

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5683958号
(P5683958)

(45) 発行日 平成27年3月11日(2015.3.11)

(24) 登録日 平成27年1月23日(2015.1.23)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 18/10 (2006.01) C O 8 G 18/10
C O 9 J 175/00 (2006.01) C O 9 J 175/00
C O 8 G 18/32 (2006.01) C O 8 G 18/32 Z

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-532468 (P2010-532468)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成20年10月24日(2008.10.24)		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) 公表番号	特表2011-503269 (P2011-503269A)		Bayer Material Science AG
(43) 公表日	平成23年1月27日(2011.1.27)		ドイツ連邦共和国デー－51368レーフ エルクーゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/009005		
(87) 国際公開番号	W02009/059696	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成21年5月14日(2009.5.14)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成23年10月20日(2011.10.20)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	102007052966.1		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成19年11月7日(2007.11.7)	(74) 代理人	100104592
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 森住 憲一
(31) 優先権主張番号	102008038899.8	(74) 代理人	100083356
(32) 優先日	平成20年8月13日(2008.8.13)		弁理士 柴田 康夫
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散体接着剤 I

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 400 ~ 5000 ダルトンの平均分子量を有する 1 以上の二官能性または高官能性ポリオール、

B) 必要に応じて、62 ~ 399 ダルトンの分子量を有する 1 以上の二官能性または高官能性ポリオール成分、

C) 1 以上のジ - またはポリ - イソシアネート成分、および

D) エチルアミン、ジエチルアミン、異性体プロピル - およびブチル - アミン、高級直鎖状脂肪族モノアミン、脂環式モノアミン、アミノアルコールならびにスルホン酸基および / またはカルボキシル基をさらに有するモノアミンからなる群から選択される第一級および / または第二級モノアミノ化合物 D 1) と第一級および / または第二級ジアミノ化合物 D 2) との混合物 D)

をベースとし、成分 D 1) および / または D 2) の少なくとも 1 つはスルホネート基および / またはカルボキシル基を有し、混合物 D) の平均アミノ官能価は 1.65 ~ 1.95 であり、混合物 D) のイソシアネート反応性アミノ基およびヒドロキシル基の全量に対する NCO プレポリマー中の NCO 基の当量比は 1.04 ~ 1.9 であることを特徴とする、ポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

【請求項 2】

成分 C) は、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび 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 - シクロヘキサンの混合物であることを特徴とする

10

20

、請求項 1 に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

【請求項 3】

成分 D 1) は、ジエチルアミン、エタノールアミンまたはジエタノールアミンであることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

【請求項 4】

成分 D 2) 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、N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタン

10

スルホン酸のナトリウム塩または N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタンカルボン酸のナトリウム塩であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

【請求項 5】

第一工程において、成分 A)、B) および C) の一部または全部を、必要に応じてイソシアネート基に対して不活性であるが水と混和性の溶媒の存在下で反応器中に入れ、および 50 ~ 120 の範囲の温度に加熱し、次いで反応の初めに添加しなかった任意の成分 A)、B) または C) を計量投入し、第二工程において、混合物 D) による鎖延長を 15 ~ 60 の温度で行い、鎖延長前、鎖延長中または鎖延長後に、水性相中への変換を行い、必要に応じて用いる溶媒を除去することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体の製造方法。

20

【請求項 6】

プレポリマーの製造において、用いる個々の成分 A) ~ C) の量は、1.05 ~ 2.5 のイソシアネート価が得られるような量であることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

プレポリマーのイソシアネート含量は 0.3 ~ 3.0 % であることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体ならびに 1 分子あたり少なくとも 2 つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を含んでなる、接着剤組成物。

30

【請求項 9】

接着剤複合材料の製造における、請求項 1 に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体の使用。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のポリウレタン - ポリウレア水性分散体により接着接合した基材を含有する接着剤複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、ポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体をベースとする水性分散体接着剤、その製造方法および接着剤複合材料の製造における分散体接着剤の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体の製造は既知である。このような分散体を基材の接合のために接着剤として用いる場合には、熱活性化法が用いられることが多い。かかる方法では、分散体は基材に塗布され、および接着剤層は、水を完全に蒸発させた場合、例えば赤外放射での加熱により、活性化され、粘着状態になる。接着剤皮膜が粘着性になる温度は、活性化温度と呼ばれる。可能な限り低い活性化温度は通常望ましいが、高い活性化温度では、エネルギーに関して不都合なほどに高い費用が必要とされ、手動接

50

合が困難ないし不可能となるからである。

【0003】

熱活性法の適用に適当なポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体に基づく接着剤は、US - A 4 8 7 0 1 2 9 に記載されている。同明細書によれば、特定のジイソシアネートの混合物を用いることによって、アセトン法によりポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体を得ることが可能であり、それから得られる皮膜は40 ~ 80 で容易に活性化できる。

【0004】

同様に、EP - A 0 3 0 4 7 1 8 には、容易に活性化できる皮膜の製造を可能とするポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体の製法が記載されている。これは、鎖延長剤としての特定のアミノ化合物の使用によって得られる。該アミノ化合物は、必要に応じて、1 ~ 1.9 の平均アミノ官能価を有する第一級および/または第二級ジアミノ化合物との混合物状態での第一級および/または第二級モノアミノ化合物である。NCOPレポリマー中のNCO基とイソシアネートに対して活性な水素原子の全量との当量比は0.5 : 1 ~ 0.98 : 1である。ジアミノおよびモノアミノ化合物の混合物は好ましく用いられる。

【0005】

先行技術に記載されているこれらの分散体接着剤の基本的な欠点は、不適切な初期耐熱性である。さらに、これらは、一成分接着剤接合の場合に不適切な最終耐熱性を示す(本発明の範囲内の一成分とは、さらなるポリイソシアネート化合物が塗布前に架橋剤成分として添加されないことを意味する)。

