

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4945093号  
(P4945093)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 18/00 (2006.01)	C O 8 G 18/00 C
C O 8 G 18/16 (2006.01)	C O 8 G 18/16
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 J 175/04 (2006.01)	C O 9 J 175/04

請求項の数 19 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2005-155473 (P2005-155473)	(73) 特許権者	504037346
(22) 出願日	平成17年5月27日 (2005.5.27)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2005-336494 (P2005-336494A)		Bayer Material Scien ce AG
(43) 公開日	平成17年12月8日 (2005.12.8)		ドイツ連邦共和国デー－5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
審査請求日	平成20年4月15日 (2008.4.15)	(74) 代理人	100100158
(31) 優先権主張番号	102004026118.0		弁理士 鮫島 睦
(32) 優先日	平成16年5月28日 (2004.5.28)	(74) 代理人	100068526
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100103115
			弁理士 北原 康廣

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】

- (a) イソシアネート - 反応性基を有する分散ポリマー、  
(b) 表面が不活性化された固体状のオリゴマー性のウレットジオン構造を有する分散ポリイソシアネートおよび  
(c) 少なくとも 1 種の触媒

を含有する水性組成物であって、1 種もしくは複数種の触媒が、i) 式  $X^+ Y^-$  (式中、X および Y は相互に独立した意義を有し、X はアルカリ金属またはテトラアルキルアンモニウムを示し、Y は OH アニオン、フェノレートまたは炭素原子数が 1 ~ 18 の飽和もしくは不飽和カルボン酸アニオンを示す。) で表される化合物であり、ii) 該オリゴマー性ポリイソシアネートの熱開裂によって生成するモノマー性ポリイソシアネートの反応を、該熱開裂自体よりも強く促進する該水性組成物。

【請求項 2】

触媒がアルカリ金属カルボキシレート、アルカリ金属フェノレートおよび / または塩基性第四アンモニウム化合物である請求項 1 記載の水性組成物。

【請求項 3】

触媒を、全組成物に対して 0.05 ~ 1.5 重量% 含有する請求項 1 記載の水性組成物。

【請求項 4】

触媒を、全組成物に対して 0.1 ~ 0.7 重量% 含有する請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 5】

触媒を、全組成物に対して 0.2 ~ 0.5 重量% 含有する請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 6】

X および Y が相互に独立した意義を有し、X がリチウム、ナトリウムもしくはカリウムまたは式  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$  [式中、 $R^1 \sim R^4$  は相互に独立した意義を有し、それぞれ炭素原子数が 1 ~ 18 の飽和もしくは不飽和アルキル基を示す。] で表されるテトラアルキルアンモニウムを示し、Y が OH アニオン もしくはフェノレートまたは炭素原子数が 1 ~ 18 の飽和もしくは不飽和カルボン酸アニオンを示す請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 7】

10

X および Y が相互に独立した意義を有し、X がリチウム、ナトリウムもしくはカリウムまたは式  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$  [式中、 $R^1 \sim R^4$  は相互に独立してメチル、エチル、2 - ヒドロキシエチル、プロピル、2 - ヒドロキシプロピル、ブチル、ノニル、ドデシル、オレイルまたはベンジルを示す。] で表されるテトラアルキルアンモニウムを示し、Y が OH アニオン もしくはフェノレートまたは酢酸、プロピオン酸、安息香酸、マレイン酸、2 - エチレンカプロン酸もしくはオレイン酸のアニオンを示す請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 8】

固体状のオリゴマー性ポリイソシアネートの表面不活性化のためにモノアミンおよび/またはポリアミンが使用される請求項 1 記載の水性組成物。

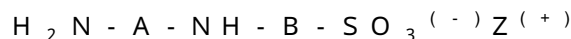
20

## 【請求項 9】

固体状のオリゴマー性ポリイソシアネートの表面不活性化のために、分子構造成分としてイオン性基を有するモノアミンおよび/またはポリアミンを使用する請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 10】

分子構造成分としてイオン性基を有するポリアミンが次式で表されるアミノスルホネートである請求項 9 記載の水性組成物：



[式中、A および B は相互に独立して炭素原子数が 2 ~ 6 の炭化水素セグメントを示し、Z はアルカリ金属原子または式  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$  [式中、 $R^1 \sim R^4$  は相互に独立してメチル、エチル、2 - ヒドロキシエチル、プロピル、2 - ヒドロキシプロピル、ブチル、ノニル、ドデシル、オレイルまたはベンジルを示す。] で表されるテトラアルキルアンモニウムを示す。]

30

## 【請求項 11】

アミノスルホネートが 2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタンスルホン酸の塩である請求項 10 記載の水性組成物。

## 【請求項 12】

アミノスルホネートがタウリン (2 - アミノエタンスルホン酸) の塩である請求項 10 記載の水性組成物。

## 【請求項 13】

40

固体状のオリゴマー性ポリイソシアネートとして TDI または IPDI の二量化生成物を使用する請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 14】

イソシアネート - 反応性ポリマーとしてポリウレタンを使用する請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 15】

イソシアネート - 反応性ポリマーとして 2 - クロロブタジエンのポリマーおよびコポリマーを使用する請求項 1 記載の水性組成物。

## 【請求項 16】

下記の成分 (i) ~ (iii) を混合させることを含む請求項 1 記載の水性組成物の製造

50

方法：

- (i) 少なくとも１種のイソシアネート - 反応性ポリマーの水性分散液、
- (ii) 少なくとも１種の分散された固体状の表面不活性化されたウレットジオン構造を有するオリゴマー性ポリイソシアネート、および
- (iii) 該オリゴマー性ポリイソシアネートの熱開裂反応によって生成するモノマー性ポリイソシアネートの反応を、該熱開裂反応自体よりも強く促進する少なくとも１種の触媒。

【請求項１７】

請求項１記載の水性組成物および次の群から選択される１種もしくは複数種の添加剤を含有する結合剤、接着継手または塗料：湿潤剤、乳化剤、増粘剤、保護コロイド、安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色顔料、可塑剤およびこれらの混合物。

10

【請求項１８】

請求項１７記載の結合材、接着継手または塗料を支持体上へ塗布することを含む潜架橋性接着剤層の形成方法。

【請求項１９】

請求項１記載の水性組成物から得られる層で被覆された支持体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、微細粒子状に分散された固体状の表面が不活性化されたオリゴマー性イソシアネートおよび特定の触媒を含有するイソシアネート - 反応性 (isocyanate-reactive) ポリマー分散液の水性組成物 (preparation) に関する。本発明は、該組成物を潜反応性結合剤として塗料 (coating) および層状、膜状または粉状の接着剤に使用すること並びに該組成物で被覆された支持体 (substrate) にも関する。

