらは1種だけのポリオールから構築される。

【0023】

少なくとも400g/molの数平均分子量および少なくとも40の融点を有する結晶性または半結晶性二官能性ポリエステルポリオールが少なくとも20J/gの融解熱を有する場合、それを使用して製造されるポリマーは、通常、少なくとも10J/gの融解

50

熱を有する。所望であれば、ポリマーの融解熱の調整は、組成物中のポリエステルポリオール A) 含有量のわずかな変更によって、またはポリエステルポリオールの融解熱のわずかな変動によって達成することができる。この手段は探索的な実験のみを必要とし、十分にこの分野の平均的な技術を有する者の実際的な経験の範囲内である。

【 0 0 2 4 】

ポリエステルポリオール A) の調製は、先行技術から公知である。

【 0 0 2 5 】

ポリエステルポリオール A) の数平均分子量は、400 ~ 4000 g / mol、好ましくは1000 ~ 3000 g / mol、特に好ましくは1500 ~ 2500 g / mol、特に好ましくは1800 ~ 2400 g / molである。

10

【 0 0 2 6 】

結晶性または半結晶性ポリエステルポリオールの融点は、少なくとも40、好ましくは40 ~ 80、特に好ましくは42 ~ 60、いっそう好ましくは45 ~ 52である。融解熱は、少なくとも20 J / g、好ましくは少なくとも25 J / g、特に好ましくは少なくとも40 J / gである。

【 0 0 2 7 】

62 ~ 399 g / molの数平均分子量を有する二官能性ポリオール成分 B) として適切なものは、好適には脂肪族または脂環式、直鎖または分枝鎖ポリオールである。特に好ましい成分 B) は、モノエチレングリコール、プロパンジオール - 1, 3、プロパンジオール - 1, 2、ブタンジオール - 1, 4またはヘキサジオール - 1, 6である。ブタンジオール - 1, 4およびヘキサジオール - 1, 6が特に好ましく、ブタンジオール - 1, 4が非常に特に好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

イソシアネート成分 C) としては、ペンタメチレンジイソシアネートが好適である。さらに好適なのは、少なくとも50 mol %のペンタメチレンジイソシアネート含有量を有するペンタメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物である。イソシアネート成分 C) は、低度にさらなるジイソシアネートを含むことができる。イソシアネート成分 C) は好ましくは5 mol %未満のさらなるジイソシアネートを含むが、特に好ましくはイソシアネート成分 C) がいかなるさらなるジイソシアネートも含まない。

30

【 0 0 2 9 】

少なくとも1つのイオン性または潜在的にイオン性の基を有するイソシアネートに反応性の成分 D) は、好ましくはモノ - およびジヒドロキシカルボン酸、モノ - およびジアミノカルボン酸、モノ - およびジヒドロキシスルホン酸、モノ - およびジアミノスルホン酸や、モノ - およびジヒドロキシホスホン酸またはモノ - およびジアミノホスホン酸、並びにそれらのアルカリ金属およびアンモニウム塩である。例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバリン酸、N - (2 - アミノエチル) - アラニン、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタンスルホン酸、エチレンジアミンプロピル - または - ブチルスルホン酸、プロピレン - 1, 2 - または - 1, 3 - ジアミン - エチルスルホン酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、タウリン、リジン、3, 5 - ジアミノ安息香酸、IPDIとアクリル酸の付加生成物 (欧州特許出願公開第0916647号、実施例1) 並びにこれらのアルカリ金属および / またはアンモニウム塩 ; 重亜硫酸ナトリウムのブト - 2 - エン - 1, 4 - ジオールへの付加物、ポリエーテルスルホネート、例えばドイツ特許出願公開報第2446440号 (5 ~ 9 頁、式 I - I I I) に記載されている、2 - プテンジオールとNaHSO₃のプロポキシ化付加物が挙げられる。塩生成に適しているのは、ナトリウム、カリウム、リチウムおよびカルシウムの水酸化物、並びにトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンおよびエチルジイソプロピルアミンなどの第三級アミンである。他のアミン、例えばアンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、アミノメチルプロパノールおよび特定のアミンと他のアミンの混合物も

