

国外最新功能性及改性聚氨酯及其
衍生物制造技术专利集

下 册

国外最新功能性及改性聚氨酯及其衍生物 制造技术专利集下册目录

36、阻燃聚氨酯	1
37、用在纺织品及人造革上涂覆的聚氨酯尿素的制造	6
38、从聚氨酯乳液制仿羊皮布料	18
39、幅射—交联热塑性聚氨酯	27
40、稳定的非水溶性聚氨酯微粒分散体	40
41、热塑性聚氨酯刚性泡沫材料	52
42、能抑制水含量贮存稳定的可制胶粘剂、密封剂与涂料的聚氨酯复配物	57
43、用来制塑性透镜的聚氨酯复配物	62
44、优质耐久性聚氨酯涂料复配物	72
45、芳基聚脲—聚氨酯合金聚合物制的隔膜片	91
46、废橡胶与聚氨酯相混制的模塑制件	98
47、耐火聚氨酯模塑材料	101
48、导电的水性树脂复配物	108
49、阻燃热塑性聚氨酯复配物	113
50、低溶剂的维增纤强聚氨酯模塑复配物	126
51、热塑性聚氨酯复配物	138
52、聚氨酯软泡沫制件的生产	144
53、以聚氨酯—尿素为基料的热固性涂复复配料	150
54、制备熟化的聚氨酯胶粘剂复配物	158
55、1、4、2-异氰酸酯制聚氨酯	164
56、从脂肪族聚异氰酸酯、聚醇的混合物制聚氨酯	171
57、开口箱式疏水聚氨酯发泡体的制备	179
58、防尘抗静电可掺湿性聚氨酯涂复物的制造	183
59、聚氨酯阻燃剂	188
60、三元醇的卤代磷酸酯用作聚氨酯泡沫的阻燃剂	192
61、阻燃聚氨酯	197
62、阻燃聚氨酯泡沫的制造	204
63、阻燃聚氨酯泡沫	208
64、阻燃聚氨基甲酸乙酯	214
65、阻燃聚氨酯泡沫	222
66、硬质阻燃聚氨酯泡沫的制造	230
67、电线用阻燃聚氨酯弹性片材	235
68、聚氨酯甲酸酯做防火多孔合成革	240
69、含聚酯纤维的聚氨酯片材	246
70、以聚氨酯—尿素涂覆的底布	255

⑤ 公開特許公報 (A)

昭64-74262

⑥ Int. Cl.⁴
C 08 L 75/04識別記号
NGJ庁内整理番号
7602-4J

④ 公開 昭和64年(1989)3月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

③ 発明の名称 ポリウレタン組成物

⑦ 特 願 昭62-230076

⑧ 出 願 昭62(1987)9月14日

⑨ 発 明 者 小 森 慎 次 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑩ 発 明 者 山 下 節 生 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑪ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑫ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

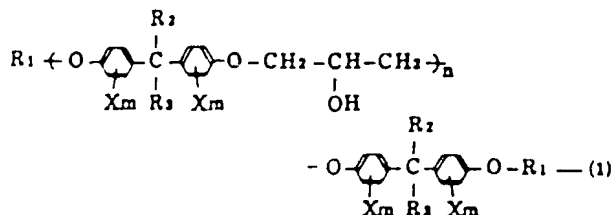
明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 熱可塑性ポリウレタンに水酸基を有する一般式(1)で示す化合物をポリウレタンに対して5～20重量部配合したことを特徴とするポリウレタン組成物。



(ただし、 R_1 は H、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$ から選ばれた基、 R_2 、 R_3 は H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ から選ばれた基、X は炭素原子または塩素原子、m は 2～4、n は 5～20 の整数。)

(2) 熱可塑性ポリウレタンが固有粘度 $[\eta] = 0.6$

～1.2 の範囲である特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン組成物。

(3) ポリウレタン組成物が熔融成形されたものである特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリウレタン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熔融成形ができる難燃性ポリウレタンに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、ポリウレタンの難燃化には多くの提案がなされているが、その大部分はポリウレタンフォームに関するものである。ポリウレタンの難燃化法としてはポリウレタン製造の原料に含ハロゲン化合物、含窒素化合物、含リン化合物を用いて重合することが、例えば、特公昭46-2275号公報、特公昭56-15414号公報、特開昭61-278523号公報などに提案されている。また、ポリウレタンに添加剤を配合するものとしては、例えば、アルミナ水和物とメラミン樹脂、ブチル