20

【背景技術】

【０００２】

微細粒子状に分散された固体状の表面が不活性化されたウレットジオン (uretdione) 基含有オリゴマー性イソシアネートを含有するイソシアネート - 反応性ポリマー分散液の水性組成物並びに該組成物を潜反応性結合剤として塗料および接着剤に使用することは知られている。

30

【０００３】

特許文献１には、ポリイソシアネートを液中において高剪断力の作用下で安定剤を用い処理するかまたは磨砕することによって微粒子状ポリイソシアネートの安定分散液の製造方法が記載されている。１０よりも高い融点（好ましくは４０よりも高い融点）を有するジイソシアネートおよびポリイソシアネートはこの目的のために適している。イソシアネート粒子を包む遅延性 (retarding) もしくは表面不活性化性ポリマーカバーを生成させるのに使用される安定剤は、第一アミン基および／または第二アミン基を有する単官能価または多官能価のアミン系安定剤である。特許文献１に記載されている分散液は架橋剤として使用される。

【０００４】

40

特許文献２においては、コポリマー分散液と固体微粒子状の表面不活性化ポリイソシアネート懸濁液の水性組成物が推奨されている。該水性組成物は織布支持体と不織布支持体の塗料組成物として使用される。表面に位置するイソシアネート基を尿素構造またはポリ尿素構造に変換させる化合物、例えば、水、第一アミンおよび第二アミン等是不活性化剤として記載されている。この種の組成物から調製される塗膜は１成分系潜反応性層と呼ばれており、乾燥と同時に熱架橋される。

【０００５】

特許文献３には、固体状の表面不活性化ポリイソシアネートおよび官能基を有する分散ポリマーを含有する貯蔵安定性のある潜反応性の層もしくは粉末の製造方法またはこれらの使用に関する記載がある。この目的のためには、表面が不活性化された固体状のポリイ

50

ソシアネート、例えば、TDIの二量体〔ウレットジオン基によって二量化された2,4-ジイソシアナトトルエン；アシマ社（スイス国）の市販品；TSEインダストリーズ社（クリアウォーター、フロリダ（米国））の市販品〕、およびイソシアネートと反応性のあるポリマーを含有する水性分散液が使用される。室温において貯蔵安定性のある潜反応性の層または粉末は活性化温度よりも高温に加熱することによって架橋される。

#### 【0006】

特許文献1に記載の方法によれば、ポリイソシアネート分散液の製造と表面不活性化がおこなわれる。表面不活性化と架橋反応を調節するためには、使用される分散液は触媒を含有していてもよい。好ましい触媒は、水性分散液中での加水分解に対して安定であって、その後で熱活性化架橋反応を促進する触媒である。この種の触媒としては錫、鉄、鉛、コバルト、ピスマス、アンチモンおよび亜鉛の有機化合物が例示される。ジブチル錫のアルキルメルカプチドは、加水分解に対する触媒の安定性の観点から好ましい化合物である。第三アミン（例えば、ジメチルベンジルアミンおよびジアザビスクロウンデセン等）および第三アミンに基づく不揮発性ポリウレタンフォーム触媒も特定の目的のために使用してもよく、また、これらの触媒は金属触媒と併用してもよい。

#### 【0007】

特許文献4には、イソシアネート-反応性ポリマーと固体状の表面不活性化ポリイソシアネートを含有する水性分散液が記載されている。該ポリマーの最低造膜温度、ガラス転移温度および10Hzで+10における貯蔵弾性率はそれぞれ+5以下、-5以下および $10^7$ である。架橋反応は、熱活性化を伴わない標準条件下においては、水の蒸発後に自発的に進行する。特許文献5によれば、不活性化に使用されるモノアミンまたはポリアミンはイオン性基（例えば、カルボキシレート基およびスルホネート基等）を分子構成成分として有していてもよい。

#### 【0008】

特に適当な潜反応性層は、40よりも高温（好ましくは60～110）で短時間（60秒未満）加熱したときに軟化または脱結晶化し、しかもその状態で、感圧接着または圧着という意味において支持体と接着することによって特徴づけられる。同時に、このような条件下においては、固体状の表面不活性化オリゴマー性イソシアネートは活性化される。該イソシアネートは、接着層中に含まれるイソシアネート-反応性基を有するポリマーを架橋させ、イソシアネート-反応性基を有する支持体へ該ポリマーを結合させる。この架橋反応は数日間にわたって自発的に進行させてもよく、あるいは随意に進行させてもよい。

#### 【0009】

潜反応性架橋剤としてモノマー性イソシアネートのウレットジオンを含有する従来法によって製造される組成物には、製造中または最終製品の高温での使用中に熱的に不安的なウレットジオン構造の開裂の結果として多量の揮発性イソシアネートモノマーが放出されるという危険がある。このような危険は、その性質上熱的応力にさらさなければならない支持体を加工する場合に特に問題となる。この種の支持体には、潜反応性1成分系で被覆された型彫り家具の表面へ、軟化点よりも高温に加熱する熱成形法によって適用される熱可塑性化粧箔等が含まれる。自動車の内装部品も、自動車が日射条件下で加熱されたときに、非常に高い温度にさらされるので、イソシアネートモノマーが放出されて自動車内の空気が汚染される。

【特許文献1】ヨーロッパ特許公報EP-A 0 204 970号

【特許文献2】ヨーロッパ特許公報EP-A 0 467 168号

【特許文献3】ヨーロッパ特許公報EP-A 0 922 720号

【特許文献4】ヨーロッパ特許公報EP-A 1 013 690号

【特許文献5】独国特許公報DE-A 10 140 206号

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

10

20

30

40

50

本発明は、潜反応性層を形成する接着剤系であって、被接着支持体の接着時または該支持体の高温下での使用時においてイソシアネート基含有モノマーを放出させない該接着剤系を提供するためになされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

即ち本発明は、

(a) イソシアネート - 反応性基を有する分散されたポリマー、

(b) 表面が不活性化された固体状の分散されたオリゴマー性ポリイソシアネートおよび

(c) 少なくとも1種の触媒

を含有する水性組成物であって、1種もしくは複数種の触媒が、該オリゴマー性ポリイソシアネートの熱開裂反応によって生成するモノマー性ポリイソシアネートの反応を、該熱開裂反応自体よりも強く促進する該水性組成物に関する。