【0006】

特に熱活性化法による接着剤として適当なさらなるポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体の製造方法は、DE - A 1 0 1 5 2 4 0 5 に開示されている。その明細書では、ポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体は、芳香族金属スルホネート基を含む特定のポリエステルポリオールを用いることによって得ることができる。水を除去することによってそれから製造される皮膜は、50 ~ 60 でさえ容易に活性化することができる。しかしながら、これらの芳香族金属スルホネート基を含むポリエステルは、困難を伴ってのみ得ることができ、原料として必然的に用いられる金属スルホネート基またはスルホン酸基を含有するジカルボン酸のために非常に高価である。

【0007】

DE - A 1 0 2 0 0 1 0 2 3 7 6 8 には、良好な初期耐熱性を有する接着剤として適当なポリウレタン - ポリウレタンウレア分散体のさらなる製造方法が開示されている。しかしながら、7.5重量%までの含有量の外部乳化剤は、高い親水性および生成物の水への感度の原因となるので、これらの接着剤の利用可能性に悪影響を与える。さらに、化学的に結合しない接着および接合力は、乳化剤の移行効果によって悪影響を受けることがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許出願公開第4870129号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第0304718号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第10152405号明細書

【特許文献4】独国特許出願公開第102001023768号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の課題は、乳化剤を用いることを必要とせずに製造したポリウレタン - ポリウレタンウレア分散体をベースとする分散体接着剤を提供することであり、該ポリウレタン - ポリウレタンウレア分散体から、水を蒸発させるか、または他の方法(例えばそ

10

20

30

40

50

れ自体吸収剤である基材または吸収補助剤による水の吸収)により水を除去することにより、先行技術と比べて向上した初期耐熱性および向上した高い最終耐熱性を有する皮膜が得られる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

驚くべきことに、乳化剤を用いることなく製造した以下に記載のポリウレタン - ポリウレア水性分散体は、接着剤原料として適していること、および該ポリウレタン - ポリウレア水性分散体から水を蒸発させることによりまたは他の方法で水を除去することにより得られる熱活性皮膜は、先行技術と比べて向上した初期耐熱性および向上した最終耐熱性を有することを見出した。本発明による分散体は、それ自体安定性であり、任意の外部乳化剤を必要としない。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

従って、本発明は、

A) 400 ~ 5000 ダルトンの平均分子量を有する1以上の二官能性または高官能性ポリオール、

B) 必要に応じて、62 ~ 399 ダルトンの分子量を有する1以上の二官能性または高官能性ポリオール成分、

C) 1以上のジ - またはポリ - イソシアネート成分、および

D) 第一級および/または第二級モノアミノ化合物D1) および第一級および/または第二級ジアミノ化合物D2) の混合物D)

20

をベースとし、成分D1) および/またはD2) の少なくとも1つがスルホネート基および/またはカルボキシレート基を有し、混合物D) の平均アミノ官能価が1.65 ~ 1.95であり、混合物D) のイソシアネート反応性アミノ基およびヒドロキシル基の全量に対するNCOプレポリマー中のNCO基の当量比は1.04 ~ 1.9であることを特徴とする、ポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体を提供する。

【0012】

適当な二官能性または高官能性ポリオールA) は、イソシアネートに対して反応性である少なくとも2つの水素原子および400 ~ 5000 ダルトンの平均分子量を有する化合物である。適当な構成成分の例は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリラクトンまたはポリアミドである。好ましいポリオールA) は、2 ~ 4個、特に好ましくは2 ~ 3個のヒドロキシル基を有する。この種の異なった化合物の混合物も適している。

30

【0013】

ポリエステルポリオールとして、特に、脂肪族、脂環式または芳香族のジ - またはポリ - カルボン酸、例えばコハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、o - フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸またはトリメリット酸、並びにo - フタル酸無水物、トリメリット酸無水物もしくはコハク酸無水物またはこれらの混合物と、多価アルコール、例えばエタンジオール、ジ - 、トリ - 、テトラ - エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ジ - 、トリ - 、テトラ - プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4 - ジメチロールシクロヘキサン、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオールまたはこれらの混合物とから、必要に応じて、高官能性ポリオール、例えばトリメチロールプロパン、グリセロールまたはペンタエリトリールなどの併用により、既知の方法で調製され得るような直鎖状ポリエステルジオールまたは弱分枝ポリエステルポリオールが考慮される。当然ながら、ポリエステルポリオールの

40

50

調製に適した多価アルコールも脂環式および／または芳香族ジ - およびポリヒドロキシ化合物である。ポリエステルを調製するために、遊離カルボン酸に代えて、対応するポリカルボン酸無水物、または対応する低級アルコールとのポリカルボン酸エステル、またはこれらの混合物を使用することもできる。

【 0 0 1 4 】

当然ながら、ポリエステルポリオールは、ラク톤のホモポリマーまたは混合ポリマーであってもよく、これらは、ラク톤またはラク톤混合物、例えばブチロラクトン、
- カプロラクトンおよび／またはメチル - - カプロラクトンなどを、適当な二官能性および／または高官能性出発分子、例えばポリエステルポリオールのための鎖延長成分として上記の低分子量多価アルコールなどに付加することによって好ましく得られる。 - カ
プロラクTONの相当するポリマーは好適である。

10

【 0 0 1 5 】

特に好ましくは、構成成分としてアジピン酸および 1 , 4 - ブタンジオールおよび／または 1 , 6 - ヘキサジオールおよび／または 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオールを含有する主に直鎖状ポリエステルポリオールである。