化メラミン樹脂またはメラミン-アクリル樹脂あるいはそれらにホウ酸を併用した組成物を配合（特公昭58-4729号公報）、ハロゲン化ビニル樹脂または塩素化パラフィンと三酸化アンチモンあるいはそれらに他の無機化合物を配合（特公昭37-11548号公報、同39-3997号公報、同47-21591号公報、同57-18537号公報、同56-22890号公報など）、有機リン酸化合物あるいは有機リン酸化合物と含ハロゲン化合物を配合（特公昭57-61762号公報、同58-35625号公報など）、ポリリン酸アンモニウムを配合（特開昭61-98722号公報）など多くの提案がなされている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のポリウレタンの難燃化法はポリウレタンフォームあるいはリャクション インジュクション法（RIM）でポリウレタン成形物を作るうえでは有効である。しかし、熱可塑性ポリウレタンの製造において、難燃化原料を用いて重合して得たポリウレタンはタックが大きく良好な加工ができ

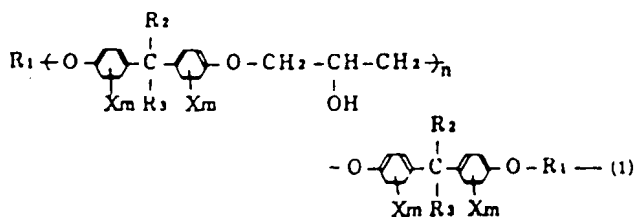
ないとか、耐熱性が悪く良好なポリウレタン成形物ができないとか、優式凝固性が悪くて良好な多孔質構造体が形成しないとか、熔融流動性が悪くて良好な熔融成形品が得られないとかといった加工性に問題がある。そして、これらの問題点はいまだ解決はされていない。また、ポリウレタンに難燃化添加剤を配合したもので、ポリウレタン繊維を優式凝固させると添加剤が溶出して効果がないとか、ポリウレタンの熔融成形すると添加剤の分解揮発量が多く、良好な成形品が得られないとか、製品物性、例えば圧縮強さ、引張り強さ、曲げ強さ、摩耗強さ、耐屈曲疲労性などの機械的強さが低下するとか、耐黄変性が悪くなるなどの好ましくない影響をもたらす。更に、ポリウレタン繊維、ポリウレタンを主原料として作つた人工皮革の如く耐久性を要求されるものでは添加剤の移行、耐加水分解性および耐光性に及ぼす影響を十分に抑制することが難しい。

本発明は熱可塑性ポリウレタンに添加して難燃性を付与し、熔融成形性を有したポリウレタンを

提供することにある。更に、熱可塑性ポリウレタンの有している諸性能の変化が小さく、添加剤の移行の小さいポリウレタン組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

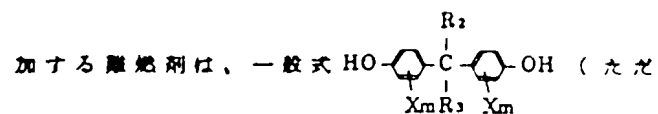
本発明は熱可塑性ポリウレタンに水酸基を有する一般式(1)で示す化合物をポリウレタンに対して5～20重量％配合したことを特徴とするポリウレタン組成物。



（ただし、 R_1 は H 、 $-CH_2CH(OH)-CH_3$ 、

$\begin{array}{c} O \\ | \\ -CH_2-CH-CH_2 \end{array}$ から選ばれた基、 R_2 、 R_3 は H 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ から選ばれた基、 X は臭素原子または塩素原子、 m は2～4、 n は5～20の整数。）である。