【0012】

本発明は、上記の水性組成物の製造方法であって、少なくとも1種のイソシアネート - 反応性ポリマーの水性分散液を、表面が不活性化された固体状の分散された少なくとも1種のオリゴマー性ポリイソシアネートおよび該オリゴマー性ポリイソシアネートの熱開裂反応によって生成するモノマー性ポリイソシアネートの反応を該熱開裂反応自体よりも強く促進する少なくとも1種の触媒と混合することを含む該製造方法にも関する。

【0013】

本発明は、上記の水性組成物および次の群から選択される1種もしくは複数種の添加剤を含有する結合剤 (binder)、接着継手 (bonded joint) または塗料にも関する：湿潤剤、乳化剤、増粘剤、保護コロイド、安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色顔料、可塑剤、非溶剤およびこれらの任意の混合物。

【0014】

また、本発明は、上記の結合剤、接着継手または塗料を支持体へ適用することを含む潜架橋性 (latently cross-linking) 接着剤層の形成方法にも関する。

【0015】

さらに、本発明は、上記の水性組成物を用いて得られる層で被覆された支持体にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

実施例の記載および特に言及した記載以外の特許請求の範囲と明細書の記載において使用する反応成分や反応条件等に関連する全ての数値または表示は「約」という用語を修飾させて理解されるべきである。

【0017】

上記の課題は、潜反応性架橋剤として固体状のオリゴマー性イソシアネートを含有する組成物において特定の触媒を使用することによって解決された。例えば、特許文献3において触媒として使用されている錫、鉛、コバルト、ビスマスまたはアンチモンの有機金属化合物は本発明においては不適當である。何故ならば、この種の触媒は、ポリエステルポリウレタンに基づく好ましい分散ポリマーのポリマー鎖の加水分解反応を促進することによって工業的用途に悪影響をもたらすことが知られているからである。第三アミン (例えば、ジメチルベンジルアミンおよびジアザビスクロウンデセン等) またはポリウレタン触媒として使用されているその他の第三アミンも該特許文献において熱活性化架橋反応を促進させる触媒として提案されているが、この種の触媒も本発明において使用するには不適當である。何故ならば、この種の触媒はTDIの放出を防止できないからである (後記の表7中の比較例12b ~ 16b参照)。

【0018】

本発明において使用し得る触媒は以下の基準に従って選択される：即ち、水性組成物が水性分散液混合物として出来る限り長時間にわたって存在することが触媒の添加によって

10

20

30

40

50

影響を受けてはならない。従って、例えば、触媒は、水性触媒中へ分散された固体状の不活性化イソシアネートの安定性に不利な影響を及ぼすべきではない。この基準からは、水溶液中では解離する水易溶性塩が特に適当である。何故ならば、このような溶解状態の塩は固体状のイソシアネート分散粒子中へ拡散できないからである。

【 0 0 1 9 】

しかしながら、乾燥によって水性相が除去された後においては、接着過程中のオリゴマー性イソシアネートの熱開裂反応によって固体状の不活性化イソシアネートからモノマー性イソシアネートが分離するとき、または水性組成物を用いて製造される最終製品を使用するとき、触媒はポリマー膜中でその機能を発揮すべきである。イソシアネートモノマーの分離がもたらされるこの温度においては、触媒は、生成するイソシアネートモノマーおよびマトリックス中に存在してイソシアネートと潜在的な反応性を有する基との反応を促進できなければならず、この際、著しい量のイソシアネートを気体として発生させてはならない。ポリマー中または添加剤中に存在するイソシアネート - 反応性基はOH基、NH基（アミン、ウレタンもしくはウレア構造に由来するNH基）またはウレトジオン構造であってもよい。

【 0 0 2 0 】

しかしながら、同時に、この温度においては、触媒は固体状のオリゴマー性イソシアネートの開裂反応を促進させないか、あるいは副次的にわずかな程度で促進させるべきであり、これによって、揮発性のモノマー性イソシアネートの再生速度が、生成する揮発性のモノマー性イソシアネートが層中に存在するイソシアネート - 反応性基との反応または随意に可能となる熱的に安定なイソシアネート構造への低重合化反応によって除去される速度よりも必ず遅く進行するようにする。従って、揮発性のモノマー性イソシアネートの多量発生を抑制することが可能となる。なお、適当な触媒を利用する場合、組成物の加工中または組成物を用いて製造される接着継手または塗料の使用中の熱の影響下においては、オリゴマー性イソシアネートの熱的不安定性に起因して、該モノマー性イソシアネートの発生は実際上は避けられない。

【 0 0 2 1 】

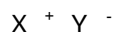
使用するイソシアネート - 反応性ポリマー分散液は、既知のオレフィン性不飽和モノマーのホモポリマーおよびコポリマーの水性分散液およびポリウレタン分散液である。固体状のオリゴマー性イソシアネートは、例えば、芳香族または脂肪族イソシアネート（特に、TDIまたはIPDI）のダイマー等である。この種のオリゴマー性イソシアネートは、例えば、特許文献2に記載されているようにして、第一アミノ基および/または第二アミノ基を有するモノアミンまたはポリアミンを用いて組成物中において不活性化させることができる。不活性化のために使用されるモノアミンまたはポリアミンは、特許文献5に記載されているように、イオン性基、例えば、カルボキシレートまたは特にスルホネート基等を有していてもよい。後者の場合に調製される組成物は高い剪断抵抗によって特徴づけられ、乾燥後は高度に均一で滑らかな接着剤層をもたらす。

【 0 0 2 2 】

本発明において使用するのに適した触媒としては、例えば次の文献および該文献に引用されている文献に記載されている一連の化合物である塩基性の三量化触媒が例示される：「有機化学の方法」、フォーベン・ヴェイル、第E20巻、第14章、D. ディーテリッヒ著、「ポリイソシアネート」、第1739頁以降。このような触媒は、上記の基準および実験の潜反応性1成分系についての所望による簡単な予備試験に従って選択される。

【 0 0 2 3 】

本発明によれば、例えば、次式で表される塩を触媒として使用してもよい：



[ 式中、XとYは相互に独立した意義を有し、Xはアルカリ金属またはテトラアルキルアンモニウムを示し、Yはヒドロキシルもしくはフェノレートまたは炭素原子数が1～18の飽和もしくは不飽和カルボン酸のアニオンを示す。 ]

【 0 0 2 4 】

この種の触媒を用いて調製される本発明による組成物から得られるフィルムまたは塗膜は、90 ~ 100 まで加熱しても、実際に使用されるオリゴマー性ポリイソシアネートの開裂反応生成物としてモノマー性イソシアネートは全く発生しないか、発生しても最少量である。