40

50

塩形成に使用することができる。好都合には、これらのアミンがイソシアネート基の実質的な変換後に添加される。

【0030】

成分D)としてさらに好適なのは、酸の付加によってカチオン基に変換され得る単位、例えばN-メチルジエタノールアミンである。

【0031】

特に好ましい成分D)は、カルボキシル基および/またはカルボキシレート基および/またはスルホネート基を有するものである。

【0032】

N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸およびN-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンカルボン酸、特にN-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩が非常に特に好ましい。ジメチロールプロピオン酸の塩がさらに非常に特に好ましい。

10

【0033】

イソシアネートに反応性の成分E)は例えば、少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を含むポリオキシアルキレンエーテルであり得る。頻繁に使用されるポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、適切なスター分子のアルコキシル化によってそれ自体公知の方法で入手可能である。アルコキシル化反応に適したアルキレンオキシドは、特にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これは、アルコキシル化反応において個々にまたは一緒に使用することさえできる。

20

【0034】

イソシアネートに反応性のさらなる成分E)は、例えば、モノアミン、ジアミンおよび/またはポリアミンおよびそれらの混合物である。

【0035】

モノアミンの例は、脂肪族および/または脂環式第一級および/または第二級モノアミン、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、異性体プロピルアミンおよびブチルアミン、高級線状脂肪族モノアミンおよび脂環式モノアミン、例えばシクロヘキシルアミンである。さらなる例はアミノアルコール、すなわち、例えばエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミンまたは2-プロパノールアミンなどの、1分子中にアミノ基およびヒドロキシル基を含む化合物である。ジアミンの例は、1,2-エタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノメチルシクロヘキサン(イソホロンジアミン)、ピペラジン、1,4-ジアミノシクロヘキサンおよびビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンである。アジピン酸ジヒドラジド、ヒドラジンおよびヒドラジン水和物がさらに好適である。さらなる例はアミノアルコール、すなわち、例えば、1,3-ジアミノ-2-プロパノール、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンまたはN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンなどの、1分子中にアミノ基およびヒドロキシル基を含む化合物である。ポリアミンの例は、ジエレントリアミンおよびトリエチレントトラミンである。

30

【0036】

本発明の好ましい形態において、モル質量を調整するための本発明によるポリマーは、イソシアネートに反応性の成分E)として、少なくとも1種のモノメインおよび/または少なくとも1種のジアミンを含む。

40

【0037】

成分A)、B)、C)、D)および任意にE)を含むポリマーは、乾燥後に結晶性または半結晶性である。融点は、少なくとも40、好ましくは40~80、特に好ましくは42~60、いっそう好ましくは45~52である。融解熱は、少なくとも10J/g、好ましくは少なくとも20J/g、特に好ましくは少なくとも30J/gである。

【0038】

本発明によるポリウレタンまたはポリウレタン-尿素の水性分散液の製造のために、乳化剤-剪断力、アセトン、プレポリマー混合、溶融乳化、ケチミンおよび固相自然分散法

50

またはそれらの派生法などの、先行技術から公知のすべての方法を使用することが可能である。これらの方法の要約は、Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry] (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage [Expansion and Supplementary Volumes for 4th Edition], Volume E20, H. Bartl and J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, p. 1671 - 1682)に見出すことができる。溶融乳化、プレポリマー混合およびアセトン法が好ましい。特に好ましいのはアセトン法である。アセトン法の適用および性能は、例えば欧州特許第0232778号の従来技術から当業者に知られている。

10

【0039】

本発明による分散液を含む接着剤組成物は、単独で、またはコーティングおよび接着技術から公知のバインダー、補助剤および凝集体、特に乳化剤および光安定剤、例えばUV吸収剤および立体障害アミン(HALS)、酸化防止剤、充填剤および補助剤、例えば沈降防止剤、消泡剤および/または湿潤剤、流動制御剤、反応性希釈剤、可塑剤、触媒、補助溶媒および/または増粘剤、並びに添加剤、例えば顔料、染料または艶消剤と共に使用することができる。粘着付与剤を添加してもよい。

【0040】

添加剤は、工程前に本発明による分散液に直接添加することができる。しかしながら、バインダーの分散前または分散中に添加剤の少なくとも一部を添加することも可能である。

20

【0041】

個々の成分および/または混合物全体に添加することができるこれらの物質の選択および計量添加は原則として当業者に知られており、単純な予備実験によって、特定の用途に合わせて過度に高い努力を払うことなく決定することができる。