【 0 0 1 6 】

ヒドロキシル基を含有するポリカーボネート、例えば、ジオール、例えば 1 , 4 - ブタンジオールおよび／または 1 , 6 - ヘキサジオール等を、ジアルキルカーボネート、例えばジフェニルカーボネートなど、ジアルキルカーボネート、例えばジメチルカーボネートなどまたはホスゲンと反応させることによって調製することができるものは、ポリヒドロキシ成分として考慮する。本発明による分散体接着剤の加水分解安定性は、ヒドロキシル基を含有するポリカーボネートの少なくとも部分的な使用によって向上させることができる。

20

【 0 0 1 7 】

好ましくは、1 , 6 - ヘキサジオールとジメチルカーボネートとを反応させることによって調製されたポリカーボネートである。

【 0 0 1 8 】

ポリエーテルポリオールとして適したものは、例えば、スチレンオキシドの重付加生成物、エチレンオキシドの重付加生成物、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン並びにこれらの混合付加およびグラフト生成物、なら
びに多価アルコールの縮合によって得られるポリエーテルポリオールまたはこれらの混合物および多価アルコール、アミンおよびアミノアルコールのアルコキシ化によって得られるポリエーテルポリオールである。成分 A) として適したポリエーテルポリオールは、ホモポリマー、混合ポリマーおよびプロピレンオキシドのグラフトポリマー、エチレンオキシドのグラフトポリマーであり、これらは記載のエポキシドを、ポリエステルポリオールのための構成成分として上述したような低分子量ジオールまたはトリオールへ、または高官能性低分子量ポリオール、例えばペンタエリトリールまたは糖へ、または水へ付加することによって得られる。

30

【 0 0 1 9 】

特に好適な二官能性または高官能性ポリオール A) は、ポリエステルポリオール、ポリラクトンまたはポリカーボネートであり、上記の種類のポリエステルポリオールは極めて特に好ましい。

40

【 0 0 2 0 】

鎖延長成分 B) として、62 ~ 399 ダルトンの分子量を有する二官能性または高官能性ポリオール成分、例えばポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリラクトンまたはポリアミドなどは適当であるが、ただしこれらは62 ~ 399 ダルトンの分子量を有する。

【 0 0 2 1 】

さらに適当な成分は、ポリエステルの製造について A) として記載の、多価、特に二価のアルコール、並びに低分子量ポリエステルジオール、例えばアジピン酸ビス (ヒドロキ

50

シエチル)エステル、または芳香族ジオールで開始のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド短鎖ホモ-および混合付加生成物である。エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの短鎖ホモポリマーおよび混合ポリマーのためのスターターとして用いることができる芳香族ジオールの例は、例えば1,4-,1,3-,1,2-ジヒドロキシベンゼンまたは2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)である。

【0022】

成分C)として適当なものは、1分子あたり少なくとも2つの遊離イソシアネート基を含有する任意の有機成分である。好ましくは、ジイソシアネートY(NCO)₂〔式中、Yは、4~12個の炭素原子を有する二価脂肪族炭化水素基、6~15個の炭素原子を有する二価脂環式炭化水素基、6~15個の炭素原子を有する二価芳香族炭化水素基または7~15個の炭素原子を有する二価芳香族炭化水素基を表す〕の使用である。好ましく使用されるそのようなジイソシアネートの例は、テトラメチレンジイソシアネート、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-2,2-ジシクロヘキシルプロパン、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、ならびにこれらの化合物からなる混合物である。

【0023】

当然ながら、部分的に、ポリウレタン化学においてそれ自体既知の高官能性ポリイソシアネート、またはそれ自体既知の変性ポリイソシアネート、例えばカルボジイミド基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレタン基および/またはビウレット基を含有するポリイソシアネートを用いることも可能である。

【0024】

好適なジイソシアネートC)は、脂肪族および芳香族ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、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-メタンまたは4,4'-ジイソシアナト-2,2-ジシクロヘキシルプロパンならびにこれらの化合物からなる混合物などである。

【0025】

特に好ましい化合物C)は、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび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-シクロヘキサンの混合物である。

【0026】

本発明による分散体がベースとするポリマーは、親水性化のためのイオン基または潜在的イオン基を含有し、これらの基は事実上、カチオン性またはアニオン性であってよい。スルホネート基およびカルボキシレート基が好ましい。あるいは、塩形成によって上記のイオン基に変化することができる基(潜在性イオン基)を用いることもできる。親水性基は、成分D1)および/またはD2)によってポリマー中に導入される。

【0027】

鎖延長成分D)として適したものは、第一級および/または第二級モノアミノ化合物D1)および第一級および/または第二級ジアミノ化合物D2)の混合物であり、成分D1)および/またはD2)の少なくとも1つはスルホン酸および/またはカルボキシル基を有する。

【0028】

D1)の例は、脂肪族および/または脂環式の第一級および/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-およびブチル-アミン、高級

10

20

30

40

50

直鎖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などである。さらなるD 1)の例は、アミノアルコール、すなわち分子中にアミノ基およびヒドロキシル基を含有する化合物、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および2 - プロパノールアミンなどである。さらなるD 1)の例は、スルホン酸基および/またはカルボキシル基をさらに有するモノアミン、例えばタウリン、グリシンまたはアラニンなどである。当然ながら、複数のモノアミノ化合物D 1)の混合物を用いることも可能である。

【0029】

好ましい鎖延長成分D 1)は、ジエチルアミン、エタノールアミンまたはジエタノールアミンである。特に好ましい鎖延長成分D 1)は、エタノールアミンまたはジエタノールアミンである。

10

【0030】

D 2)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またはビス - (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、ヒドラジンまたはヒドラジン水和物も適している。ポリアミン、例えばジエチレントリアミンなどは、ジアミノ化合物に代えて鎖延長成分D 2)として用いることもできる。