#### 【0025】

これに対して、アミジンもしくはマンニッヒ塩基および三量化触媒として例示される第三アミン（前記の文献「有機化学の方法」参照）を使用する場合には、本発明による効果は実質上得られない。

#### 【0026】

接着剤層からのモノマー性イソシアネートの発生が量的に大幅に抑制されるということは、組成物の使用時と加工時における安全性の観点から極めて重要である。この問題は、本発明による触媒を組成物の成分として使用することによって解決される。

#### 【0027】

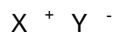
本発明において非常に有効な触媒はアルカリ金属カルボキシレート、アルカリ金属フェノレートまたは塩基性第四アンモニウム化合物である。本発明による組成物は、その他の成分のほかに、これらの触媒を、接着剤組成物の全重量に対して0.05 ~ 1.5重量%、好ましくは0.1 ~ 0.7重量%、特に好ましくは0.2 ~ 0.5重量%含有する。

#### 【0028】

ポリマーフィルム、例えば、接着剤層中において、これらの触媒は、生成するモノマー性イソシアネートとイソシアネート-反応性基（例えば、OH基、NH基およびSH基等）および他のイソシアネート基もしくはウレツトジオンとの間の迅速な反応をもたらし、この結果、ウレタン、アロファネート、ビウレツトおよびイソシアヌレート等の誘導体が生成する。前述のように、生成したイソシアネートモノマーの反応を、固体状のオリゴマー性イソシアネートの開裂によってモノマー性イソシアネートがさらに生成する反応よりもより強く促進する触媒はいずれも本発明において使用することができる。この結果、加工過程中および/または使用中の温度条件下においては、接着剤層中に存在するイソシアネート基を有する遊離モノマー（例えば、TDI等）は、TDIダイマー中のウレツトジオン基の開裂に起因して接着剤層中で該遊離モノマーが生成する反応よりもより迅速に全体的に反応する。

#### 【0029】

本発明において使用するのに適当な触媒はアルカリ金属カルボキシレート、アルカリ金属フェノレートまたは塩基性第四アンモニウム化合物である。次式で表される塩基性塩が好ましい：



[式中、 $X^+$ はアルカリ金属カチオン、例えば、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン( $NR^1R^2R^3R^4$ ) $^+$ を示し、 $Y^-$ はOHアニオン、フェノレートアニオンまたはカルボキシレートアニオンを示す。]

#### 【0030】

$X^+$ は好ましくは、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ または( $NR^1R^2R^3R^4$ ) $^+$  [式中、 $R^1 \sim R^4$ は相互に独立して、好ましくは、所望により置換基を有することもある脂肪族の炭素原子数が1 ~ 18の飽和もしくは不飽和アルキル基（例えば、メチル、エチル、2-ヒドロキシエチル、プロピル、2-ヒドロキシプロピル、ブチル、ノニル、ドデシル、オレイルおよびベンジル等）を示す。]を示す。 $Y^-$ は好ましくはOH $^-$ または炭素原子数が1 ~ 18の飽和もしくは不飽和カルボン酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、マレイン酸、2-エチルカプロン酸およびオレイン酸等）のアニオンを示す。

#### 【0031】

本発明による組成物の組成を以下の表1に示す。該組成物は、本発明にとって決定的な要因となる触媒のほかに、イソシアネート-架橋性ポリマー分散液、固体状のイソシアネートダイマー、不活性化性アミン、乳化剤、保護コロイドおよびその他の補助成分を含有

10

20

30

40

50

する。組成物の重量に基づいて、イソシアネート - 反応性ポリマー分散液の含有量は約 20 ~ 99 重量%であり、固体状の不活性化イソシアネートの含有量は約 0.1 ~ 5 重量%であり、補助成分と添加剤の含有量は約 0 ~ 80 重量%であり、また、本発明による触媒の含有量は約 0.05 % ~ 1.5 重量%である。

【0032】

【表1】

表1:本発明による組成物の組成

本発明による組成物の成分	作用	量(重量%)
固体状のオリゴマー性イソシアネート	架橋剤	0.1-5
非活性化性アミン	イソシアネートオリゴマーを安定化する。	*
乳化剤/保護コロイド	分散液の剪断抵抗と凝固抵抗を安定化する。	所望量
イソシアネート-反応性ポリマー分散液	接着性ポリマー	20-99
本発明による触媒	イソシアネートオリゴマーから遊離されるモノマー性イソシアネートの反応を促進する。	0.1-1.5
補助物質	可塑剤、充填剤、酸化防止剤、抗微生物剤および消泡剤等	0-80
増粘剤	増粘による沈降化に対して組成物を安定化する。	所望量

\*:イソシアネートダイマーの存在量に基づくアミン基の量は、全イソシアネート基に対して0.5~30モル%である。

【0033】

オレフィン性不飽和モノマーのホモポリマーおよびコポリマーの既知のイソシアネート - 反応性水性分散液およびポリウレタン分散液は本発明による組成物に対して適当な配合成分である。好ましいポリマー分散液はイソシアネート - 反応性ポリウレタン分散液もしくはポリウレタ分散液および2 - クロロブタジエンのポリマーである。

【0034】

オレフィン性不飽和モノマーの適当なポリマーはヨーロッパ特許公報EP - A 0 2 0 6 0 5 9号に記載されている。この種のポリマーは、例えば、炭素原子数が2 ~ 18 (好ましくは2 ~ 4) のカルボン酸のビニルエステル (例えば、ビニルアセテート) に基づくホモポリマーおよびコポリマーである。この種のポリマーは、所望により、全重量に対して70重量%までの他のオレフィン性不飽和モノマーおよび/または炭素原子数が1 ~ 18 (好ましくは1 ~ 4) のアルコールの(メタ)アクリル酸エステル [例えば、(メタ)アクリル酸エステル (例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ヒドロキシエチルエステルおよびヒドロキシプロピルエステル) 等] のホモポリマーもしくはコポリマーと併用することができる。イソシアネート - 反応性の機能は、OH - 官能性モノマーまたはNH - 官能性モノマー [例えば、ヒドロキシエチルもしくはヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノアクリレート、エトキシ化もしくはプロポキシ化(メタ)アクリレート、N - メチロールアクリルアミド、t - ブチルアミノエチルメタクリレートおよび(メタ)アクリル酸等] の共重合の結果に由来する。グリシジルメタクリレートとアリルグリシジルエーテルも共重合させることができる。その後のエポキシ基とアミンもしくはアミノアルコールとの反応によって第二アミノ基が形成される。