【0042】

本発明はさらに、本発明による分散液および少なくとも1種の架橋剤を含む2成分(2K)接着剤組成物を提供する。好ましい架橋剤は、イソシアネート、カルボジイミドおよびアジリジンである。イソシアネートおよびカルボジイミドが特に好ましく、イソシアネートが特に好ましい。

【0043】

イソシアネートは、1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物である。この場合、ポリイソシアネートは、使用(2K処理)の前に添加される。この場合、水中で乳化可能なポリイソシアネート化合物が好ましい。これらの化合物は例えば、欧州特許出願公開第0206059号、ドイツ特許出願公開第3112117号またはドイツ特許出願公開第10024624号に記載されている。ポリイソシアネート化合物は、水性分散液に対して0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、特に好ましくは1.5~6重量%の量で使用される。

30

【0044】

カルボジイミド架橋剤は好ましくは水中に分散され、乳化され、または溶解され、または水中に分散可能であり、乳化可能であり、および/または可溶性であるカルボジイミドである。

40

【0045】

1分子当たり平均3~20個、特に好ましくは4~8個のカルボジイミド構造単位を含むカルボジイミド構造を含有する架橋剤が好ましい。

【0046】

このようなカルボジイミド架橋剤は、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、メチルペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルプロパン-(2,2)

50

、 1, 4 - ジイソシアナトベンゼン、 2, 4 - ジイソシアナトトルエン、 2, 6 - ジイソシアナトトルエン、 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、 2, 2' - および 2, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、 テトラメチルキシリレンジイソシアネート、 p - キシリレンジイソシアネート、 p - イソプロピリレンジイソシアネート等のジイソシアネートのカルボジイミド化により得ることができ、必要に応じて、ステアリルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネートなどの単官能性イソシアネートまたは / および前述の例示的なジイソシアネートの三量体、ウレトジオン、アロファネート、ピウレットなどの高官能性イソシアネートの併用や、アルコールまたはアミンから開始したエチレンオキシドポリマーまたはエチレンオキシド / プロピレンオキシドコポリマーをベースとした単官能性または二官能性ポリエーテルなどの親水化成分との後続、同時または予備反応を行ってもよい。

10

【 0 0 4 7 】

好ましいカルボジイミド架橋剤は、 1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサンおよび / または 4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンのカルボジイミド化によって得られる。

【 0 0 4 8 】

例えば、異なるイソシアネートに基づくカルボジイミドを含む混合カルボジイミドの使用も可能である。

【 0 0 4 9 】

接着剤は例えば、紙、厚紙、木材、織物、金属、プラスチック、皮革または鉱物材料などの任意の基材を結合するのに適している。

20

【 0 0 5 0 】

本発明による接着剤は、ゴム材料、例えば天然および合成ゴム、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどの種々のプラスチック、特に可塑剤含有ポリ塩化ビニルなどを接着するのに特に適している。特に好ましいのは、前記の材料、特にポリ塩化ビニル、殊に可塑剤含有ポリ塩化ビニルをベースとする材料から構成されるか、またはポリエチレン酢酸ビニルまたはポリウレタンエラストマー発泡体から構成される靴底を、皮革または合成皮革から構成される靴の甲革に結合するための使用である。

【 0 0 5 1 】

さらに、本発明による接着剤は、ポリ塩化ビニルまたは可塑剤含有ポリ塩化ビニルをベースとするフィルムを木材に接着するのに特に適している。

30

【 0 0 5 2 】

本発明による接着剤は、水性分散接着剤の処理に関して、接着剤技術の公知の方法によって処理することができる。本発明による接着剤は、熱活性化法による基材の結合に特に適している。この場合、分散液は基材に塗布され、水の蒸発が完了した後、接着剤層は、例えば赤外線照射器を用いて加熱することによって活性化され、接着状態に変換される。接着フィルムが粘着性である温度は、活性化温度と呼ばれる。接着性ポリマー中の結晶性または半結晶性セグメントの十分に迅速な溶融を達成するために、融点よりもかなり高い活性化温度が一般に必要とされる。

【 0 0 5 3 】

驚くべきことに、本発明による接着剤分散液は、50 の範囲の低温での同時乾燥および活性化を伴うプロセスにおいて、先行技術と比較して改善された粘着性値を有する。この利点は、例えば分散液の輸送および貯蔵中にしばしば生じる 3 ~ 10 の温度での冷間貯蔵であっても失われない。したがって、それらは、最大限に効率的で、費用効果があり、エネルギーを節約する接着プロセスを可能にする。同様に、本発明は、50 の範囲の低温での同時乾燥および活性化を伴うプロセスによって接着剤複合体を製造するための、本発明による接着剤分散液の使用に関する。