【0031】

さらなるD 2)の例は、アミノアルコール、すなわち分子中にアミノ基およびヒドロキシル基を含有する化合物、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である。

20

【0032】

また、適した化合物D 2)は、スルホン酸基および/またはカルボキシレート基をさらに有する化合物、例えば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またはカリウム塩、N - (3 - アミノプロピル) - 2 - アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、N - (3 - アミノプロピル) - 3 - アミノプロパンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロパンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩または類似のカルボン酸のナトリウム塩またはカリウム塩などである。複数のジアミノ化合物D 2)の混合物を用いることも可能である。

30

【0033】

好ましい鎖延長成分D 2)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、N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、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またはN - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタンカルボン酸のナトリウム塩である。

【0034】

特に好ましい鎖延長成分D 2)は、N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミンまたは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である。

40

【0035】

混合物D)の平均アミノ官能価は、1.65 ~ 1.95、好ましくは1.70 ~ 1.90、特に好ましくは1.73 ~ 1.88である。

【0036】

イソシアネートに対して反応性の混合物D)中のアミノ基およびヒドロキシル基の全量に対するNCOプレポリマー中のNCO基の当量比は、1.04 ~ 1.9、好ましくは1.05 ~ 1.70、極めて好ましくは1.06 ~ 1.62である。

【0037】

50

混合物D)は、モノアミノ化合物D1)、ヒドロキシル基を有するジアミノ化合物D2)、およびスルホネート基またはカルボキシレート基を有するジアミノ化合物D2)を好ましく含有する。特に好ましくは、混合物D)は、モノアミノアルコールD1)、ジアミノアルコールD2)およびスルホネート基を有するジアミノ化合物D2)を含有する。極めて特に好ましくは、混合物D)は、ジエタノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミンおよび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を含有する。

【0038】

イオン基の含有量は、固体1kgあたり10~600mmol、好ましくは20~300mmol、特に好ましくは固体1kgあたり30~150mmolである。

10

【0039】

本発明は、第一工程において、成分A)、B)およびC)の一部または全部を、必要に応じて、イソシアネート基に対して不活性であるが水と混和性の溶媒の存在下で、反応器中に入れ、50~120の範囲の温度に加熱し、次いで反応の開始時に添加しなかった任意の成分A)、B)またはC)を計量投入し、第二工程において、混合物D)による鎖延長を、15~60の温度で実施し、鎖延長前、鎖延長中または鎖延長後に、水性相中への変換を実施し、必要に応じて用いる溶媒を除去することを特徴とする、本発明によるポリウレタン-ポリウレタンウレア水性分散体の製造方法をさらに提供する。

【0040】

本発明によるポリウレタン-ポリウレタ水性分散体の製造は、1以上の工程において均質相において、または多段階反応の場合、部分的に分散相において行うことができる。重付加を部分的または完全に行った場合には、分散、乳化または溶解化工程を行う。次いで、必要に応じて、さらなる重付加または変性を行う。先行技術から既知の全ての方法を、調製のために使用することができる。アセトン法を好ましく用いる。

20

【0041】

適当な溶媒は、例えばアセトン、ブタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルおよび1-メチル-2-ピロリドンであり、ブタノンまたはアセトンは好ましく、アセトンは特に好ましい。溶媒は、製造の開始時だけでなく必要に応じて部分的に後に添加することができる。常圧または高圧下で反応を行うことが可能である。

30

【0042】

プレポリマーの製造のために、用いる個々の成分A)~C)の量は、1.05~2.5、好ましくは1.1~1.5のイソシアネート価が得られるような量である。プレポリマーのイソシアネート含有量は、0.3~3.0%、好ましくは0.7~1.5%、特に好ましくは0.9~1.5%である。

【0043】

50~96重量部、好ましくは75~96重量部の成分A)、0~10重量部、好ましくは0~5重量部の成分B)、および3~30重量部、好ましくは5~18重量部の成分C)を用いる(但し、成分の合計は100である)。

【0044】

成分A)およびB)と成分C)との反応は、イソシアネートと反応性の基の全量を基準として、部分的または完全に、好ましくは完全に行う。反応度は通常、反応混合物のNC=O含有量に従って監視する。この目的のために、両方の分光測定、例えば赤外または近赤外スペクトル、屈折率の決定ならびに化学分析、例えば取り出した試料の滴定などを実施することができる。

40

【0045】

イソシアネート付加反応を促進するために、NC=O-OH反応を促進するために当業者に既知の従来の触媒を用いることが可能である。実施例は、トリエチルアミン、1,4-ジアザビスクロ-[2,2,2]-オクタン、ジブチル錫オキシド、錫ジオクトエートまたはジブチル錫ジラウレート、錫ビス-(2-エチルヘキサノエート)または他の有機金

50

属化合物である。

【 0 0 4 6 】

混合物 D) による鎖延長は、分散前、分散中または分散後に行うことができる。好ましくは、鎖延長は分散前に行う。

【 0 0 4 7 】

鎖延長は、15 ~ 60 、好ましくは25 ~ 55 、特に好ましくは40 ~ 50 の温度で行う。

【 0 0 4 8 】

表現鎖延長には、本発明の範囲内で、単官能基のため、連鎖停止剤として働き、その結果、分子量を減少させるが増加させないモノアミノ化合物 D 1) の反応が包含される。これは、特にアミノアルコール D 1) にあてはまるが、ヒドロキシル基は、選択温度範囲でイソシアネート基と反応しないかまたは極めてわずかにのみ反応する。

10

【 0 0 4 9 】

成分 D) を有機溶媒によりおよび/または水により希釈した形態で反応混合物に添加することができる。アミン化合物 D 1) および D 2) は、連続して、任意の順序でまたは混合物の添加によって同時に添加することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明による分散体の製造の目的のために、プレポリマーは、必要に応じて、強せん断、例えば強撹拌などで、分散水中に導入するか、または反対に分散水をプレポリマーに添加する。次いで、鎖延長を、均質相において行わなかった場合に、行うことができる。