すなわち、本発明の熱可塑性ポリウレタンに添



し、 R_2 、 R_3 は H 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ から選ばれた基、 X は臭素原子または塩素原子、 m は2～4）で表わされるハロゲン化ビスフェノール、例えば、ビス（4-ヒドロキシハロゲン化フェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシハロゲン化フェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシハロゲン化フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシハロゲン化フェニル）ブタンなどから選ばれた少なくとも1種類とエポキシド化合物、例えば、ジクロロヒドリンを反応させて得たハロゲン化エポキシ変性重合体である。この重合体は重合度5～20、好ましくは8～16である。この重合度は特にポリウレタンを熔融成形、例えばポリウレタンの熔融紡糸あるいは熔融成形を行う場合の温度160～220℃に通した添加剤の熔融温度、軟化温度に調節する。重合度が5未満では軟化点が低くポリウレタンの熔融成形性を損な

うこととなるあるいは溶解成形以外の成形を行つて得た製品、例えばポリウレタン溶液または分散液から成形された製品において、時間経過とともに添加剤が表面に移行することを防止することができない。一方、重合度が高くなると溶解あるいは軟化の温度が高くなつて良好なポリウレタンの成形性が得られないとか、ポリウレタン中への混合・分散性が悪くなるとか十分な効果が得られない。また添加量はポリウレタンに対して5~20重量%であり、5重量%未満では十分な効果が得られないし、20重量%を超えて多量に添加することはポリウレタンの特性、とりわけ機械的物性の損なわれた製品になつてしまう。なお、ポリウレタンへの添加法はポリウレタン製造時を除く任意の工程で添加することができる。

本発明で使用するポリウレタンとしては特に限定されないが、ポリウレタン繊維、ポリウレタンフィルムまたはシート、ポリウレタンを原料とする人工皮革などの場合には、平均分子量500~3000のポリマージオール、例えば、ポリエ

ン、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどから選ばれた少なくとも1種と活性水素原子を2個有する分子量300以下の化合物、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール-1,5、1,4-シクロヘキサジオール、キシリレングリコールなどのジオール、エチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミンなどのジアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジドなどのヒドラジンあるいはヒドラジドなどから選ばれた少なくとも1種とを溶液重合法、熔融重合法、塊状重合法などで重合して得たポリウレタンで、ポリウレタンは熱可塑性であつて、ポリウレタンをN,N'-ジメチルホルムアミドに溶解したポリウレタン溶液で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.6~1.2の範囲の重合度のポリウレタンとする。 $[\eta]=0.6$ 未満では良好な機械的物性の得られるポリウレタン製

タレンアジペートグリコール、ポリエチレンブピレンアジペートグリコール、ポリブタレンアジペートグリコール、ポリ-3-メチルペンタン-1,5-アジペートグリコール、ポリヘキサメチレンアジペートグリコールなどのポリエステルジオール、ポリカプロラクトングリコール、ポリバレロラクトングリコール、ポリメチルバレロラクトングリコールなどのポリラクトジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートグリコールなどのポリカーボネートジオール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルジオール、あるいはポリエステルエーテルジオールなどから選ばれた少なくとも1種のポリマージオールと有機ジイソシアネート、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、W,W'-ジイソシアネート-1,4-(又は1,2-)ジメチルシクロヘキサ

品が得られないとか、溶解成形時の粘度低下を慮した成形ができないなどの問題が生ずる。一 $[\eta]=1.2$ を超えた高粘度では流動特性が悪く好な成形品が得られない。

本発明のポリウレタン組成物は溶解成形で繊維、フィルム、成形品、金属面の被覆などの製品にすることができる。また、溶剤に溶解あるいは分散に分散させて乾式法または湿式法で繊維、シート、人工皮革、金属面の被覆などの製品にすることができる。

(実施例)

次に、本発明の実施態様を具体的な実施例で明する。なお、実施例中の部および重量比は重量比とするものである。

実施例中の評価法は次の方法で行つた。

(1) 燃焼試験

JIS K-7201「炭素指数法による高分子材料の燃焼試験方法」に準じて行つて求めた炭素指数(LOI)値で示した。ただし、試験試料は溶解製膜法で作つた厚さ約100 μ mのフィルム

