

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7084911号  
(P7084911)

(45)発行日 令和4年6月15日(2022.6.15)

(24)登録日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G	18/00	(2006.01)	C 0 8 G	18/00	C
C 0 8 G	18/73	(2006.01)	C 0 8 G	18/73	
C 0 8 G	18/65	(2006.01)	C 0 8 G	18/65	0 0 5
C 0 8 G	18/08	(2006.01)	C 0 8 G	18/08	0 0 4
C 0 9 D	175/04	(2006.01)	C 0 9 D	175/04	

請求項の数 13 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-503715(P2019-503715)
(86)(22)出願日	平成29年7月26日(2017.7.26)
(65)公表番号	特表2019-529594(P2019-529594 A)
(43)公表日	令和1年10月17日(2019.10.17)
(86)国際出願番号	PCT/EP2017/068922
(87)国際公開番号	WO2018/019904
(87)国際公開日	平成30年2月1日(2018.2.1)
審査請求日	令和2年7月21日(2020.7.21)
(31)優先権主張番号	16181780.4
(32)優先日	平成28年7月28日(2016.7.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号	16190008.9
(32)優先日	平成28年9月21日(2016.9.21)

最終頁に続く

(73)特許権者	515266223 コベストロ、ドイチュラント、アクチエ ンゲゼルシャフト COVESTRO DEUTSCHLA ND AG 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
(74)代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(74)代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(74)代理人	100124855 弁理士 坪倉 道明
(74)代理人	100129713

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低硬度のポリウレタン分散体

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリウレタン成分 A を含むポリウレタン分散体であって、該ポリウレタン成分 A が以下：

( i ) 少なくとも 1 つのイソシアネートを含むイソシアネート成分 A 1 であって、前記イソシアネート成分 A 1 中のペンタメチレンジイソシアネート ( P D I ) の割合が少なくとも 5 0 モル%である、イソシアネート成分 A 1、

( i i ) 数平均分子量が少なくとも 4 0 0 g / m o l であり、前記ポリウレタン成分 A 中で非晶質であるポリオール A 2 と、分子量が 4 0 0 g / m o l 未満のポリオール A 6 とからなる群から選択される少なくとも 1 つの成分、

( i i i ) 少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基および少なくとも 1 つのイオン性親水化基または潜在的なイオン性親水化基を有する化合物 A 3 と、少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基および少なくとも 1 つの非イオン性親水化基を有する化合物 A 4 とからなる群から選択される少なくとも 1 つの成分、ならびに

( i v ) ポリアミン A 5

を含み、

前記ポリウレタン成分 A のハードセグメント含有量が 5 ~ 2 2 重量%であり、前記ポリウレタン分散体単独で製造されたコーティングの 1 0 0 % モジュラスが 1 . 8 M P a 以下であることを特徴とする、ポリウレタン分散体。

## 【請求項 2】

ポリオール A 2 およびポリオール A 6 を含む、請求項 1 に記載のポリウレタン分散体。

## 【請求項 3】

成分 A 3 および成分 A 4 を含む、請求項 1 または 2 に記載のポリウレタン分散体。

## 【請求項 4】

ハードセグメント含有量に対する 100%モジュラスの比が 0.17MPa / 1重量%未満である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリウレタン分散体。

## 【請求項 5】

前記ハードセグメント含有量が少なくとも 9.0重量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリウレタン分散体。

## 【請求項 6】

ジイソシアネート成分 A 1 中の PDI の割合が少なくとも 80モル%であり、ハードセグメント含有量に対する 100%モジュラスの比が 0.14MPa / 1重量%未満である、請求項 5 に記載のポリウレタン分散体。

10

## 【請求項 7】

前記ハードセグメント含有量が少なくとも 10.0重量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリウレタン分散体。

## 【請求項 8】

ジイソシアネート成分 A 1 中の PDI の割合が少なくとも 50モル%であるが 80モル%未満である、請求項 7 に記載のポリウレタン分散体。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリウレタン分散体を含むコーティング組成物。

20

## 【請求項 10】

イソシアネート成分 B をさらに含む、請求項 9 に記載のコーティング組成物。

## 【請求項 11】

繊維もしくは可撓性基材のコーティングまたは合成皮革の製造のための、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリウレタン分散体または請求項 9 もしくは 10 に記載のコーティング組成物の使用。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリウレタン分散体または請求項 9 もしくは 10 に記載のコーティング組成物でコーティングされた、繊維または可撓性基材からなる群から選択される材料。

30

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリウレタン分散体または請求項 9 もしくは 10 に記載のコーティング組成物を含む合成皮革。

## 【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を含む水性ポリウレタン分散体、および該水性ポリウレタン分散体から得られるコーティングに関する。上記コーティングは、ウレタン基および尿素基の濃度が同等である場合には、他の脂肪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を含むポリウレタン分散体で得られるコーティングよりも柔らかい。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリウレタン分散体は、様々なコーティングの製造に使用される。具体的な最終用途に応じて、コーティングの様々な特性が求められる。例えば、自動車の車体の塗装には、高硬度のコーティングが必要である。

## 【0003】

対照的に、布地の部門、例えば合成皮革の製造におけるコーティングの場合、高硬度は特に求められない。原理上は、硬度はポリウレタン分散体中の「硬化」基、特にウレタン基および尿素基 (= ハードセグメント) の密度 (濃度) によって調整することができる。こ

50

これらの基の割合が比較的小さい（すなわち、ハードセグメント含有量が比較的低い）ポリウレタン分散体は、より柔らかい。しかし、コーティング中の尿素基およびウレタン基の割合が低いことは、単に低硬度という所望の効果をもたらすだけでなく、化学物質、例えば溶媒に対するコーティングの耐性の低下という望ましくない効果ももたらす。このことは、このような合成PU皮革の洗浄性についても不都合である。その理由は、コーティングに物理的架橋部位が存在しないために全体的に不安定であるためである。したがって、布地コーティング用ポリウレタン分散体中の硬化基の含有量（ハードセグメント含有量）の設定は、コーティングの所望の柔らかさと必要な化学的・物理的安定性とのバランスに常に基づいている。

#### 【0004】

本発明の基礎となる研究では、驚くべきことに、他の脂肪族イソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）をペンタメチレンジイソシアネート（PDI）に置き換えることによって、硬化基の含有量（ハードセグメント含有量）が同じであれば、はるかに柔らかいコーティングが得られることがわかった。したがって、PDIを用いることにより、同等の化学的安定性ではるかに柔軟なコーティングを得ることができる。

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

本発明は、第1の実施形態において、ポリウレタン分散体に関し、該ポリウレタン分散体は、ポリウレタン成分Aを含み、該ポリウレタン成分Aが以下：

(i) 少なくとも1つのイソシアネートを含むイソシアネート成分A1であって、イソシアネート成分A1中のペンタメチレンジイソシアネート（PDI）の割合が少なくとも50モル%である、イソシアネート成分A1、