## 【 0 0 3 5 】

所望により、例えば上述のタイプの他のオレフィン性不飽和モノマーを用いて得られる2-クロロブタ-1,3-ジエンのコポリマーおよびポリマーの水性分散液も適当である。これらの分散液の、例えば、塩素含有量は30~40重量%（好ましくは、36重量%）である。本来的にはイソシアネート-非反応性である2-クロロブタジエンのポリマーの反応性は、その製造過程におこなわれる加水分解性C1基のOH基による置換またはヨーロッパ特許公報EP-A0857741号に記載の処理[異なる加水分解度のポリクロロブレン分散液の実施例；表1、第5頁、CR分散液1~4]に由来する。

## 【 0 0 3 6 】

適当なポリウレタン水性分散液は従来の技術文献、例えば、次の文献に記載されているものである：米国特許公報US-A3479310号、US-A4092286号、US-A4190566号、独国特許公報DE-A2651505号、DE-A2732131号およびDE-A2811148号。

## 【 0 0 3 7 】

熱機械的分析法によって測定したときに110 未満（好ましくは90 未満、特に好ましくは60 未満）の温度において部分的に脱結晶化する（decrystallise）結晶化ポリマー鎖から構成されるイソシアネート-反応性ポリウレタンの分散液が特に好ましい。本発明による組成物は、特に塗料または接着継手の製造に有用である。これらの製造物は該接着継手等の製造時の乾燥と短時間の加熱活性化の後で、付加的な加熱処理をおこなうことなく、数日間で架橋する。また、これらの製造物の軟化点、耐水性および耐溶剤性は著しく改良される。この種の接着継手を製造するためには、被接着支持体上で乾燥された接着剤塗布物を60 よりも高い温度において短時間（好ましくは60秒未満）加熱することによって脱結晶化させた後、脱結晶化状態で接着させる。

## 【 0 0 3 8 】

この目的のためには、接着剤塗布物も支持体上で乾燥させた後、加熱によって可塑状態まで軟化させた箔材料と圧接させる。これによって、接着フィルムと接触した箔材料は該接着フィルム中のポリマーの脱結晶化温度よりも高い温度に達する。本発明による組成物の別の好ましい使用態様は、潜反応性の熱活性化性のプレコーティング（pre-coating）、フィルムまたはパウダー（powder）の製造である。これらの製造物はポリマーの脱結晶化温度よりも低い温度条件下において貯蔵可能であり、この限界温度よりも高い温度に加熱すると架橋する。

## 【 0 0 3 9 】

固体状のオリゴマー性イソシアネートは30 よりも高い融点または軟化点を有するのが好ましい。TDIまたはIPDIの二量化生成物が好ましい。組成物中の該固体状イソシアネートの含有量は、ポリマー含有量に基づいて0.1~10重量%（好ましくは0.5~5重量%）であり、特に0.5~3.5重量%が好ましい。この種のイソシアネートは、ポリマー分散液と混合する適当な前に、粉碎した後、不活性化性アミンの水性溶液または分散液中において、例えば、パールミル（pearl mill）を用いる高剪断力の作用下で、平均粒径が100 μm未満（好ましくは15 μm未満）になるように分散させる。

## 【 0 0 4 0 】

水性分散組成物中に分散された固体状イソシアネートを「不活性化（deactivate）」、「遅延化」または「安定化」させるためには（当該分野の文献においては、これらの用語は同義的に使用されている）、固体状イソシアネート粒子の表面上に露出するイソシアネート基を不活性化性アミンと反応させる。この目的のためには、長鎖ポリエーテルアミン、例えばヨーロッパ特許公報EP-A0922720号に記載されているアミン、例えばハンツマン社（ユタ、米国）製の「ジェファミン（Jeffamine）（登録商標）D400」または「ジェファミンT403」を使用することができる。特許文献5に従って分子構成成分としてカルボキシレート基またはスルホネート基のようなアニオン性基を有するモノアミン、ジアミンおよびポリアミンが特に好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

不活性化性アミンの使用量は、固体状イソシアネート中に存在するイソシアネート基 100 モル%あたり、アミン基が 0.5 ~ 30 モル% (好ましくは 3 ~ 15 モル%) になるようにする。このような条件下においては、粒子表面上で利用可能なイソシアネート基は不活性化アミンと反応する。この脂肪族アミンは、水に対する場合とは対照的に、イソシアネート基に対して非常に高い反応性を示す。この結果として、分散されたイソシアネート粒子の表面上においては、この「不活性化性アミン」との反応によってポリウレア層が実質上支配的に形成される。系中に十分な量のアミンが存在している限り、イソシアネートの水との反応への関与度は大幅に低下する。しかしながら、少量の NCO 基が水と反応する場合には、生成する CO<sub>2</sub> は安定化性アミンによって再吸収される。

#### 【0042】

10

本発明による組成物は低分子量 ~ 高分子量の別のヒドロキシ官能価またはアミノ官能価化合物を添加剤として含有していてもよい。この種の化合物も固体状のオリゴマー性イソシアネートおよび該イソシアネートの熱開裂によって生成することのあるモノマー性イソシアネートと反応することができる。特に、イソシアネート - 反応性基の含有量が少ないポリマーの分散液の場合、この種の官能価添加剤の併用は、発生するモノマー性イソシアネートの本発明による低減化を支持する。しかしながら、イソシアネートの反応の観点からは、この種の化合物は架橋されるべきポリマーと競合するので、接着剤ポリマーの架橋が不十分になるのを防止するために、この種の化合物によるイソシアネートの消費に適宜留意すべきである。

#### 【0043】

20

低分子量化合物は 60 ~ 500 g / モルの分子量を有する化合物を意味し、また、高分子量化合物は 500 ~ 10000 g / モルの分子量を有する化合物を意味する。この種の化合物としては次のものが例示される：エタノールアミン、ジエタノールアミン、エタンジオール、ブタンジオール、グリセロール、ペンタエリスリトール、末端がエトキシ化されたポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコールおよびポリアミン等。

#### 【0044】

本発明による組成物は別の補助成分や添加剤を含有していてもよい。このような成分はイソシアネート - 反応性基を有しておらず、また、添加剤としては次のものが例示される：湿潤剤、乳化剤、増粘剤、保護コロイドと随意の安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色顔料、可塑剤、非溶剤およびその他の助剤。