実施例では溶融成形性に問題はなく、表面が平滑性のフィルムが得られ、十分な難燃性と十分な強度を有すると共に、添加剤の表面移行性が小さいものであつた。しかし、比較例の添加剤CおよびDを用いた場合には溶融成形時に液状物が出たり、未溶粒状物が混在したりしてフィルムの成形性が悪く、平滑性の良好なフィルムができない。更に、得られたフィルムは添加剤の表面移行性が大きいとか、強度が低下したとか好ましくないものとなつた。

〔発明の効果〕

本発明の難燃剤を添加した熱可塑性ポリウレタンは溶融成形性に優れ、かつ十分な難燃性と機械的性能を有した製品が得られる。更に、ポリウレタン溶液または分散液に配合して成形することで十分な難燃性と物性を有する良好な製品が得られる。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

⑪ 公開特許公報(A) 平1-193316

⑫ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成1年(1989)8月3日
 C 08 G 18/18 NFV 7602-4 J
 18/48 NDZ 7602-4 J
 // D 06 M 15/568 7438-4 L 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ポリウレタン尿素

⑮ 特 願 昭63-302357

⑯ 出 願 昭63(1988)12月1日

優先権主張 ⑰ 1987年12月8日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P3741538.7

⑳ 発 明 者 ヌゼフ・ベダイン ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ハーファークンブ
 6
 ㉑ 発 明 者 カルル・ハインツ・ビ ドイツ連邦共和国デー5024ブルハイム・マックス・リーバ
 ザリク ーマン・シュトラッセ 47
 ㉒ 発 明 者 バルター・シュレアー ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクゼン・ニコラ
 イ・ハルトマン・シュトラッセ 29
 ㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番地なし)
 ゲゼルシャフト
 ㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
 最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ポリウレタン尿素

2 特許請求の範囲

1. a) ポリエーテル約9〜100重量%を含む
 ポリヒドロキシ成分から調製し、その際に該ポリ
 エーテルが約30〜100重量%のエチレンオキ
 シド含有量を有する、親水性NCO予備重合体を
 b) 水及び有機溶媒の存在下でアルジミン-ま
 たはケチミン含有硬化剤混合物と反応させること
 により得られ、その際に該硬化剤が過剰またはブ
 ロッキングされた状態のいずれかで、成分(a)
 のNCO基と反応させるに必要とされるアミノ基
 の約30〜70%を占めるに十分な量で用い、残
 りのNCO基は水と反応させることからなる、ポ
 リウレタン尿素。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン尿素、その製造方法及び
 該ポリウレタン尿素を用いる基体、特に繊維布ま
 たは皮革のシート状物質の反応被覆方法に関する

ものである。

ポリウレタンを用いる基体の反応被覆はそれ自
 体公知であり、随時適当な溶媒に溶解されていて
 もよい出発生成物を好ましくはスプレー・ガンを
 用いて基体に塗布する。

従来、イソシアネート基及び選ばれたポリアミ
 ン例えば反応性の、芳香族または立体障害のある
 ポリアミンを含む予備重合体を強く混合する。
 生じる混合物を被覆される基体上に直接噴霧する
 か、または好ましくは一時的に基体に噴霧し、乾
 いて被覆される基体例えば皮革、紙、非織物また
 はウェブ状の繊維布を展層するかのいずれかであ
 る。更に被覆物を反応させるために被覆された物
 質を乾燥トンネルを通して移動する。次に実質的
 に反応した物質を一時的な基体から除去する。こ
 の従来の方法はドイツ国特許出願公開第1, 5 7
 0, 5 2 4号(米国特許第3, 4 7 5, 2 6 6号)、
 ドイツ国特許出願公告第2, 6 3 7, 1 1 5号(米
 国特許第4, 1 0 8, 8 4 2号)及びドイツ国特
 許出願公開第2, 8 2 6, 2 3 2号並びにそこに