(ii) 数平均分子量が少なくとも400g/molであり、ポリウレタン成分A中で非晶質であるポリオールA2と、分子量が400g/mol未満のポリオールA6とからなる群から選択される少なくとも1つの成分、

(iii) 少なくとも2つのイソシアネート反応性基および少なくとも1つのイオン性親水化基または潜在的なイオン性親水化基を有する化合物A3と、少なくとも1つのイソシアネート反応性基および少なくとも1つの非イオン性親水化基を有する化合物A4とからなる群から選択される少なくとも1つの成分、ならびに

(iv) ポリアミンA5

を含み、該ポリウレタン分散体は、ポリウレタン成分Aのハードセグメント含有量が5～22重量%であり、該ポリウレタン分散体で製造されたコーティングの100%モジュラスが1.8MPa以下であることを特徴とする。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0006】

【図1】図1は、本発明によるポリウレタン分散体の技術的効果を図示するものである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0007】

上記ポリウレタン成分Aは、成分A1～A5を構成要素として含む。したがって、上記成分は、個別の化合物として存在するのではない。そうではなく、上記成分は化学的に結合してポリウレタン成分Aを形成する。

#### 【0008】

ポリウレタン成分A中のイソシアネート成分A1の割合は、好ましくは8～30重量%、より好ましくは12～25重量%である。

#### 【0009】

ポリウレタン成分A中のポリオール成分A2の割合は、好ましくは60～89重量%、より好ましくは62～85重量%である。

#### 【0010】

ポリウレタン成分A中のポリオール成分A6の割合は、好ましくは0.25～7重量%、

10

20

30

40

50

より好ましくは 1 ~ 5 重量%である。

【0011】

ポリウレタン成分 A 中のイオン性親水化成分または潜在的なイオン性親水化成分 A 3 の割合は、好ましくは 1 . 5 ~ 7 . 5 重量%、より好ましくは 2 . 5 ~ 6 . 5 重量%である。

【0012】

ポリウレタン成分 A 中の非イオン性親水化成分 A 4 の割合は、好ましくは 5 ~ 10 重量%、より好ましくは 6 . 5 ~ 4 . 2 重量%である。これは、好ましくは成分 A 4 のみを使用し、成分 A 3 を使用しない場合に当てはまる。

【0013】

ポリウレタン成分 A 中のポリアミン成分 A 5 の割合は、好ましくは 0 . 5 ~ 8 重量%、より好ましくは 0 . 9 ~ 6 . 7 重量%である。

10

【0014】

本発明の好ましい実施形態において、ポリウレタン成分 A は、ポリオール成分 A 2 を含むがポリオール成分 A 6 を含まない。

【0015】

本発明の特に好ましい実施形態において、ポリウレタン成分 A は、成分 A 1、A 2、A 3、A 4、A 5 および A 6 以外の他の成分を含まない。形成成分 A 1、A 2、A 4 および A 5 からなるポリウレタン成分 A が特に好ましい。同様に、形成成分 A 1、A 2、A 3 および A 5 からなるポリウレタン成分 A も特に好ましい。さらに、形成成分 A 1、A 6、A 3 および A 5 からなるポリウレタン成分 A も好ましい。さらに、形成成分 A 1、A 6、A 4 および A 5 からなるポリウレタン成分 A も好ましい。

20

【0016】

イソシアネート成分 A 1

イソシアネート成分 A 1 は、好ましくは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、および芳香族ポリイソシアネートからなる群から選択される 1 つ以上のイソシアネートからなる。より好ましくは、ポリイソシアネート成分 A 1 は、脂肪族および/または脂環式ポリイソシアネートからなる。脂環式ポリイソシアネートから形成されるコーティングは、脂肪族イソシアネートからなるコーティングに比べて硬度が高いため、脂肪族イソシアネートの使用が特に好ましい。

【0017】

「ポリイソシアネート」という用語は、本願のこの節で述べるポリイソシアネートのオリゴマー化によって生じる化合物を含む。典型的なオリゴマーは、少なくとも 1 つのウレタン、イソシアヌレート、アロファネート、ビウレット、ウレトジオン、イミノオキサジアジンジオン構造を含む。

30

【0018】

本願でいうポリイソシアネートは、分子が平均して 1 つを超えるイソシアネート基を含む化合物である。好ましくは、1 分子当たりの平均イソシアネート官能価は少なくとも 2 である。

【0019】

好ましい脂肪族イソシアネートは、ブ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 (HDI)、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、およびイソシアナトメチルオクタン 1, 8 - ジイソシアネートである。

40

【0020】

好ましい脂環式イソシアネートは、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ビス(4, 4' - イソシアナトシクロヘキシル)メタン、およびシクロヘキレン 1, 4 - ジイソシアネートである。

【0021】

好ましい芳香脂肪族イソシアネートは、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン (m - キシリレンジイソシアネート、m - XDI)、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)

50

ベンゼン ( p - キシリレンジイソシアネート、 p - X D I )、 1 , 3 - ビス ( 2 - イソシアナトプロパン - 2 - イル ) ベンゼン ( m - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、 m - T M X D I )、 1 , 4 - ビス ( 2 - イソシアナトプロパン - 2 - イル ) ベンゼン ( p - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、 p - T M X D I )、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 4 - メチルベンゼン、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 4 - エチルベンゼン、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 5 - メチルベンゼン、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 4 , 5 - ジメチルベンゼン、 1 , 4 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 2 , 5 - ジメチルベンゼン、 1 , 4 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチルベンゼン、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 5 - t e r t - プチルベンゼン、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 4 - クロロベンゼン、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 4 , 5 - ジクロロベンゼン、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 2 , 4 , 5 , 6 - テトラクロロベンゼン、 1 , 4 - ビス ( イソシアナトメチル ) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラプロモベンゼン、 1 , 4 - ビス ( 2 - イソシアナトエチル ) ベンゼン、 および 1 , 4 - ビス ( イソシアナトメチル ) ナフタレンである。

10

## 【 0 0 2 2 】

好ましい芳香族イソシアネートは、フェニレン 1 , 4 - ジイソシアネート、トリレン 2 , 4 - ジイソシアネート、トリレン 2 , 6 - ジイソシアネート、ナフチレン 1 , 5 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン 2 , 4 ' - ジイソシアネートまたはジフェニルメタン 4 , 4 ' - ジイソシアネート、およびトリフェニルメタン 4 , 4 ' , 4 " - トリイソシアネートである。