30

#### 【実施例】

#### 【0045】

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例においては、下記の物質を使用した。

#### (1) イソシアネート - 反応性ポリマー分散液

「ディスパーコル (Dispercoll) (登録商標) U53」：バイエル・マテリアル・サイエンス社 (51368 レヴァークーゼン、独国) から市販されているポリウレタン分散液 [ 固形分含有量：約 40 重量%、アジピン酸 / ブタンジオールポリエステルに基づき、イソシアネート成分として HDI / IPDI を有する線状ポリウレタン鎖を含むイソシアネート - 反応性ポリマー ]

40

この分散液を乾燥させた後、得られたフィルムを 23 °C まで冷却させてポリマーを結晶化させた。熱機械分析法による測定によれば、該フィルムは + 65 °C 未満の温度において大部分は結晶化した。

#### 【0046】

#### (2) 固体状のオリゴマー性イソシアネート

「メタリンク (Metalink) (登録商標) U」：アシマ社 (CH9471、ブクス、スイス国) の製品 [ トルイレン 2,4 - ジイソシアネートのダイマー ]

#### (3) 不活性化性アミン

実施例のシリーズ a においては、「ジェファミン T403」[ ハンツマン社 (ユタ、米国) の製品 (3 官能価ポリエーテルアミン (分子量：約 450)) ] を使用した。また、

50

実施例のシリーズ b においては、イオンの変性させた 2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタンスルホン酸 [ バイエル・マテリアル・サイエンス社 ( 5 1 3 6 8、レヴァークーゼン、独国 ) の製品 ] を使用した。

#### 【 0 0 4 7 】

##### ( 4 ) 補助成分

消泡剤：「アジタン (Agitan)(登録商標) 2 8 1」[ ミュンツィヒ・ヘミー社 ( D - 7 4 0 7 6、ハイルブロン、独国 ) の製品 ]

乳化剤：「ネカール (Necal)(登録商標) B X」[ B A S F 社 ( D - 6 7 0 5 6、ルードヴィヒシャーフェン、独国 ) の製品 ]

保護コロイド：「タモール (Tamol)(登録商標) N N 4 5 0 1」( 4 5 % 水性液 ) [ B A S F 社の製品 ]

増粘剤：「ボルヒゲル (Borchigel)(登録商標) L 7 5」[ ボルケス社 ( D - 4 0 7 6 5、モンハイム、独国 ) の製品 ]

増粘剤：「ヴァロセル (Walocel)(登録商標) M T 4 0 0 0 P V」[ ウォルフ・セルロシックス社 ( D - 2 9 6 5 6、ヴァルスローデ、独国 ) の製品 ]

#### 【 0 0 4 8 】

本発明による実施例において使用した触媒は次の通りである：

実施例 1 および 2：酢酸ナトリウム

実施例 3：酢酸カリウム

実施例 4 および 5：プロピオン酸ナトリウム

実施例 6：オレイン酸ナトリウム

実施例 7 および 8：テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

実施例 9：テトラメチルアンモニウムアセテート

実施例 1 0 および 1 1：トリメチル - 2 - ヒドロキシプロピルアンモニウム - 2 - エチルヘキサノエート

#### 【 0 0 4 9 】

比較例において使用した触媒は前述の文献「有機化学の方法」および該文献において引用されている文献において有効な三量化触媒として記載されている化合物である。この種の触媒は本発明の目的を達成するためには不適当なものである。この理由は、これらの触媒は、接着剤層から高温で発生する検出可能量の T D I モノマーを十分に速い速度で低減させることができないことが明らかであるからである。

比較例で使用した触媒は次の通りである。

比較例 1 2 および 1 3：アミジン；D B U、1, 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデス - 7 - エン

比較例 1 4 ~ 1 6：フェノールのマンニッヒ塩基；2, 4, 6 - トリス - ( N, N - ジメチルアミノメチル ) フェノール

比較例 1 7：非塩基性第四アンモニウム塩；テトラブチルアンモニウムブロミド

#### 【 0 0 5 0 】

以下の 2 工程 ( I および II ) において組成物を製造した。

( I ) 不活性化 T D I ダイマーの水性分散液の製造

アミン a および b を不活性化するための不活性化イソシアネート分散液の基本的な配合処方 a および b を以下の表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 1 】

【表 2】

表2: 非活性化性アミンaおよびbに対する非活性化イソシアネート分散液の  
基本配合aおよびb(表中の全ての量は重量部で表示する)

作用	成分	基本配合	
		a	b
分散媒体	水	500	536
非活性化性アミンa	ジェファミン <sup>®</sup> T-403	25	—
非活性化性アミンb	2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸のナトリウム塩(40%水溶液)	—	59
固体状オリゴマー性イソシアネート	メタリンク <sup>®</sup> U(TDIダイマー)	410	395
消泡剤	アジタン <sup>®</sup> 281	1	—
保護コロイド	タモール <sup>®</sup> NN4501(45%水性コロイド)	10	—
洗剤	ネカール <sup>®</sup> BX(塩不含)	4	—
増粘剤	ヴァロセル <sup>®</sup> MT4000PV	50	10
全量		1000	1000

## 【0052】

第1工程においては、固体状の「メタリンクU」(TDIダイマー)を、表2に示す基本的配合処方aまたはbに従って水中へ分散させた。この場合、不活性化性アミンa(ジェファミンT403)[試験シリーズa]または「b」(2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸)[試験シリーズb]の存在下において適当な粉碎分散装置を用いて分散処理をおこなった。微粒子の分散液を調製するのに適した装置としては、溶解機、回転子-固定子型分散機、ボールミルおよびパールミル等が例示される。温度は40℃を越えないようにする。実施例においては、VMA-ゲッツマン社(D-51580、ライヒショフ、独国)製の「トルスミル(TORUSMILL)」(登録商標)を使用した。

## 【0053】

予備分散と粉碎処理は同一の強冷却式特殊二重壁ステンレス容器内でおこなった。最初に水、消泡剤、所望による保護コロイド、所望による洗剤および不活性化性アミンの混合物を調製した後、該混合物中へのTDIダイマーを加えて攪拌する。次いで、パールミルのコンパートメントを挿入した。該コンパートメントの70容量%の空間には直径が1.2~1.7mmの酸化ジルコニウム球体を充填した。粉碎処理中は粉碎コンパートメントを強冷却して分散液の温度を30℃よりも低温に保持した。この粉碎処理は約60分間続行し、平均粒径が約10μm(最大値:20μm)の粒子を調製した。

## 【0054】

粉碎処理と同時に、TDIダイマー粒子は共存するアミンaまたはbとの表面反応によって不活性化させた。最後に、沈降を防止するために、増粘剤溶液を添加することによって懸濁液の粘度を約5000mPa・sまで増加させた。両方の基本的配合物はいずれも架橋剤であるTDIダイマーを約40重量%含有した。