引用される文献により変えられる。

本発明はエチレンオキシド約30～100重量%を含むポリエーテル約9～100重量%をベースとするポリヒドロキシ成分から調製された親水性NCO予備重合体、または ≥ 30 重量%の親水性予備重合体を含む該親水性NCO予備重合体及び疎水性NCO予備重合体を水及び有機溶媒の存在下でアルジミンまたはケタミン含有硬化剤と反応させ、その際に予備重合体のNCO基の約30～70%を硬化剤のアミノ基と反応させ、そして残りを水と反応させることにより得ることができるポリウレタン尿素に関するものである。

また本発明はこれらのポリウレタン尿素の製造方法及びこれらのポリウレタン尿素から製造される被覆された基体に関するものである。

ポリヒドロキシ成分は好ましくは約16～64重量%のポリエーテルを含む。ポリエーテルは好ましくは約40～80重量%のエチレンオキシドの親水性NCO予備重合体を含む。

予備重合体混合物は殊に約40～80重量%の

ージイソシアネート、シクロヘキサゲン-1, 3-及び-1, 4-ジイソシアネート並びにこれらの異性体の混合物、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ゲン(ドイツ国特許出願公告第1, 202, 785号、米国特許第3, 401, 190号)、2, 4-及び2, 6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート並びにこれらの異性体の混合物、ヘキサヒドロ-1, 3-及び/または-1, 4-フェニレンジイソシアネート、パーヒドロ-2, 4'-及び/または-4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 3-及び1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-及び2, 6-トルイレンジイソシアネート並びにこれらの異性体の混合物、ジフェニルメタン-2, 4'-及び/または-4, 4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、アニリン-ホルムアルデヒド縮合体のホスゲン化により得られ、そして例えば英国特許第874, 43

親水性NCO予備重合体を含む。

親水性NCO予備重合体またはNCO予備重合体混合物とケタミン含有硬化剤混合物との反応は好ましくは約40～60%の転化率まで続け、即ち、硬化剤は化学量論量以下で存在させ、そして存在する水をイソシアネート基が反応するまで更に交叉結合に用いる。

本発明により用いるNCO予備重合体の合成のために少なくとも1, 8の平均NCO官能性を有するポリイソシアネートを有するポリイソシアネートを使用し得る。適当なポリイソシアネートには例えばW. シーフケン(Sieffken)、ジュストゥス・リービグス・アナレーン・デル・ヘミー(Justus Liebig's Annalen der Chemie)、562, 75～136頁に記載されるタイプの脂肪族、芳香族及び複素環式ポリイソシアネートがある。その例にはエチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1, 3

0号及び同第848, 671号に記載されるタイプのポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、米国特許第3, 454, 606号によるm-及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、例えばドイツ国特許出願公告第1, 157, 601号(米国特許第3, 277, 138号)、ドイツ国特許第1, 092, 007号(米国特許第3, 152, 162号)に記載のタイプのカルボジイミド基を含むポリイソシアネート、米国特許第3, 492, 330号に記載のタイプのジイソシアネート、例えば英国特許第994, 890号、ベルギー国特許(BE-PS)第761, 626号及びオランダ国特許出願公開第7, 102, 524号に記載のタイプのアロファネート基を含むポリイソシアネート、米国特許第3, 001, 973号、ドイツ国特許第1, 022, 789号、同第1, 222, 067号及び同第1, 027, 394号並びにドイツ国特許出願公開第1, 929, 034号及び同第2, 004, 048号に記載のタイプのイソシアネート基を含む

ポリイソシアネート、ベルギー国特許第752、261号及び米国特許第3,394,164号に記載のタイプのウレタン基を含むポリイソシアネート、ドイツ国特許第1,230,778号によるアシル化された尿素基を含むポリイソシアネート、例えばドイツ国特許第1,101,394号(米国特許第3,124,605号及び同第3,201,372号)及び英国特許第889,050号に記載のタイプのビウレット基を含むポリイソシアネート、米国特許第3,654,106号に記載のタイプのテロマー化反応により生成されるポリイソシアネート、英国特許第965,474号及び同第1,072,956号、米国特許第3,567,763号並びにドイツ国特許第1,231,688号に記載のタイプのエステルを含むポリイソシアネート、ドイツ国特許第1,072,385号による上記イソシアネートとアセタールとの反応生成物並びに米国特許第3,455,883号による高分子脂肪酸を含むポリイソシアネートが含まれる。