40

【 0 0 5 4 】

本発明による分散液を用いて結合された基材およびシート状構造体を含む接着剤複合体もまた、本出願の主題である。

50

【実施例】

【0055】

乾燥したポリマーの融点と融解エンタルピーの示差走査熱量測定法(DSC)による測定:

それぞれの場合において、乾燥ポリマーフィルムは、分散液をテフロン(登録商標)ポウルに注ぎ、続いて室温で7日間乾燥させることによって製造した。これらのフィルムから、質量10mgの断片を切り出し、DSCるつぼに入れ、次いでるつぼシールリングプレス中で蓋を密封した。るつぼを熱量計の測定セル中に室温で置き、-100に冷却した。これに続いて、-100~+150の温度範囲で3回加熱する。加熱速度は20K/minとし、320K/minで第1および第2の加熱ランの間冷却し、20K/minで第2および第3の間冷却した。冷却ブロックと測定セルの熱的結合は窒素によるパージで行い、圧縮機で測定セルを冷却した。融点および融解エンタルピーを測定するために、第3の加熱を評価した。使用した器具はパーキンエルマー社製のPyris Diamond DSCカロリーメーターであった。

10

【0056】

室温(14日間)での貯蔵および5での24時間の冷間貯蔵後の分散液のポリマー液滴中のポリマーの結晶性画分の示差走査熱量測定法(DSC)による測定:

Perkin-Elmer社製のPyris Diamond DSCカロリーメーターを用いて、加熱速度20K/min(冷熱速度320K/min)で+10~+70の加熱過程において、分散をプレコンディショニングなしで測定した。この目的のために、10mgに分配された分散液を耐圧A1るつぼ(液体カプセル)中に秤量し、るつぼシールリングプレス内で蓋で密封する。冷却ブロックと測定セルとの熱結合は、窒素でパージすることによって行われた。

20

【0057】

室温(14日間)または5(24時間、次いで室温で1日間)で分散液を貯蔵した後のSBR基材(SBR=スチレン-ブタジエンゴム)の粘着測定:

粘着測定は、接着剤の接着特性の性能評価のための方法である。粘着性とは、低い接触圧力および短い接触時間で感知できる接着を形成する材料の能力を指す。

【0058】

この目的のために、ハロゲン化SBR基材(20×96mm)の2つのストリップを機械的に粗くし、メチルエチルケトン(MEK)で拭き取り、循環乾燥キャビネット内で50で3分間乾燥させる。続いて、ストリップを20×75mmの表面積上において接着剤で糊付けし、循環空気中で50で3分間乾燥させ、活性化する。

30

【0059】

活性化後、いずれの場合も2つのストリップを、直ちに、また2分後および4分後に、10秒間、1パールの圧力で互いにプレスし、次いで、引張試験機(速度100mm/分)を用いて初期剥離強度を直接測定する。

【0060】

実施例1(本発明):

100mol%のPDI(イソシアネート成分に対して)

506.3gの1,4-ブタンジオールのポリエステルジオール並びに49の融点および80J/gの融解エンタルピーを有するOH価50のアジピン酸を110および15mbarで1時間脱水する。2.25gの1,4-ブタンジオールおよび56.2gのペンタメチレンジイソシアネート(PDI)を60で添加する。1.63%のイソシアネート含量に達するまで、混合物を80で攪拌する。反応混合物を780gのアセトンに溶解し、ここで50に冷却する。均一な溶液に、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩5.68g、ジエタノールアミン1.17gおよびN-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン3.19gの水66g中の溶液を激しく攪拌しながら添加する。30分後、混合物を水515gの添加によって分散させる。蒸留によりアセトンを除去した後、固形分が50.0重量%であり、レーザー相関により測定した分散相の平均粒径が195nmである安定なポリウレタン-ポリ尿素の水性分散液が

40

50

得られる。

【0061】

乾燥ポリマーの融点 = 46.0、融解エンタルピー = 37.1 J/g

【0062】

冷蔵(5 で24時間)後、分散液中のポリマー中に結晶性画分はなかった。

【0063】

冷蔵後：高レベルで変化しない粘着および剥離強度は、4分後に残る(表1および2を参照のこと)。

【0064】

実施例2(本発明)：

75 mol%のPDIおよび25 mol%のHDI(イソシアネート成分に対して)