20

【 0 0 5 1 】

分散後、必要に応じて用いた有機溶媒、例えばアセトンを蒸留によって除去する。

【 0 0 5 2 】

好ましくは、外部乳化剤は、本発明による方法に用いない。

【 0 0 5 3 】

分散体は、10 ~ 70 重量%、好ましくは25 ~ 60 重量%、特に好ましくは35 ~ 60 重量%の固形分を有する。

【 0 0 5 4 】

本発明による分散体接着剤は、単独で、または被覆物および接着剤技術において知られているバインダー、補助物質および添加剤、特に乳化剤または光安定剤、例えば紫外線吸収剤または立体障害アミン (HALS)、そして酸化防止剤、充填材、または助剤、例えば、沈降防止剤、抑泡剤および/または湿潤剤、流れ改良剤、反応性希釈剤、可塑剤、触媒、補助溶媒および/または増粘剤、並びに例えば、顔料、着色剤または艶消剤のような添加剤と一緒に使用することができる。粘着付与性樹脂 (粘着付与剤) も添加することができる。

30

【 0 0 5 5 】

処理直前に、添加剤を本発明による分散体に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、分散中または分散後に添加剤の少なくとも幾つかを添加することもできる。

【 0 0 5 6 】

40

本発明はまた、本発明によるポリウレタン - ポリウレタンウレア分散体および1分子あたり少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を含む接着剤組成物を提供する。架橋剤は使用前に添加することができる (2K処理)。この場合、水中で乳化性のポリイソシアネート化合物が好ましい。それらは、例えば、EP - A 0 2 0 6 0 5 9、DE - A 3 1 1 2 1 1 7 または DE - A 1 0 0 2 4 6 2 4 に記載されている化合物である。ポリイソシアネート化合物は、水性分散体を基準として、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。

【 0 0 5 7 】

本発明によるポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体から得られるフィルムは、

50

40 ~ 80 の範囲での低い活性化温度、2 mm / 分、好ましくは 1 . 5 mm / 分の極めて良好な初期耐熱性、および 90 以上、好ましくは 100 以上、特に好ましくは 110 以上の高い最終耐熱性によって区別される。さらに、これらは、極めて広範な種類の基材、例えば木材、皮革、繊維製品、種々のポリ塩化ビニル等級（可塑化硬質 PVC）、ゴムまたはポリエチルビニルアセテートなどに優れた接着性を示す。

【0058】

本発明による分散体を含む接着剤組成物は、任意の所望の基材、例えば紙、ボール紙、木材、繊維製品、金属、皮革または鉱物材料などを結合するのに適している。本発明による接着剤組成物は、特に、ゴム材料、例えば天然および合成ゴムなど、種々のプラスチック材料、例えばポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなど、特に可塑化ポリ塩化ビニルの接合に適している。これらは、好ましくはポリ塩化ビニル、特に好ましくは可塑化ポリ塩化ビニルに基づく、またはポリエチルビニルアセテートまたはポリウレタンエラストマーフォームに基づく、これらの材料から作られた靴ソールを皮革または合成皮革の靴シャフトに接合するのに特に好ましく用いられる。本発明による接着剤組成物はまた、ポリ塩化ビニルまたは可塑化ポリ塩化ビニルに基づく皮膜を木材に接合するのに特に適している。

【0059】

また、本発明による接着剤組成物は、プライマーとしての使用に適している。

【0060】

本出願はまた、本発明によるポリウレタン - ポリウレタンウレア分散体を用いて接着接合された基材を含有する接着剤複合材料を提供する。

【0061】

本発明による接着剤組成物は、水性分散体接着剤の処理に関しては、接着剤技術の既知の方法によって処理される。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] A) 400 ~ 5000 ダルトンの平均分子量を有する 1 以上の二官能性または高官能性ポリオール、

B) 必要に応じて、62 ~ 399 ダルトンの分子量を有する 1 以上の二官能性または高官能性ポリオール成分、

C) 1 以上のジ - またはポリ - イソシアネート成分、および

D) 第一級および / または第二級モノアミノ化合物 D 1) および第一級および / または第二級ジアミノ化合物 D 2) の混合物 D)

をベースとし、成分 D 1) および / または D 2) の少なくとも 1 つはスルホネート基および / またはカルボキシレート基を有し、混合物 D) の平均アミノ官能価は 1 . 65 ~ 1 . 95 であり、混合物 D) のイソシアネート反応性アミノ基およびヒドロキシル基の全量に対する NCO プレポリマー中の NCO 基の当量比は 1 . 04 ~ 1 . 9 であることを特徴とする、ポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

[2] 成分 C) は、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび 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 - シクロヘキサンの混合物であることを特徴とする、[1] に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

[3] 成分 D 1) は、ジエチルアミン、エタノールアミンまたはジエタノールアミンであることを特徴とする、[1] に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

[4] 成分 D 2) 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、N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタンカルボン酸のナトリウム塩または N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタンカルボン酸のナトリウム塩であることを特徴とする、[1] に記載のポリウレタン - ポリウレタンウレア水性分散体。

[5] 第一工程において、成分 A) 、 B) および C) の一部または全部を、必要に応じ

10

20

30

40

50

てイソシアネート基に対して不活性であるが水と混和性の溶媒の存在下で反応器中に入れ、および50～120の範囲の温度に加熱し、次いで反応の初めに添加しなかった任意の成分A)、B)またはC)を計量投入し、第二工程において、混合物D)による鎖延長を15～60の温度で行い、鎖延長前、鎖延長中または鎖延長後に、水性相中への変換を行い、必要に応じて用いる溶媒を除去することを特徴とする、[1]に記載のポリウレタン-ポリウレタンウレア水性分散体の製造方法。