## 【0055】

(II)第1の工程において基本的な配合処方aまたはbによって製造された触媒を含有する接着剤組成物の製造

ポリマー分散液「ディスパーコルU53」(100重量部)を適當の大きさのステンレススチール製またはガラス製容器内へ入れ、溶解機「ディスパーマート(Dispermat)」を用いて攪拌しながら、不活性化TDIダイマー懸濁液(5重量部)並びに以下の表3(本発明による実施例)および表4(比較例)に記載の触媒(配合量は各表に示す)を添加した。「メタリンクU」(TDIダイマー)の不活性化懸濁液は固体状イソシアネートを

約40重量%含有するので、この量は、ポリマー分散液100重量部に対して固体状イソシアネートが約2.0重量部に相当することに対応する。得られた混合物を1000r.p.m.の条件下で5分間攪拌することによって均質化させた。最後に最終組成物の粘度が約2500mPa・sになるように十分な量の増粘剤(「ボルヒゲルL75」は全混合物に対して約2重量%)を分散させた。

【0056】

【表3】

表3: 本発明による実施例

接着剤組成物の成分	組成物		重量部
	A	b	
ディスパーコル <sup>®</sup> U53	--	--	100
非活性化「メタリンクU」の水性分散液の基本配合物	非活性化: ジェファミン <sup>®</sup> T403	非活性化: 2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸のナトリウム塩	5
ボルチゲル <sup>®</sup> L75溶液	--	--	約2
実施例番号			
本発明による触媒			
酢酸ナトリウム		1b	0.1
酢酸ナトリウム		2b	0.2
酢酸カリウム		3b	0.2
プロピオン酸ナトリウム		4b	0.1
プロピオン酸ナトリウム		5b	0.2
オレイン酸ナトリウム		6b	0.2
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド		7b	0.1
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド	8a	8b	0.2
テトラメチルアンモニウムアセテート		9b	0.2
トリメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム2-エチルヘキサノエート		10b	0.2
トリメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム2-エチルヘキサノエート	11a	11b	0.4

【0057】

## 【表 4】

表4:比較例

接着剤組成物の成分	組成物		重量部
	A	b	
ディスパーコル <sup>®</sup> U53			100
非活性化「メタリンクU53」(TDIダイマー)の水性分散液の基礎配合	非活性化: ジェファミン <sup>®</sup> T403	非活性化: 2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸のナトリウム塩	5
ボルチゲル <sup>®</sup> L75溶液			約2
触媒	比較例番号		
アミジン:(DBU)1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エン	-	12b	1.1
アミジン:(DBU)1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エン	-	13b	1.7
フェノールのマンニツヒ塩基:2,4,6-トリス-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール	-	14b	0.5
フェノールのマンニツヒ塩基:2,4,6-トリス-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール	-	15b	0.9
フェノールのマンニツヒ塩基:2,4,6-トリス-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール	-	16b	1.8
非塩基性触媒:テトラブチルアンモニウムブロミド	-	17b	0.1

## 【0058】

## 結果の考察

触媒を含有しない組成物の乾燥接着フィルムからのTDIモノマーの分離(90で30分間にわたって熱脱着処理に付した後、揮発性成分をGC測定した。)に関連する従来技術のデータを以下の表5に示す。これらの組成物(表2に従って調製した基本的な配合組成bを有する懸濁液状態の組成物)は異なる量のTDIを分離させた。「メタリンクU」(TDIダイマー)の量が減少するにつれて、分離されるモノマー性TDIの量は減少する。しかしながら、TDIダイマー量が減少するに伴って、架橋度も低下するので、可塑剤またはオイルを含有する支持体[軟質PVCまたはノラ(NORA)ゴム]に関する軟化点(靴工業における耐熱性の尺度)の測定においては、分離されるモノマー性TDIの量が10ppm未満になると、接着層の加熱による軟化点に関して満足すべき値は得られない。これらの組成物で使用したポリマー分散液(「ディスパーコルU53」)は、分散されたTDIダイマーの基本的な配合組成bを有し、固形分の含有量は40%である。

## 【0059】

## 【表 5】

表5:触媒不含組成物bの乾燥接着フィルムからのTDIの分離  
(表3または表4参照)

「ディスパーコル®U53」100重量部に対する「メタリンク®U」(TDIダイマー)基礎配合物の添加量	TDIモノマー (GCによる測定値)	軟化点[°C]		
		PVC 30% DOP	ノラ	KASX
重量部	(ppm)			
10	1700	107	138	146
7	1200	105	129	141
5	570	96	120	133
4	200	88	117	132
3	15	77	94	119
2	7	68	83	109

10

## 【0060】

## 触媒の選択法

ここで検討したポリマー分散液と不活性化「メタリンクU」(TDIダイマー)に基づく組成物からの揮発性のモノマー性TDIの分離は、本発明に従って、適当な塩基性触媒の使用によって回避することができる。適当な触媒は、遊離されるイソシアネートモノマー(TDI)とイソシアネート-反応性基(ウレツジオン基自体を含む)との反応を、ダイマー性イソシアネート(ウレツジオン)の開裂によってモノマー(TDI)が生成する反応よりも強く促進するという条件を満たすように選択される。イソシアネートダイマーの熱不安定性は多くの触媒によって促進されることが知られているので[アシマ社(CH-9471、ブクス)製の「メタリンクU」に関する製品データシート参照]、触媒の選択が正しくおこなわれなければならないときには、モノマー性イソシアネートの遊離温度はさらに低下し、オリゴマーの開裂速度が増加することになる。

20

## 【0061】

塩基性のアルカリ金属塩(表6に示す実施例1b~6bの結果参照)は、低濃度であっても生成する揮発性のTDIモノマーの量を非常に少なくするので、極めて有効な触媒である。ポリマー分散液を用いて調製される組成物の流動学的安定性(剪断抵抗および凝固抵抗)に負の効果がもたらされないようにするために、接着剤組成物に配合する該金属塩は出来る限り低濃度で使用する事が重要である。

30

## 【0062】

塩基性第四アンモニウム化合物(表6に示す実施例7b~11bの結果参照)も本発明において使用するのに非常に有効な触媒である。本発明による組成物の有効性に対する触媒の塩基性度の重要性は、遊離するTDIの量を実質上低減させないテトラブチルアンモニウムプロミド(表7に示す比較例17bの結果参照)を塩基性テトラメチルアンモニウムアセートと比較すれば明らかである。後者は前者の場合と同じ低濃度であってもモノマー性TDIの発生を非常に有効に抑制する(表6に示す実施例9bの結果参照)。