506.3gの1,4-ブタンジオールのポリエステルジオール並びに49 の融点および80 J/gの融解エンタルピーを有するOH価50のアジピン酸を110 および15 mbarで1時間脱水する。2.25gの1,4-ブタンジオール、42.2gのペンタメチレンジイソシアネート(PDI)および15.3gのヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を60 で添加する。1.61%のイソシアネート含量に達するまで、混合物を80 で攪拌する。反応混合物を782gのアセトンに溶解し、ここで50 に冷却する。均一な溶液に、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩5.68g、ジエタノールアミン1.17gおよびN-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン3.19gの水66g中の溶液を激しく攪拌しながら添加する。30分後、混合物を水517gの添加によって分散させる。蒸留によりアセトン除去した後、固形分が50.2重量%であり、レーザー相関により測定した分散相の平均粒径が205 nmである安定なポリウレタン-ポリ尿素の水性分散液が得られる。

【0065】

乾燥ポリマーの融点 = 46.4、融解エンタルピー = 38.4 J/g

【0066】

冷蔵(5 で24時間)後、分散液中のポリマー中に結晶性画分はなかった。

【0067】

冷蔵後：高レベルで変化しない粘着および剥離強度は、4分後に残る(表1および2を参照のこと)。

【0068】

実施例3(本発明)：

50 mol%のPDIおよび50 mol%のHDI(イソシアネート成分に対して)

506.3gの1,4-ブタンジオールのポリエステルジオール並びに49 の融点および80 J/gの融解エンタルピーを有するOH価50のアジピン酸を110 および15 mbarで1時間脱水する。2.25gの1,4-ブタンジオール、28.1gのペンタメチレンジイソシアネート(PDI)および30.6gのヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を60 で添加する。1.59%のイソシアネート含量に達するまで、混合物を80 で攪拌する。反応混合物を783gのアセトンに溶解し、ここで50 に冷却する。均一な溶液に、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩5.68g、ジエタノールアミン1.17gおよびN-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン3.19gの水66g中の溶液を激しく攪拌しながら添加する。30分後、混合物を水518gの添加によって分散させる。蒸留によりアセトン除去した後、固形分が50.1重量%であり、レーザー相関により測定した分散相の平均粒径が199 nmである安定なポリウレタン-ポリ尿素の水性分散液が得られる(表1および2参照)。

【0069】

乾燥ポリマーの融点 = 46.6、融解エンタルピー = 37.8 J/g

【0070】

冷蔵(5 で24時間)後、分散液中のポリマー中に結晶性画分はなかった。

10

20

30

40

50

【0071】

冷蔵後：高レベルで変化しない粘着および剥離強度は、4分後に残る（表1および2を参照のこと）。

【0072】

例4（比較例）：

25mol%のPDIおよび75mol%のHDI（イソシアネート成分に対して）

506.3gの1,4-ブタンジオールのポリエステルジオール並びに49の融点および80J/gの融解エンタルピーを有するOH価50のアジピン酸を110および15mbarで1時間脱水する。2.25gの1,4-ブタンジオール、14.1gのペンタメチレンジイソシアネート（PDI）および46.0gのヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を60で添加する。1.66%のイソシアネート含量に達するまで、混合物を80で攪拌する。反応混合物を785gのアセトンに溶解し、ここで50に冷却する。均一な溶液に、N-（2-アミノエチル）-2-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩5.68g、ジエタノールアミン1.17gおよびN-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン3.19gの水66g中の溶液を激しく攪拌しながら添加する。30分後、混合物を水519gの添加によって分散させる。蒸留によりアセトン除去した後、固形分が50.1重量%であり、レーザー相関により測定した分散相の平均粒径が206nmである安定なポリウレタン-ポリ尿素の水性分散液が得られる。

10

【0073】

乾燥ポリマーの融点 = 46.3、融解エンタルピー = 38.2 J/g

20

【0074】

冷蔵（5で24時間）後の分散液中のポリマー中のDSCによって検出可能な結晶画分、融点44.5、融解エンタルピー7.6J/g。

【0075】

冷蔵後：50での活性化時に分散液中に存在するポリマー中の結晶性画分が完全には溶融されないため、粘着および剥離強度は4分間にわたって有意に低下する（表1および2参照）。