20

## 【 0 0 2 3 】

本発明によるポリウレタン成分 A は、上記ポリイソシアネート以外に、イソシアネート基を有する他の化合物を大きな割合で含まないことが好ましい。これは、イソシアネート成分 A 1 の一部ではないイソシアネート基の割合が 1 0 モル % 未満、好ましくは 5 モル % 未満、より好ましくは 1 モル % 未満である場合に当てはまる。最も好ましくは、本発明によるポリウレタン分散体は、上記イソシアネート以外に、イソシアネート基を有するさらなる化合物を全く含まない。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の好ましい実施形態において、イソシアネート成分 A 1 は、少なくとも 8 0 モル %、より好ましくは少なくとも 8 5 モル %、さらに好ましくは少なくとも 9 0 モル %、最も好ましくは少なくとも 9 5 モル % のペンタメチレンジイソシアネートを含む。最も好ましくは、イソシアネート成分 A 1 は P D I からなる。

30

## 【 0 0 2 5 】

ポリオール A 2

ポリオール A 2 は、平均分子量が少なくとも 4 0 0 g / m o l の化合物であり、ここで、分子は、平均して 1 つを超えるヒドロキシル基を含む。好ましくは、 1 分子当たりの平均ヒドロキシル官能価は少なくとも 2 である。平均分子量は、好ましくは数平均分子量である。

## 【 0 0 2 6 】

ポリオール A 2 は、ポリウレタン成分 A に組み込まれた後に非晶質であることを特徴とする。本願でいう非晶質ポリオールは、ソフトセグメントとして重合した後、D I N E N I S O 1 1 3 5 7 - 3 による融解エンタルピー m H が 1 0 J / g 未満である。

40

## 【 0 0 2 7 】

原理上は、当業者に知られている全てのポリオールは、上記の条件を満たしていればポリオール A 2 として使用することができる。ただし、ポリオール A 2 は好ましくはポリエステルポリオールである。

## 【 0 0 2 8 】

好適なポリオール A 2 は、数平均分子量が 5 0 0 ~ 1 3 0 0 0 g / m o l、好ましくは 7 0 0 ~ 4 0 0 0 g / m o l の範囲のジオールまたはポリオールである。平均ヒドロキシル

50

官能価が1.5～2.5、好ましくは1.8～2.2、より好ましくは1.9～2.1のポリマーが好ましい。これらのポリマーとしては、例えば、脂肪族、脂環式および/または芳香族のジカルボン酸、トリカルボン酸および/またはポリカルボン酸とジオール、トリオールおよび/またはポリオールとに基づくポリエステルアルコール、ならびにラクトン系ポリエステルアルコールが挙げられる。遊離ポリカルボン酸の代わりに、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のポリカルボン酸エステルをポリエステル調製の調製に使用することも可能である。

【0029】

好適なジオールは、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ならびにプロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオールおよび異性体、ネオペンチルグリコールまたはネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートであり、最後の3つの化合物が好ましい。2未満の官能価を得るために、官能価が3であるポリオール、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールベンゼン、またはトリスヒドロキシエチルイソシアヌレートを一定の割合で使用することができる。

10

【0030】

好適なジカルボン酸は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、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、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マロン酸、スベリン酸、2-メチルコハク酸、3,3-ジエチルグルタル酸、2,2-ジメチルコハク酸、およびコハク酸である。これらの酸の無水物も、存在する場合には同様に使用することができる。本発明においては、無水物には結果的に「酸」という表現が付される。ポリオールの平均官能価が2以上であれば、安息香酸やヘキサンカルボン酸などのモノカルボン酸を用いることもできる。飽和の脂肪酸または芳香族酸、例えばアジピン酸またはイソフタル酸が好ましい。少量で付加的に使用されていてもよいポリカルボン酸の一例は、トリメリット酸である。

20

【0031】

末端ヒドロキシ基を有するポリエステルポリオールの調製において共反応物として使用してもよいヒドロキシカルボン酸の例としては、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。使用可能なラクトンとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ブチロラクトンおよび同族体が挙げられる。

30

【0032】

好ましいポリオールA2は、酸成分として、アジピン酸、フタル酸、およびイソフタル酸からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含み、ジオールとして、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、エチレングリコール、およびジエチレングリコールからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む。

【0033】

アジピン酸ならびにブタンジオール、ネオペンチルグリコール、およびヘキサンジオールからなる群から選択される少なくとも1つの化合物に基づくポリオールA2、またはフタル酸ならびにブタンジオール、ネオペンチルグリコール、およびヘキサンジオールからなる群から選択される少なくとも1つの化合物に基づくポリオールA2が特に好ましい。より好ましくは、本発明によるポリオールA2は、上記の形成成分に加えて、最大5重量%のさらなる形成成分を含む。最も好ましくは、本発明によるポリオールA2は、上記の形成成分からなる。

40

【0034】

好ましいポリエステルアルコールは、分子量500～4000、より好ましくは800～2500の、アジピン酸と、ヘキサンジオール、ブタンジオールもしくはネオペンチルグリコール、または上記ジオールの混合物との反応生成物である。

50

## 【 0 0 3 5 】

環状エーテルの重合、またはアルキレンオキシドとスターター分子との反応によって得られるポリエーテルポリオールも同様に好適である。例としては、平均分子量 5 0 0 ~ 1 3 0 0 0 のポリエチレングリコールおよび/またはポリプロピレングリコール、ならびに分子量 5 0 0 ~ 8 0 0 0、好ましくは 8 0 0 ~ 3 0 0 0 のポリテトラヒドロフランが挙げられる。ジオールあるいはラクトン修飾ジオールあるいはビスフェノール、例えばビスフェノール A と、ホスゲンまたは炭酸ジエステル、例えば炭酸ジフェニルまたは炭酸ジメチルとの反応によって得られるヒドロキシル基末端重縮合物も同様に好適である。例としては、平均分子量 5 0 0 ~ 8 0 0 0 のヘキサン - 1, 6 - ジオールの重合体炭酸塩、およびヘキサン - 1, 6 - ジオールと  $\epsilon$ -カプロラクトンとのモル比 1 : 0 . 1 の反応生成物の炭酸塩が挙げられる。ヘキサン - 1, 6 - ジオールに基づく分子量 8 0 0 ~ 3 0 0 0 の上記ポリカーボネートジオール、および/またはヘキサン - 1, 6 - ジオールと  $\epsilon$ -カプロラクトンとのモル比 1 : 0 . 3 3 の反応生成物の炭酸塩が好ましい。ヒドロキシル基末端ポリアミドアルコールおよびヒドロキシル基末端ポリアクリレートジオール、例えば Tegomer (登録商標) BD 1 0 0 0 (Tegom GmbH、Essen、ドイツより) も同様に使用可能である。