40

## 【0063】

【表 6】

表6:TDI遊離に対する本発明による触媒の種類と添加量の影響

実施例番号	触媒	組成物中の濃度 (重量%)	接着フィルムからのTDI(ppm)[TDS/GCによる90℃で30分間の測定値]
従来の組成物 aおよびb	無添加	—	470-670
1b	酢酸ナトリウム	0.1	10—100
2b	酢酸ナトリウム	0.2	<10
3b	酢酸カリウム	0.2	<10
4b	プロピオン酸ナトリウム	0.1	11—24
5b	プロピオン酸ナトリウム	0.2	15
6b	オレイン酸ナトリウム	0.2	48
7b	テトラブチルアンモニウム ヒドロキシド	0.1	190
8a	テトラブチルアンモニウム ヒドロキシド	0.2	30
8b	テトラブチルアンモニウム ヒドロキシド	0.2	30
9b	テトラメチルアンモニウムアセテート	0.2	<10
10b	トリメチル-2-ヒドロキシプロピルア ンモニウム2-エチルヘキサノエート	0.2	30—70
11a	トリメチル-2-ヒドロキシプロピルア ンモニウム2-エチルヘキサノエート	0.4	<10
11b	トリメチル-2-ヒドロキシプロピルア ンモニウム2-エチルヘキサノエート	0.4	<10

【 0 0 6 4 】

10

20

30



## 【表 7】

表7:不適切な触媒を使用した比較例

比較例番号	触媒	組成物中の濃度 (重量%)	90℃における乾燥 接着フィルムからの TDI[ppm]
従来技術	無添加	—	470-670
12b:アミジン	DBU <sup>(1)</sup>	1.1	620
13b:アミジン	DBU	1.7	510
14b:マンニツヒ塩基	2,4,6-トリス-(N,N-ジメチル アミノメチル)フェノール	0.5	490
15b:マンニツヒ塩基	2,4,6-トリス-(N,N-ジメチル アミノメチル)フェノール	0.9	470
16b:マンニツヒ塩基	2,4,6-トリス-(N,N-ジメチル アミノメチル)フェノール	1.8	410
17b:非塩基性塩	テトラブチルアンモニウムブ ロミド	0.1	220

<sup>(1)</sup>1,3-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン

## 【0065】

TDIモノマーの分離の測定

乾燥接着フィルム（約170 μm）からのTDIの分離を測定するために、該接着フィルムの試料を、ゲルステル社（アクチエンストラッセ232-234、45473ミュンヘン）製のTDSシステム内へ導入し、乾燥ガスを流通させながら90 の条件下で30分間保持した。この条件下において揮発性の成分を最初に冷トラップ（-150 ）内で捕集した後、完全な熱脱着処理に付し、次いで「GCアジレント（登録商標）6890N」[アジレント・テクノロジー・ドイツランツ社（ヘブレット・パッカー・ドストラーセ8、D-76337ヴァルトブロン）製装置]を用いて分析した。

## 【0066】

分析条件は次の通りである。

## (i) 熱脱着

初期温度：20

加熱速度：60 /分

保持温度：90

保持時間：30分間

## (ii) 低温供給系パラメーター

初期温度：-150

加熱速度：12 /秒

保持温度：280

保持時間：3分間

## 【0067】

## (iii) GCパラメーター

初期温度：50

初期時間：2分間

第1加熱速度：25 /分

保持温度：160

保持時間：0分間

第2加熱速度：10 /分

保持温度：300

カラム：DB-5 MS

検出器：FID

【0068】

軟化点測定用試料の調製

KASX（ニトリルゴム）、ノラゴム（SBR）および軟質PVC（30% DOP）の試験片の表面を、接着剤の塗布直前に、研磨紙を用いて粗面化した。接着剤組成物を該試験片の両面上に20×10mmの範囲で塗布した。接着剤層を23で相対湿度が50%の条件下で60分間乾燥させた。

【0069】

加熱活性化

接着剤塗布表面を、IR照射源（フンク社製「ショック・アクチベーター2000」）を用いる照射処理に付し、接着フィルム表面温度を、支持体の種類に応じて約85 [PVC（30% DOP）]、約109（SBR）および約158（ニトリルゴム）に加熱した。使用したポリウレタン分散液（「ディスパーコルU53」）のポリマー鎖の脱結晶化温度は50～65である。接着剤被覆試験片の加熱活性化後、活性化接着剤層を4barの圧力下で1分間相互に押圧することにより、接着は直ちにおこなわれた。得られた試験片を23で50%の相対湿度条件下で7日間保存した。

【0070】

加熱試験（軟化点の測定）

試験片を4kgの負荷条件下において40の加熱室内に30分間放置した後、150まで加熱した（一次加熱速度：0.5/分）。軟化点、即ち、4kgの負荷条件下で接着継手が失われる温度（ ）を記録した。いずれの試験片についても5回の独立した測定をおこなった。

【0071】

比較のために、「ディスパーコルU53」を用いた無架橋接着継手の軟化温度をこれらの条件下で測定したところ、約60であった。接着剤ポリマーとして「ディスパーコルU53」を用いた場合に、イソシアネート架橋後の軟化点を測定したところ、支持体の種類（表5参照）に応じて、90～150の範囲内であった。

【0072】

以上の詳述は、本発明を単に例示的に説明するためのものであり、当業者であれば、本発明の技術的思想と特許請求の範囲によって限定される範囲を逸脱することなく、上述の詳細な記載内容を多様に改変することができることに留意すべきである。

10

20

30

## フロントページの続き

- (72)発明者 オットー・ガンスター  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、ドロステ・ヒュルスホフ・シュトラッセ5番
- (72)発明者 イェルク・ビューヒナー  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 4 6 7 ベルギッシュ・グラートバッハ、ゼールスハイデ13番
- (72)発明者 ハイッツ・ヴェルナー・ルーカス  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 4 6 7 ベルギッシュ・グラートバッハ、ロイヒター・ゲマルク7番
- (72)発明者 ヴォルフガング・ヘンニング  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 5 キュルテン、ツアー・リンデ27番

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 米国特許第05159011(US, A)  
特表2001-525468(JP, A)  
特表2005-500418(JP, A)  
特表2002-514668(JP, A)  
特開2002-284839(JP, A)  
特開昭60-197715(JP, A)  
特開平08-291279(JP, A)  
特開昭59-098180(JP, A)  
特開2005-120374(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87  
C09D 4/00 - 201/10  
C09J 4/00 - 201/10  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)