[6] プレポリマーの製造において、用いる個々の成分A)～C)の量は、1.05～2.5のイソシアネート価が得られるような量であることを特徴とする、[5]に記載の方法。

[7] プレポリマーのイソシアネート含量は0.3～3.0%であることを特徴とする、[5]に記載の方法。

[8] 外部乳化剤を添加しないことを特徴とする、[5]に記載の方法。

[9] [1]に記載のポリウレタン-ポリウレタンウレア水性分散体ならびに1分子あたり少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を含んでなる、接着剤組成物。

[10] 接着剤複合材料の製造における、[1]に記載のポリウレタン-ポリウレタンウレア水性分散体の使用。

[11] 接着剤複合材料は、基材としてゴムおよび/またはプラスチック材料を含むことを特徴とする、[10]に記載の使用。

[12] 接着剤複合材料は、靴ソールおよび靴シャフトを含むことを特徴とする、[10]に記載の使用。

[13] 接着剤複合材料は、皮膜および木材を含むことを特徴とする、[10]に記載の使用。

[14] [1]に記載のポリウレタン-ポリウレタンウレア水性分散体により接着接合した基材を含有する接着剤複合材料。

【実施例】

【0062】

本発明を、実施例により以下に詳細に説明する。初期耐熱性および最終耐熱性は、以下の方法により決定することができる：

【0063】

A) 初期耐熱性の決定

初期耐熱性試験を一成分形態で行う(架橋剤を用いない)。

【0064】

試験材料/試験試料

a) レノリット皮膜(32052096 Strukton; Rhenolit AG、67547 ヴォルムス/独国)

寸法：50×300×0.2mm

b) ブナ材(かなな仕上げ)

寸法：50×140×4.0mm

【0065】

接合および測定

接着剤分散体を、200μmナイフを用いて木材試験試料に塗布した。接合面積は50×110mmである。塗布接着剤の乾燥時間は、室温で少なくとも3時間である。次いで、2つの試験試料を上下に配置し、10秒間77で4バールの圧力で接合した。その直後、試験試料を3分間80で重量を加えずに調節し、次いで、2.5kg荷重を垂直に5分間80で接着接合に適用する(180度剥離)。接合が分離した量をミリメートルで計測する。初期耐熱性をmm/分により得る。

【0066】

B) 最終耐熱性の決定

1K接着：架橋剤を有さない接着剤

2 K 接着：乳化性イソシアネート架橋剤を有する接着剤

接着剤 100 部に対して 3 部の Desmodur（登録商標）DN を激しく均質化する。

推奨重量割合：25 g の接着剤および 0.75 g の架橋剤

【0067】

試験材料 / 試験試料

a) 硬質 PVC 被覆皮膜 (Benelittfolie、Benecke-Kaliko AG、ハノーバー / 独国)

寸法：50 × 210 × 0.4 mm

b) プナ材 (かんな仕上げ)、寸法 50 × 140 × 4.0 mm

【0068】

接合および測定

接着剤分散体 (1 K) または接着剤分散体およびイソシアネート架橋剤の混合物 (2 K) を、刷毛を用いてプナ材試験試料に塗布する。接合面積は 50 × 110 mm である。室温で 30 分の乾燥時間後、第二の接着剤層を第一の接着剤層上に塗布し、次いで、乾燥を 60 分間室温で行う。次いで、2 枚の試験試料を上下に配置し、10 秒間 90° で 4 バールの圧力で接合する。

【0069】

3 日間室温で試験試料を貯蔵後、0.5 kg 荷重を試験試料に接着接合に対して 180 度の角度で試験試料に適用する。出発温度は 50° であり、60 分後、温度を 1 時間あたり 10° ごとに最大 120° まで上昇させる。接着剤接合が完全に分離する温度をいずれの場合にも測定する。

【0070】

用いた材料

ポリエステル I：OH 価 = 50 の 1, 4 - ブタンジオールポリアジペートジオール

【0071】

ポリエステル II：OH 価 = 66 の、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールおよびアジピン酸のポリエステルジオール

【0072】

Desmophen（登録商標）C2200：OH 価 = 56 のヘキサジオールおよびジメチルカーボネートの脂肪族ポリカーボネートジオール (Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン / 独国)

【0073】

Desmodur（登録商標）H：1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン / 独国)

【0074】

Desmodur（登録商標）I：イソホロンジイソシアネート (Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン / 独国)

【0075】

Desmodur（登録商標）DN：ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく親水性脂肪族ポリイソシアネート (Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン / 独国)

【0076】

実施例 1 (本発明による)

450 g のポリエステル I を 1 時間 110° および 15 ミリバールで脱水する。80° で、30.24 g の Desmodur（登録商標）H、次いで 19.98 g の Desmodur（登録商標）I を添加する。混合物を 1.15 % の一定のイソシアネート含量 (5.8 g の NCO または 0.14 mol の NCO に相当する) に達するまで 80 ~ 90° で攪拌する。反応混合物を 1000 g のアセトンに溶解し、これにより 50° に冷却する。6.49 g の 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 (0.034 mol)、1.12 g のジエタノールアミン (0.011 mol) および

10

20

30

40

50

1.12 g の N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン (0.011 mol) の 85 g の水中での溶液を強撹拌により均質溶液に添加する。15 分後、分散を 700 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、40.1 重量%の固形分およびレーザー相関により決定した 128 nm の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

【0077】

平均アミノ官能価：1.80

$\text{NCO 基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0.14 / (0.101 + 0.033) = 1.06$

【0078】

実施例 2 (本発明による)