10

## 【 0 0 3 6 】

イオン性親水化合物 A 3

好ましいイオン性または潜在的なイオン性化合物 A 3 は、例えば、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、ならびにモノ - 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ならびにそれらの塩、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバル酸、N - ( 2 - アミノエチル ) -  $\alpha$  - 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 -  $\alpha$  - 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 アクリル酸との付加生成物 ( 欧州特許出願公開第 0 9 1 6 6 4 7 号、実施例 1 ) ならびにそれらのアルカリ金属および/またはアンモニウム塩; 例えばドイツ特許出願公開第 2 4 4 6 4 4 0 号 ( 5 ~ 9 頁、式 I ~ I I I ) に記載されている、ブタ - 2 - エン - 1, 4 - ジオールへの重亜硫酸ナトリウムの付加物、ポリエーテルスルホネート、2 - プテンジオールと NaHSO<sub>3</sub> とのプロポキシ化付加物、および親水性形成成分としての、カチオン性基に変換することができる単位、例えば N - メチルジエタノールアミンである。好ましいイオン性化合物または潜在的なイオン性化合物は、カルボキシル基もしくはカルボキシレート基および/またはスルホン酸基および/またはアンモニウム基を有する化合物である。特に好ましいイオン性化合物は、カルボキシル基および/またはスルホン酸基をイオン性基または潜在的なイオン性基として含む化合物、例えば N - ( 2 - アミノエチル ) -  $\alpha$  - アラニン、2 - ( 2 - アミノエチルアミノ ) エタンスルホン酸、または IPDI と アクリル酸との付加生成物 ( 欧州特許出願公開第 0 9 1 6 6 4 7 号、実施例 1 )、およびジメチロールプロピオン酸の塩である。

20

30

## 【 0 0 3 7 】

好ましい実施形態において、ポリウレタン成分 A は、少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基および少なくとも 1 つのイオン性親水化基または潜在的なイオン性親水化基を有する成分 A 3 を含む。最も好ましくは、ポリウレタン成分 A は、成分 A 3 のみを含み、成分 A 4 を含まない。

40

## 【 0 0 3 8 】

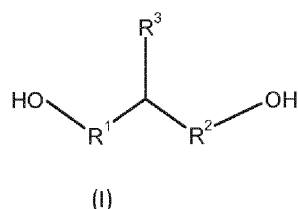
非イオン性親水化合物 A 4

好適な非イオン性親水化合物 A 4 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る。これらのポリエーテルは、エチレンオキシド由来の単位を 3 0 重量% ~ 1 0 0 重量% の割合で含む。有用な化合物としては、官能価が 1 ~ 3 の直鎖構造のポリエーテルに加えて、一般式 ( I ) の化合物も挙げられ

50

る。

【化 1】



【0039】

式 (I) において、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、酸素原子および/または窒素原子が間に入ってもよい、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の脂肪族、脂環式、または芳香族ラジカルであり、R<sup>3</sup> は、アルコキシ基末端ポリエチレンオキシドラジカルである。

【0040】

非イオン性親水化合物は、例えば、好適なスターター分子のアルコキシ化によってそれ自体周知の方法（例えば、Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie、第 4 版、第 19 巻、Verlag Chemie、Weinheim 31 ~ 38 頁に記載）で得られる、1 分子当たりのエチレンオキシド単位の統計的平均が 5 ~ 70、好ましくは 7 ~ 55 である 1 価ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールでもある。

【0041】

好適なスターター分子は、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、異性体のペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、n-デカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体のメチルシクロヘキサノールまたはヒドロキシメチルシクロヘキサン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンまたはテトラヒドロフルフリルアルコールなどの飽和モノアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル、アリルアルコール、1,1-ジメチルアリルアルコール、またはオレインアルコールなどの不飽和アルコール、フェノール、異性体のクレゾールまたはメトキシフェノールなどの芳香族アルコール、ベンジルアルコール、アニシルアルコール、またはシンナミルアルコールなどの芳香脂肪族アルコール、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブピルアミン、ジイソブピルアミン、ジブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、N-メチル-およびN-エチルシクロヘキシルアミン、またはジシクロヘキシルアミンなどの二級モノアミン、ならびにモルホリン、ピロリジン、ピペリジン、または1H-ピラゾールなどの複素環式二級アミンである。好ましいスターター分子は飽和モノアルコールである。ジエチレングリコールモノブチルエーテルをスターター分子として用いることが特に好ましい。

【0042】

アルコキシ化反応に好適な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、これらは、アルコキシ化反応においていかなる順序でも、あるいは混合物として使用することができる。

【0043】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、直鎖ポリエチレンオキシドポリエーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルのいずれかであり、ここで、アルキレンオキシド単位は、少なくとも30モル%程度、好ましくは少なくとも40モル%程度のエチレンオキシド単位からなる。好ましい非イオン性化合物は、少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位と60モル%以下のプロピレンオキシド単位とを有する単官能混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 4 】

好ましい実施形態において、ポリウレタン成分 A は、少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基および少なくとも 1 つの非イオン性親水化基を有する成分 A 4 を含む。最も好ましくは、ポリウレタン成分 A は、成分 A 4 のみを含み、成分 A 3 を含まない。

## 【 0 0 4 5 】

特に好ましい非イオン性親水化成分 A 4 は、少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物である。

## 【 0 0 4 6 】

ポリアミン A 5

成分 A 5 は、モル質量を増加させるために使用されるジアミンおよび/またはポリアミンの群から選択され、好ましくは、重付加反応の終わり頃に添加される。好ましくは、この反応は水性媒体中で行われる。より好ましくは、鎖延長はアセトン中で行われる。その場合、ジアミンおよび/またはポリアミンは、成分 ( a ) のイソシアネート基に対して、水よりも反応性が高くなければならない。例としては、エチレンジアミン、プロピレン - 1 , 3 - ジアミン、ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジアミン、イソホロンジアミン、フェニレン - 1 , 3 - および - 1 , 4 - ジアミン、ジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジアミン、J e f f a m i n e (登録商標)、Dシリーズの名で ( H u n t s m a n C o r p . , 欧州、ベルギーより) 入手可能なアミノ官能性ポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシド、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、およびヒドラジンが挙げられる。イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジアミンが好ましい。エチレンジアミンが特に好ましい。さらに、成分 A 5 としてポリヒドラジドを使用することも可能である。これらの例としては、アジピン酸ジヒドラジドおよびカルボヒドラジドが挙げられる。成分 A 5 は、それぞれの場合において、モノマーまたは 2 つ以上のモノマーの混合物からなっていてよい。

## 【 0 0 4 7 】

低分子量ポリオール A 6

好ましい実施形態において、本発明によるポリウレタン成分 A は、分子量 4 0 0 g / m o l 未満のポリオール A 6 (低分子量ポリオール) をさらに含む。

## 【 0 0 4 8 】

好適な低分子量ポリオール A 6 は、短鎖の脂肪族、芳香脂肪族または脂環式のジオールまたはトリオール、すなわち炭素数 2 ~ 2 0 のポリオールである。ジオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロパン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、ブタン - 1 , 4 - ジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 2 - ブチルプロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、位置異性体ジエチルオクタンジオール、1 , 3 - ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジメタノール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、シクロヘキサン - 1 , 2 - および - 1 , 4 - ジオール、水素化ビスフェノール A ( 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシシクロヘキシル ) プロパン ) 、 2 , 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピル 2 , 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピオネートが挙げられる。ブタン - 1 , 4 - ジオール、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジメタノール、およびヘキサン - 1 , 6 - ジオールが好ましい。好適なトリオールは、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、またはグリセリンであり、トリメチロールプロパンが好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