【0076】

例5（比較例）：

100mol%のHDI（イソシアネート成分に対して）

506.3gの1,4-ブタンジオールのポリエステルジオール並びに49の融点および80J/gの融解エンタルピーを有するOH価50のアジピン酸を110および15mbarで1時間脱水する。2.25gの1,4-ブタンジオールおよび61.3gのヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を60で添加する。1.68%のイソシアネート含量に達するまで、混合物を80で攪拌する。反応混合物を787gのアセトンに溶解し、ここで50に冷却する。均一な溶液に、N-（2-アミノエチル）-2-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩5.68g、ジエタノールアミン1.17gおよびN-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン3.19gの水66g中の溶液を激しく攪拌しながら添加する。30分後、混合物を水520gの添加によって分散させる。蒸留によりアセトン除去した後、固形分が50.0重量%であり、レーザー相関により測定した分散相の平均粒径が200nmである安定なポリウレタン-ポリ尿素の水性分散液が得られる。

30

40

【0077】

乾燥ポリマーの融点 = 48.3、融解エンタルピー = 37.6 J/g

【0078】

冷蔵（5で24時間）後の分散液中のポリマー中に存在する結晶画分、融点40.1、融解エンタルピー11.4J/g。

【0079】

冷蔵後：50での活性化時に分散液中に存在するポリマー中の結晶性画分が完全には溶融されないため、粘着および剥離強度は4分間にわたって有意に低下する（表1および

50

2 参照)。

【 0 0 8 0 】

【 表 1 】

初期剥離強度 [N/mm]、乾燥・活性化後の接着	実施例 1 (室温貯蔵後)	実施例 2 (室温貯蔵後)	実施例 3 (室温貯蔵後)	例 4 比較 (室温貯蔵後)	例 5 比較 (室温貯蔵後)
直ちに	2. 1	1. 5	1. 6	1. 4	2. 0
2分後	1. 6	1. 8	1. 7	1. 6	1. 8
4分後	1. 9	1. 7	1. 6	1. 8	1. 8

10

【 0 0 8 1 】

【 表 2 】

初期剥離強度 [N/mm]、乾燥・活性化後の接着	実施例 1 (5℃での貯蔵後)	実施例 2 (5℃での貯蔵後)	実施例 3 (5℃での貯蔵後)	例 4 比較 (5℃貯蔵後)	例 5 比較 (5℃貯蔵後)
直ちに	1. 8	1. 6	1. 6	1. 4	1. 0
2分後	1. 5	1. 5	1. 7	0. 8	0. 5
4分後	1. 8	1. 5	1. 8	0. 7	0. 2

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 G 18/08 (2006.01)
C 0 8 G 18/02 (2006.01)

F I

C 0 8 G 18/08 0 0 4
C 0 8 G 18/02 0 5 0

(74)代理人 弁理士 重森 一輝
100137213

(74)代理人 弁理士 安藤 健司
100143823

(74)代理人 弁理士 市川 英彦
100183519

(74)代理人 弁理士 櫻田 芳恵
100196483

(74)代理人 弁理士 川崎 洋祐
100203035

(74)代理人 弁理士 五味淵 琢也
100160749

(74)代理人 弁理士 飯野 陽一
100160255

(74)代理人 弁理士 市川 祐輔
100202267

(74)代理人 弁理士 森山 正浩
100182132

(74)代理人 弁理士 河野 隆
100146318

(74)代理人 弁理士 岩瀬 吉和
100127812

(72)発明者 弁理士 城山 康文
クラウド, ハラルド

(72)発明者 ドイツ国、5 1 3 7 1・レーバークーゼン、オイレンカンブ・1 3
アルント, ヴォルフガング

(72)発明者 ドイツ国、4 1 5 4 2・ドルマーゲン、ヒンデンブルクシュトラーセ・1 2 ツェー
アフトモノフ, エフゲニー

(72)発明者 ドイツ国、5 1 3 7 5・レーバークーゼン、ルルヒェンヴェーク・6

審査官 宮崎 大輔

(56)参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 2 8 5 0 7 (J P , A)

特開昭 6 3 - 0 6 9 8 8 2 (J P , A)

特表 2 0 1 4 - 5 0 3 6 2 0 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 9 0 9 4 8 (J P , A)

特表 2 0 1 8 - 5 2 8 2 9 3 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 4 2 0 0 8 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 2 1 2 9 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7

C 0 8 G 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)