292.5 g のポリエステル I、55.3 g のポリエステル II および 260.0 g の Desmophen (登録商標) C2200 の混合物を 1 時間 110 °C および 15 ミリバールで脱水する。80 °C で、2.93 g の 1,4 - ブタンジオール、48.79 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 32.24 g の Desmodur (登録商標)

I を添加する。混合物を 1.28 % の一定のイソシアネート含量 (8.9 g の NCO または 0.21 mol の NCO に相当する) に達するまで 80 ~ 90 °C で撹拌する。反応混合物を 955 g のアセトンに溶解し、これにより 50 °C に冷却する。8.08 g の 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 (0.043 mol)、1.60 g のジエタノールアミン (0.015 mol) および 1.59 g の N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン (0.015 mol) の 110 g の水中での溶液を強撹拌により均質溶液に添加する。15 分後、分散を 610 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、49.9 重量%の固形分およびレーザー相関により決定した 204 nm の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

【0079】

平均アミノ官能価：1.79

$\text{NCO 基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0.21 / (0.131 + 0.045) = 1.19$

【0080】

実施例 3 (本発明による)

292.5 g のポリエステル I、55.3 g のポリエステル II および 260.0 g の Desmophen (登録商標) C2200 の混合物を 1 時間 110 °C および 15 ミリバールで脱水する。80 °C で、2.93 g の 1,4 - ブタンジオール、48.79 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 32.24 g の Desmodur (登録商標)

I を添加する。混合物を 1.28 % の一定のイソシアネート含量 (8.9 g の NCO または 0.21 mol の NCO に相当する) に達するまで 80 ~ 90 °C で撹拌する。反応混合物を 955 g のアセトンに溶解し、これにより 50 °C に冷却する。8.08 g の 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 (0.043 mol)、0.96 g のジエタノールアミン (0.009 mol) および 2.22 g の N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン (0.021 mol) の 110 g の水中での溶液を強撹拌により均質溶液に添加する。15 分後、分散を 610 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、50.7 重量%の固形分およびレーザー相関により決定した 196 nm の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

【0081】

平均アミノ官能価：1.88

$\text{NCO 基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0.21 / (0.137 + 0.039) = 1.19$

【0082】

実施例 4 (本発明による)

450 g のポリエステル I を 1 時間 110 および 15 ミリバールで脱水する。80 で、30.24 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 19.98 g の Desmodur (登録商標) I を添加する。混合物を 1.13 % の一定のイソシアネート含量 (5.65 g の NCO または 0.13 mol の NCO に相当する) に達するまで 80 ~ 90 で攪拌する。反応混合物を 1000 g のアセトンに溶解し、これにより 50 に冷却する。6.44 g の 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 (0.034 mol)、0.65 g のエタノールアミン (0.011 mol) および 1.11 g の N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン (0.011 mol) の 85 g の水中での溶液を強攪拌により均質溶液に添加する。15 分後、分散を 650 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、40.6 重量 % の固形分およびレーザー相関により決定した 133 nm の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

10

【0083】

平均アミノ官能価: 1.80

$$\text{NCO 基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0.13 / (0.101 + 0.022) = 1.06$$

【0084】

実施例 5 (本発明による)

450 g のポリエステル I を 1 時間 110 および 15 ミリバールで脱水する。80 で、30.58 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 20.20 g の Desmodur (登録商標) I を添加する。混合物を 1.19 % の一定のイソシアネート含量 (5.96 g の NCO または 0.14 mol の NCO に相当する) に達するまで 80 ~ 90 で攪拌する。反応混合物を 750 g のアセトンに溶解し、これにより 50 に冷却する。4.76 g の 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 (0.025 mol)、1.17 g のジエタノールアミン (0.016 mol) および 1.98 g の N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン (0.019 mol) の 90 g の水中での溶液を強攪拌により均質溶液に添加する。15 分後、分散を 450 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、49.8 重量 % の固形分およびレーザー相関により決定した 223 nm の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

20

30

【0085】

平均アミノ官能価: 1.73

$$\text{NCO 基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0.14 / (0.104 + 0.019) = 1.14$$

【0086】

実施例 6 (本発明による)

450 g のポリエステル I および 42.5 g のポリエステル II の混合物を 1 時間 110 および 15 ミリバールで脱水する。80 で、6.76 g の 1,4 - ブタンジオール、45.38 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 29.98 g の Desmodur (登録商標) I を添加する。混合物を 1.47 % の一定のイソシアネート含量 (8.45 g の NCO または 0.20 mol の NCO に相当する) に達するまで 80 ~ 90 で攪拌する。反応混合物を 800 g のアセトンに溶解し、これにより 50 に冷却する。6.25 g の 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 (0.033 mol)、0.86 g のエタノールアミン (0.014 mol) および 1.04 g の N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン (0.010 mol) の 100 g の水中での溶液を強攪拌により均質溶液に添加する。15 分後、分散を 580 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、50.3 重量 % の固形分およびレーザー相関により決定した 285 nm の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

40

50

【 0 0 8 7 】

平均アミノ官能価： 1 . 7 5

$\text{NCO基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0 . 2 0 / (0 . 1 0 0 + 0 . 0 2 4) = 1 . 6 1$

【 0 0 8 8 】

実施例 7 (E P 0 3 0 4 7 1 8 、 実施例 1 による比較)

3 6 0 g のポリエステル I を 1 時間 1 1 0 ° および 1 5 ミリバールで脱水する。 8 0 ° で、 2 3 . 4 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 1 5 . 3 g の Desmodur (登録商標) I を添加する。混合物を 0 . 9 5 % の一定のイソシアネート含量 (3 . 8 g の NCO または 0 . 0 9 m o l の NCO に相当する) に達するまで 8 0 ~ 9 0 ° で 10
 攪拌する。反応混合物を 8 0 0 g のアセトンに溶解し、これにより 5 0 ° に冷却する。 5 . 8 g の 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 (0 . 0 3 1 m o l) および 2 . 1 g のジエタノールアミン (0 . 0 2 m o l) の 5 5 g の水中での溶液を強撹拌により均質溶液に添加する。 7 分後、分散を 5 6 5 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、 4 0 . 1 重量 % の固形分およびレーザー相関により決定した 1 1 5 n m の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