ハードセグメント含有量

ポリウレタン成分 A のハードセグメント含有量は、好ましくは 5 ~ 2 2 重量%、より好ましくは 7 ~ 2 2 重量%、さらに好ましくは 8 ~ 2 2 重量%、さらに好ましくは 9 ~ 2 2 重量%、さらに好ましくは 1 0 ~ 2 2 重量%、最も好ましくは 1 1 ~ 2 2 重量%である。

## 【 0 0 5 0 】

ハードセグメント含有量は、以下の式で計算される。

10

20

30

40

50

## 【0051】

$[ \text{mol} [ \text{OH基} ] \times 59 \text{ g/mol} + \text{mol} [ \text{NH基またはNH}_2\text{基} ] \times 58 \text{ g/mol} ] / \text{固体樹脂}$

一般的な形は、以下のとおりである。

## 【0052】

$( \text{モル量} [ \text{OH} ] \times \text{ウレタン基のモル質量} + \text{モル量} [ \text{NHR} ] \times \text{尿素基のモル質量} ) / \text{質量} ( \text{固体樹脂} ) \times 100$

ここで、R = Hである。

## 【0053】

本願において、ハードセグメント含有量は、同意語として「硬化基の密度」または「硬化基の濃度」ともいう。上記の定義から推測できるように、これは、ポリウレタン成分Aの総質量に対するウレタン基および尿素基の質量の比を常に意味する。

10

## 【0054】

ハードセグメント含有量に対する100%モジュラスの比

本発明によるポリウレタン分散体で製造されたコーティングにおけるハードセグメント含有量に対する100%モジュラスの比は、好ましくは17MPa/1重量%未満、より好ましくは15MPa/1重量%未満、最も好ましくは13MPa/1重量%未満である。

## 【0055】

100%モジュラスの決定は、好ましくは、標準的な気候条件下(20℃、空気湿度65%)でDIN53504、バージョン2009-10に従って行われる。

20

## 【0056】

特定の実施形態

イソシアネート成分A1中のPDIの割合が80モル%を超える場合、ポリウレタン成分Aのハードセグメント含有量は、好ましくは9~22重量%、より好ましくは11~22重量%である。ハードセグメント含有量に対する100%モジュラスの比は、上記のハードセグメントおよびPDIの割合を考慮すると、好ましくは14MPa/1重量%未満である。

## 【0057】

イソシアネート成分A1中のPDIの割合が95モル%を超える場合、ポリウレタン成分Aのハードセグメント含有量は、好ましくは9~22重量%、より好ましくは11~22重量%である。ハードセグメント含有量に対する100%モジュラスの比は、上記のハードセグメントおよびPDIの割合を考慮すると、好ましくは14MPa/1重量%未満である。

30

## 【0058】

イソシアネート成分A1中のPDIの割合が50~80モル%である場合、ハードセグメント含有量は、好ましくは少なくとも10重量%である。

## 【0059】

利点

実施例から明らかなように、PDIを使用すると、相応する量の他の脂肪族または脂環式ポリイソシアネートを使用した場合に比べて、ウレタン基および尿素基の密度が同等か、より高い場合には、はるかに柔らかいコーティングが得られる。ウレタン基および尿素基は、コーティングの高い耐性、例えば高い溶媒耐性をもたらすので、これらの含有量が高いことが望ましい。

40

## 【0060】

ポリウレタン分散体の製造

本発明によるポリウレタン分散体の製造は、均質相中で1段以上で、または多段変換の場合は部分的に分散相中で行うことができる。完全に、または部分的に重付加を行った後、分散、乳化、または溶解工程を行う。これに続いて、分散相中でさらに重付加または修飾を行ってもよい。

## 【0061】

50

本発明によるポリウレタン分散体の製造には、従来技術から知られているあらゆる方法、例えば乳化剤 - 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またはそれらの派生法を用いることができる。これらの方法の概要は、Methoden der organischen Chemie [有機化学の方法] (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebande zur 4. Auflage [Expansion and Supplementary Volumes for the 4th Edition], 第E20巻, H. BartlおよびJ. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, 1671 ~ 1682頁)に記載されている。溶融乳化法およびアセトン法が好ましい。アセトン法が特に好ましい。

10

**【0062】**

典型的には、ポリウレタンポリマーの調製のための、一級または二級アミノ基を全く有しない構成成分A2 ~ A4およびA6、ならびにイソシアネート成分A1は、最初に全部または一部が反応器中に投入され、イソシアネート基に対して不活性な水混和性溶媒で希釈されていてもよいが、好ましくは溶媒なしで、好ましくは50 ~ 120 の範囲のより高い温度に加熱される。

**【0063】**

好適な溶媒は、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、これらは、調製の開始時に添加することができるだけでなく、後の段階で数回に分けて添加されてもよい。アセトンおよびブタノンが好ましい。反応は、高圧、例えば加えられていてもよい溶媒、例えばアセトンの標準圧力での沸点よりも高い圧力のために、標準圧力下で行うことができる。

20

**【0064】**

さらに、イソシアネート付加反応を加速することが知られている触媒、例えばトリエチルアミン、1,4 - ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、錫ジオクトエート、またはジブチル錫ジラウレート、初期投入時に含めるか、または後の段階で計量供給することが可能である。ジブチル錫ジラウレートが好ましい。

**【0065】**

続いて、一級または二級アミノ基を有しない、反応開始時にまだ添加されていなかった構成成分を全て計量供給する。ポリウレタンプレポリマーの調製において、イソシアネート基とイソシアネート反応性基とのモル比は、0.90 : 3、好ましくは0.95 : 2、より好ましくは1.05 : 1.5である。変換のレベルは、典型的には、反応混合物のNC O含有量を追跡することによってモニターされる。このために、採取した試料のスペクトル測定、例えば赤外もしくは近赤外スペクトル、屈折率の測定、または化学分析、例えば滴定のいずれかを行うことができる。遊離イソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマーは、純粋な形態または溶液中に得られる。

30

**【0066】**

ポリウレタンプレポリマーの調製中または調製後、出発分子においてまだ行われていない場合、アニオン性分散基および/またはカチオン性分散基の塩が部分的または完全に形成される。アニオン性基の場合、塩基、例えばアンモニア、炭酸アンモニウムまたは炭酸水素塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化カリウムまたは炭酸ナトリウムがこの目的に用いられ、好ましくはトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、またはジイソプロピルエチルアミンが用いられる。塩基のモル量は、イオン性基のモル量の50 ~ 100%、好ましくは60 ~ 90%である。カチオン性基の場合、硫酸ジメチルまたはコハク酸が用いられる。エーテル基を有する非イオン性親水化合物A4のみを用いる場合、中和工程は不要である。また、分散水が中和剤をすでに含んでいることから、分散と同時に中和を行うこともできる。

40

50

## 【0067】

残ったイソシアネート基は全て、ポリアミンA5との反応により変換される。この鎖延長は、分散の前に溶媒中で、または分散の後に水中で行うことができる。アミノ成分がA4中に存在する場合、鎖延長は、好ましくは分散よりも先に行われる。

## 【0068】

ポリアミンA5は、有機溶媒および/または水で希釈された反応混合物に添加することができる。70%~95重量%の溶媒および/または水を用いることが好ましい。2つ以上のアミノ成分が存在する場合、反応は、いずれかの所望の順序で連続的に、または混合物の添加によって同時に行うことができる。

## 【0069】

ポリウレタン分散体Aの製造のために、高剪断下にあってもよい、例えば激しく攪拌されていてもよいポリウレタンプレポリマーは、分散水に導入されるか、逆に、分散水が攪拌下でプレポリマー中に添加される。続いて、反応が均質相中で行われていない場合、存在する全てのイソシアネート基と成分A5との反応によってモル質量を増加させることは不可能である。使用されるポリアミンA5の量は、まだ存在する未変換のイソシアネート基によって決まる。好ましくは、イソシアネート基のモル量の50~100%、より好ましくは75~95%がポリアミンA5と反応する。

## 【0070】

得られたポリウレタン-ポリウレアポリマーは、イソシアネート含有量が0~2重量%、好ましくは0~0.5重量%である。

## 【0071】

有機溶媒を留去してもよい。この分散体の固形分は、20~70重量%、好ましくは30~65重量%である。これらの分散体の不揮発性画分は、ツェレウィチノフ活性水素原子を含む化学基の含有量が、0~0.53mmol/g、好ましくは0~0.4mmol/g、より好ましくは0~0.25mmol/gである。

## 【0072】

本発明によるポリウレタン分散体は、可撓性基材および繊維のコーティングに特に好適である。可撓性基材は、好ましくは布地、皮革、または可撓性プラスチック表面である。繊維は、好ましくはガラス繊維、ポリマー繊維、および炭素繊維からなる群から選択される。

## 【0073】

「繊維」という用語は、当業者には周知である。本願においては、「繊維」は、さらに加工されて布地製品になっているものではない繊維をいう。「布地」および「布地製品」は、本願において織編物および不織布をいう。

## 【0074】

また、本発明によるポリウレタン分散体は、合成皮革の製造に好適である。

## 【0075】

## コーティング組成物

上記基材のコーティングのために本発明によるポリウレタン分散体の使用性を向上させる目的で、上記ポリウレタン分散体には、好ましくは、コーティング組成物または集束剤としてさらなる助剤が配合される。

## 【0076】

したがって、本発明は、さらなる実施形態において、上記のように定義されたポリウレタン分散体を含むコーティング組成物に関する。

## 【0077】

本発明によるポリウレタン分散体に関して本願においてさらに与えられた全ての定義は、本発明によるコーティング組成物にも適用される。

## 【0078】

好ましくは、コーティング組成物は、グリップ助剤、顔料、染料、酸化防止剤、疎水化剤、硬化剤、充填剤、難燃剤、レベリング剤、界面活性化化合物、安定剤、殺生物剤、および増粘剤からなる群から選択される少なくとも1つの添加剤をさらに含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 9 】

好ましい酸化防止剤はフェノール系酸化防止剤である。

## 【 0 0 8 0 】

本発明のさらなる好ましい実施形態において、本発明によるコーティング組成物は、好適な架橋剤 B を含む。特に好適な架橋剤は、少なくとも 2 つの N C O 官能基、好ましくは 3 つ以上の N C O 官能基を有する脂肪族および/もしくは芳香族ポリイソシアネートならびに/またはブロック芳香族ポリイソシアネートである。ブロックポリイソシアネートまたは非ブロックポリイソシアネートは、無溶媒形態または溶液として使用することができる。ポリイソシアネートのための有用なブロッキング剤としては、ケトオキシム、例えばメチルエチルケトオキシム、ジイソブチルケトオキシム、加えて C H - 酸性化合物、例えばマロン酸エステル、アセト酢酸エステル、またはフェノール、例えばフェノール、ノニルフェノール、および他のブロッキング剤、例えばカプロラクタムが挙げられる。記載されたタイプのポリイソシアネートとしては、ヘキサンジイソシアネートおよび/もしくはイソホロンジイソシアネートなどの、脂肪族または脂環式ジイソシアネートから形成された、ビウレット化され、ウレトジオンを含んでいてもよいポリイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレン 2 , 4 - / 2 , 6 - ジイソシアネートから形成されたシアヌレート、または場合によってはこれらのポリイソシアネートもしくは共重合ポリイソシアネートの混合物が挙げられる。同様に好適なものは、混合物形態のトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、または他のポリオールと、ジアルコール、例えばジエチレングリコール、ブタン - 1 , 4 - ジオール、ジプロピレングリコール、および他のジオールと、モル過剰のトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、またはそれらの異性体混合物との反応生成物や、ジアルコール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールとモル過剰量のトリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとの反応生成物であって、均質形態または混合物の形態をとっているものである。

10

20

## 【 0 0 8 1 】

遊離型またはブロック型の N C O 基を有するポリイソシアネートの N C O 含有量は、好ましくは 5 ~ 3 5 重量%、さらに好ましくは 1 0 ~ 2 0 重量%である。好ましいブロッキング剤は、ブタノンオキシム、アルキルアセトアセテート、および/またはアルキルマロネートである。

30

## 【 0 0 8 2 】

架橋剤 B の量は、ポリウレタン A の量に基づいて、好ましくは 2 ~ 1 0 重量%、より好ましくは 3 ~ 5 重量%である。

## 【 0 0 8 3 】

さらなる実施形態において、本発明は、本願においてさらに定義する布地用の可撓性基材のコーティングのための、本発明によるポリウレタン分散体または本発明によるコーティング組成物の使用に関する。

## 【 0 0 8 4 】

さらに別の実施形態において、本発明は、本発明によるポリウレタン分散体を用いて製造される合成皮革に関する。

40

## 【 0 0 8 5 】

さらに別の実施形態において、本発明は、本発明によるポリウレタン分散体または本発明によるコーティング組成物でコーティングされた繊維または布地に関する。

## 【 0 0 8 6 】

以下の実施例は、本発明を説明する役割を果たす。これらの実施例は、特許請求の範囲の保護範囲を制限することを意図するものではない。

## 【 0 0 8 7 】

[ 実施例 ]