【 0 0 8 9 】

平均アミノ官能価： 1 . 6 1

$\text{NCO基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0 . 0 9 / (0 . 0 8 2 + 0 . 0 0 4) = 0 . 7 4$ 20

【 0 0 9 0 】

実施例 8 (比較)

4 5 0 g のポリエステル I を 1 時間 1 1 0 ° および 1 5 ミリバールで脱水する。 8 0 ° で、 3 0 . 1 1 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 2 0 . 1 4 g の Desmodur (登録商標) I を添加する。混合物を 1 . 0 2 % の一定のイソシアネート含量 (5 . 1 g の NCO または 0 . 1 2 m o l の NCO に相当する) に達するまで 8 0 ~ 9 0 ° で 30
 攪拌する。反応混合物を 7 5 0 g のアセトンに溶解し、これにより 5 0 ° に冷却する。 4 . 7 g の 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 (0 . 0 2 5 m o l)、 2 . 6 g のジエタノールアミン (0 . 0 2 5 m o l) および 0 . 6 5 g の N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン (0 . 0 0 6 m o l) の 7 5 g の水中での溶液を強撹拌により均質溶液に添加する。 1 5 分後、分散を 5 6 0 g の水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、 5 0 . 6 重量 % の固形分およびレーザー相関により決定した 1 9 7 n m の分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン - ポリウレア水性分散体を得る。

【 0 0 9 1 】

平均アミノ官能価： 1 . 5 5

$\text{NCO基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0 . 1 2 / (0 . 0 8 7 + 0 . 0 5 6) = 0 . 8 4$

【 0 0 9 2 】

実施例 9 (比較)

4 5 0 g のポリエステル I を 1 時間 1 1 0 ° および 1 5 ミリバールで脱水する。 8 0 ° で、 3 0 . 1 1 g の Desmodur (登録商標) H、次いで 2 0 . 1 4 g の Desmodur (登録商標) I を添加する。混合物を 1 . 1 2 % の一定のイソシアネート含量 (5 . 6 0 g の NCO または 0 . 1 3 m o l の NCO に相当する) に達するまで 8 0 ~ 9 0 ° で 40
 攪拌する。反応混合物を 7 5 0 g のアセトンに溶解し、これにより 5 0 ° に冷却する。 5 . 9 g の 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 (0 . 0 3 1 m o l)、 1 . 5 8 g のジエタノールアミン (0 . 0 1 5 m o l) および 0 . 6 6 g のエチレンジアミン (0 . 0 1 1 m o l) の 8 5 g の水中での溶液を強撹拌により均質溶液に添加する。 1 5 分後、分散を 6 5 0 g の水の添加により行う。蒸留によるア 50

セトンの分離後、40.2重量%の固形分およびレーザー相関により決定した148nmの分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン-ポリウレア水性分散体を得る。

【0093】

平均アミノ官能価：1.74

$\text{NCO基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0.13 / (0.099 + 0.030) = 1.01$

【0094】

実施例10（比較）

450gのポリエステルIを1時間110℃および15ミリバールで脱水する。80℃で、30.24gのDesmodur（登録商標）H、次いで19.98gのDesmodur（登録商標）Iを添加する。混合物を1.09%の一定のイソシアネート含量（5.45gのNCOまたは0.13molのNCOに相当する）に達するまで80～90℃で攪拌する。反応混合物を1000gのアセトンに溶解し、これにより50℃に冷却する。6.44gの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（0.034mol）および1.31gのエタノールアミン（0.021mol）の85gの水の中での溶液を強攪拌により均質溶液に添加する。15分後、分散を650gの水の添加により行う。蒸留によるアセトンの分離後、39.6重量%の固形分およびレーザー相関により決定した173nmの分散相の平均粒度を有する、溶媒非含有のポリウレタン-ポリウレア水性分散体を得る。

【0095】

平均アミノ官能価：1.62

$\text{NCO基} / (\text{アミノ基} + \text{ヒドロキシル基}) = 0.13 / (0.089 + 0.021) = 1.18$

【0096】

10

20

【表 1】

	初期耐熱性 [mm/分]	最終耐熱性1K [°C]	最終耐熱性2K [°C]
実施例 1 本発明による	0.3	110	> 120
実施例 2 本発明による	0.9	> 120	> 120
実施例 3 本発明による	0.6	> 120	> 120
実施例 4 本発明による	0.1	110	> 120
実施例 5 本発明による	0.8	110	> 120
実施例 6 本発明による	0.6	110	> 120
実施例 7 比較	14.5	65	> 120
実施例 8 比較	13.4	90	> 120
実施例 9 比較	2.1	100	> 120
実施例 10 比較	2.6	100	> 120

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 ハラルト・クラウス

ドイツ 5 1 3 7 1 レーフェルクーゼン、オイレンカンブ 1 3 番

(72)発明者 ヴォルフガング・ヘンニング

ドイツ 5 1 5 1 5 キュルテン、ツアー・リンデ 2 7 番

(72)発明者 ヴォルフガング・アルント

ドイツ 4 1 5 4 2 ドルマゲン、ヒンデンブルクシュトラッセ 1 2 ツェー番

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特表 2 0 0 9 - 5 2 3 8 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 1 0

C 0 8 G 1 8 / 3 2

C 0 9 J 1 7 5 / 0 0