使用した原料

50

Desmophen (登録商標) PE170HN: アジピン酸、ヘキサンジオール、およびネオペンチルグリコールから形成されたポリエステル、OHN66、 $M_n = 1700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Covestro Deutschland AG、Leverkusen、ドイツ)。

【0088】

ポリエーテルLB25: エチレンオキシド含有量84%、OHN25、 $M_n = 2250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ の、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づく単官能ポリエーテル (Covestro Deutschland AG、Leverkusen、ドイツ)。

【0089】

Desmodur (登録商標) I: IPDI、イソホロンジイソシアネート (Covestro Deutschland AG、Leverkusen、ドイツ)。

10

【0090】

Desmodur (登録商標) H: HDI、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート (Covestro Deutschland AG、Leverkusen、ドイツ)。

【0091】

PDI: ペンタメチレンジイソシアネート (Covestro Deutschland AG、Leverkusen、ドイツ)。

【0092】

EDA: エチレンジアミン (Aldrich、ドイツ)。

【0093】

20

IPDA: イソホロンジアミン (Aldrich、ドイツ)

AAS: ジアミノスルホネート、水中45%、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  (Covestro Deutschland AG、Leverkusen、ドイツ)。

【0094】

BDO: ブタン-1,4-ジオール (Aldrich、ドイツ)

PDO: プロパン-1,3-ジオール (Aldrich、ドイツ)

使用した方法

PU分散体の機械特性を以下のようにして製造される自由膜上で測定する。

【0095】

30

正確に間隔を設定することができる2つの研磨されたロールからなるフィルムアプリケーションにおいて、後方ロールの前に剥離紙を挿入する。隙間ゲージを使用して、剥離紙と前方ロールとの間の距離を設定する。この距離は、得られるコーティングの(湿潤)膜厚に相当し、それぞれの被膜の所望の用途に応じて調整することができる。被膜を何枚か連続的に重ねてコーティングすることもできる。

【0096】

個々の被膜を塗布するために、アニオン性アクリルポリマーの添加によって粘度を $4500 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ に調整した後の生成物を剥離紙と前方ロールとの間の隙間に注ぎ、剥離紙を垂直に下方に引き離すと、該当の膜が剥離紙上に形成される。複数の被膜を塗布する場合は、それぞれの被膜を乾燥させ、再び剥離紙を挿入する。

40

【0097】

固形分はDIN EN ISO 3251に従って測定した。

【0098】

別途明記しない限り、NCO含量は、DIN-EN ISO 11909に従って容量分析手段により測定した。

【0099】

これらの膜試料の機械特性の測定は、標準的な気候条件下(20℃、空気湿度65%)で24時間保管した後でDIN 53504、バージョン2009-10に従って行う。膜の機械特性は、150℃で30分間乾燥した後で測定する。

【0100】

50

粒径の中央値は、光相関分光法 (Malvern Instruments、型式: Zetasizer 1000) により測定した。

【0101】

PU分散体の製造

[実施例1] (反例)

ポリエステルポリオールPE170HN 425.0gをHDI 75.2gと70 で混合し、次いで理論的NCO値(NCO理論値=3.32%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン889.2gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 28.3g、EDA 4.3g、および水109.4gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を651.0gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.9、粒径の中央値149nmの固形分41.7%の水分散液が得られる。

10

【0102】

[実施例2] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 340.0gをPDI 55.2gと70 で混合し、次いで理論的NCO値(NCO理論値=3.31%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン702.5gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 22.6g、EDA 3.5g、および水87.5gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を513.2gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.6、粒径の中央値180nmの固形分39.6%の水分散液が得られる。

20

【0103】

[実施例3] (反例)

ポリエステルポリオールPE170HN 346.0gおよびBDO4.4gをHDI 75.8gと一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=3.91%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン757.6gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 33.3g、EDA 3.6g、および水118.1gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を530.7gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.9、粒径の中央値275nmの固形分40.6%の水分散液が得られる。

30

【0104】

[実施例4] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 346.0gおよびBDO4.4gをPDI 69.5gと一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=3.97%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン746.5gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 33.3g、EDA 3.6g、および水118.1gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を660.0gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.7、粒径の中央値240nmの固形分34.7%の水分散液が得られる。

40

【0105】

[実施例5] (反例)

ポリエステルポリオールPE170HN 312.8gおよびBDO 13.7gをHDI 100.8gと一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=5.20%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン759.6gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 52.8g、EDA 3.6g、および水171.5gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を481.4gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.9、粒径の中央値460nmの固形分40.8%の水

50

分散液が得られる。

【0106】

[実施例6] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 225.3gおよびBDO 18.2gをPDI 92.5gと一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=6.63%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン597.3gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 52.8g、EDA 3.6g、および水171.5gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を344.5gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.9、粒径の中央値245nmの固形分43.5%の水分散液が得られる。

10

【0107】

[実施例7] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 425.0gをPDI 77.1gと混合し、次いで理論的NCO値(NCO=4.18%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン892.6gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 43.3g、EDA 4.3g、および水150.6gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を614.3gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH7.2、粒径の中央値210nmの固形分39.8%の水分散液が得られる。

20

【0108】

[実施例8] (反例)

ポリエステルポリオールPE170HN 425.0gをHDI 67.2gと混合し、次いで理論的NCO値(NCO=2.56%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン875.0gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 13.7g、EDA 4.3g、および水69.4gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を677.1gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH7.1、粒径の中央値370nmの固形分41.9%の水分散液が得られる。

【0109】

[実施例9] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 425.0gをPDI 61.6gと混合し、次いで理論的NCO値(NCO=2.59%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン865.2gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 13.7g、EDA 4.3g、および水69.4gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を668.8gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH7.2、粒径の中央値270nmの固形分39.8%の水分散液が得られる。

30

【0110】

[実施例10] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 346.0gおよびPDO 3.7gをPDI 69.9gと一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=3.97%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン745.9gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 33.3g、EDA 3.6g、および水118.1gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を520.9gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH7.0、粒径の中央値145nmの固形分37.4%の水分散液が得られる。

40

【0111】

[実施例11] (反例)

50



ポリエステルポリオールPE170HN 345.4gおよびPDO 4.6gをHDI 80.6gと一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=4.13%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン765.7gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 42.2g、EDA 2.9g、および水137.2gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を568.5gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH7.4、粒径の中央値265nmの固形分36.5%の水分散液が得られる。

【0112】

[実施例12] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 457.3gおよびBDO6.0gをHDI 50.4gとPDI 46.5gとの混合物と一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=3.97%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン995.9gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 52.8g、EDA 3.6g、および水171.5gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を730.8gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH7.4、粒径の中央値195nmの固形分37.1%の水分散液が得られる。

【0113】

[実施例13] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 285.3gおよびBDO 12.1gをHDI 45.4gとPDI 41.8gとの混合物と一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=5.20%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン683.9gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。AAS 47.5g、EDA 3.2g、および水154.3gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を810.8gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.8、粒径の中央値295nmの固形分35.6%の水分散液が得られる。

【0114】

[実施例14] (本発明例)

ポリエステルポリオールPE170HN 374.3gおよびLB25 38.3gをHDI 43.0gとPDI 39.7gとの混合物と一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=4.80%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン880.6gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。IPDA 33.8g、EDA 2.6g、および水22.8gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を531.8gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH5.9、粒径の中央値185nmの固形分49.3%の水分散液が得られる。

【0115】

[実施例15] (反例)

ポリエステルポリオールPE170HN 374.3gおよびLB25 38.3gをIPDI 56.9gとHDI 43.0gとの混合物と一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=4.64%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン911.0gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。IPDA 33.8g、EDA 2.6g、および水22.8gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を527.0gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH6.1、粒径の中央値200nmの固形分49.3%の水分散液が得られる。

【0116】

[実施例16] (本発明例)

10

20

30

40

50

ポリエステルポリオールPE170HN 312gおよびLB25 32.0gをPDI 33.0gとIPDI 47.4gとの混合物と一緒に混合し、次いで理論的NCO値(NCO=4.67%)が得られるまで100 でプレポリマーに変換する。その後、アセトン754.4gを80 で加え、混合物を40 に冷却し、プレポリマーを溶解する。IPDA 28.2g、EDA 2.2g、および水19.0gからなる鎖延長水溶液を加え、次いで混合物を15分間攪拌する。生成物を454.7gの水に分散させ、次いでアセトンを120mbarで40 で留去する。これにより、pH5.6、粒径の中央値220nmの固形分49.3%の水分散液が得られる。

【0117】

本発明の実施例2、4、6および10は、技術的効果がプレポリマーの理論的NCO値、したがって相対的イソシアネート含有量とは無関係であることを示している。さらに、実施例は、モル質量が400g/mol未満のポリオール中の炭素数は何ら影響を与えないことを示している。

10

【0118】

本発明の実施例7および9は、様々なNCO/OH比で技術的効果が生じることを示している。

【0119】

本発明の実施例12および13は、2つ以上のポリイソシアネートの混合物の場合でも、少なくとも1つのイソシアネートがペンタメチレンジイソシアネートであれば技術的効果が生じることを示している。

20

【0120】

本発明の実施例14および16は、非イオン性ポリウレタン分散体の場合にも技術的効果が見出せることを示している。

【0121】

図1は、本発明によるポリウレタン分散体の技術的効果を図示するものである。本発明による生成物は、ハードセグメントとの関連で低い100%モジュラスを有し、したがって低い硬度を有することが明らかである。この効果は、PDIのみを含む生成物において特に顕著である。これらの生成物の100%モジュラスは、多くの場合1.5未満であり、ハードセグメント含有量が非常に高く17%である場合でも1.7である。

30

40

50

【表 1】

実施例	ポリイソシアネート	ハード セグメント /[重量%]	100% モジュラス /[MPa]	硬度指数/ [MPa/1重量%]
1*	HDI	8.81	1.94	0.2202
2	PDI	8.98	1.00	0.1114
3*	HDI	10.33	2.10	0.2033
4	PDI	10.54	1.23	0.1167
5*	HDI	13.43	3.21	0.2390
6	PDI	16.78	1.71	0.1019
7	PDI	9.46	1.24	0.1310
8*	HDI	8.28	2.09	0.2524
9	PDI	8.37	1.37	0.1636
10	PDI	10.20	1.40	0.1373
11*	HDI	10.79	1.86	0.1723
12	HDI/PDI (50/50 モル%)	10.39	1.44	0.1386
13	HDI/PDI (50/50 モル%)	13.42	1.75	0.1304
14	HDI/PDI (50/50 モル%)	10.36	1.15	0.1110
15*	HDI/IPDI (50/50 モル%)	10.05	2.10	0.2090
16	IPDI/PDI (50/50モル%)	10.11	1.7	0.1681

10

20

30

40

50

【図面】  
【図 1】

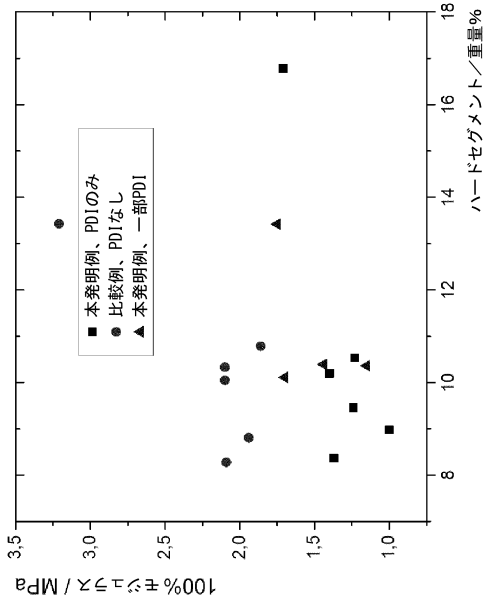


Figure 1

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

D 0 6 M 15/564 (2006.01)  
 D 0 6 N 3/14 (2006.01)  
 C 0 9 D 175/02 (2006.01)

## F I

D 0 6 M 15/564  
 D 0 6 N 3/14 1 0 1  
 C 0 9 D 175/02

## (33)優先権主張国・地域又は機関

欧州特許庁(EP)

弁理士 重森 一輝

(74)代理人 100137213

弁理士 安藤 健司

(74)代理人 100143823

弁理士 市川 英彦

(74)代理人 100151448

弁理士 青木 孝博

(74)代理人 100183519

弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483

弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100203035

弁理士 五味淵 琢也

(74)代理人 100185959

弁理士 今藤 敏和

(74)代理人 100160749

弁理士 飯野 陽一

(74)代理人 100160255

弁理士 市川 祐輔

(74)代理人 100202267

弁理士 森山 正浩

(74)代理人 100146318

弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812

弁理士 城山 康文

(72)発明者 グレイプロウィッツ, ハンス・ゲオルク

ドイツ国、5 0 7 3 3・ケルン、アイゼナッハシュトラッセ・3 9

(72)発明者 フェラー, トーマス

ドイツ国、4 2 6 5 9・ゾーリンゲン、タレスヴェーク・3 0

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開2 0 1 5 - 1 0 1 6 2 5 ( J P , A )

特開2 0 1 2 - 0 7 7 2 5 5 ( J P , A )

国際公開第2 0 0 8 / 0 3 5 5 8 5 ( W O , A 1 )

特開2 0 0 5 - 1 5 4 7 2 1 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0

C 0 8 G 1 8 / 7 3

C 0 8 G 1 8 / 6 5

C 0 8 G 1 8 / 0 8

C 0 9 D 1 7 5 / 0 4

C 0 9 D 1 7 5 / 0 2

D 0 6 M 1 5 / 5 6 4

D 0 6 N 3 / 1 4