000を有するポリヒドロキシ化合物例えば少なくとも2個、好ましくは2-8個、より好ましくは2-4個のヒドロキシ基を含むポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート及びポリエステルアミドである。

適当なヒドロキシ含有ポリエステルには多価、好ましくは二価及び随時三価のアルコールと多塩基性、好ましくは二塩基性カルボン酸との反応生成物が含まれる。遊離のポリカルボン酸を用いる代わりに、対応する無水ポリカルボン酸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またはそのポリエステルの製造に対する混合物を用いることもできる。ポリカルボン酸は脂肪族、環式脂肪族、芳香族及び/または複素環式であつてもよく、そして随時例えばハロゲン原子で置換され、そして/または不飽和であつてもよい。またラクトン例えば ϵ -カプロラクトンまたはヒドロキシカルボン酸例えば ω -ヒドロキシカプロン酸のポリエステルを使用し得る。

またイソシアネートの商業的製造において得られ、上記ポリイソシアネートの1種またはそれ以上の形態としてのイソシアネート基を含む残留物をを用いることもできる。

1-イソシアナト-3,5,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサノール、パーヒドロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、異性体性トルイレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリマー性トルイレンジイソシアネート、即ちトリメチロールプロパン1-モル及びトルイレンジイソシアネート3モルの反応生成物の並びにまたトルイレンジイソシアネート3モル及びヘキサメチレンジイソシアネート2モルの混合された三量体を用いることが好ましい。

NCO予備重合体の製造に供する上記のポリイソシアネートに遇する反応体は均質及び非均質ポリウレタンの製造に公知のタイプの、分子量約400-10,000、好ましくは約1,000-6,

かかるポリカルボン酸の例にはコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマール酸、二価及び三価脂肪族(例えばオレイン酸、随時一価脂肪族との混合物として)、テレフタル酸ジメチルエステル及びテレフタル酸-ビスグリコールエステルが含まれる。

適当な多価アルコールにはエチレングリコール、1,2-及び1,3-プロピレングリコール、1,3-,1,4-及び2,3-ブタレングリコール、ヘキサノール、6-ジオール、オクタノール、8-ジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール(1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサノール)、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、

1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、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、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコールが含まれる。

また本発明により使用し得る、少なくとも2個、好ましくは2~8個、より好ましくは2~3個のヒドロキシル基を含むポリエーテルは公知であり、そして例えばBF₃の存在下でエポキシド例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ステレンオキシドまたはエピクロヒドリン自身を重合させるか、またはこれらのエポキシドを同時混合物としてか、または順次反応性水素原子を含む開始成分例えば水、アルコール、アンモニアまたはアミン上に付加させることにより得られる。その例にはエチレングリコール、1, 3-もしくは1, 2-

デヒド、アミノ-カルボン酸またはアミノアルコールとの縮合生成物がある。共成分に依存して、生成物にはポリチオ混合エーテル、ポリチオエーテルエステルまたはポリチオエーテルエステルアミドがある。

適当なポリアセタールにはグリコール（例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4, 4'-ジオキシエトキシジフェニルジメチルメタン及びヘキサジオール）及びホルムアルデヒドから得られる化合物が含まれる。また本発明による使用に適するポリアセタールは環式アセタールの重合により製造し得る。

適当なヒドロキシル含有ポリカーボネートには公知であり、且つ例えばジオール（例えばプロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサ-1, 6-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコール）とホスゲンまたはジアリールカーボネート（例えばジフェニルカーボネート）との反応により得ることができものがある。

プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、アニリン、エタノールアミンまたはエチレンジアミンが含まれる。また例えばドイツ国特許出願公告第1, 176, 358号及び同第1, 064, 938号に記載されるタイプのシロポリエーテルを用いることもできる。多くの場合、主に第一はOH基を含むポリエーテル（ポリエーテル中に存在する全部のOH基をベースとして約90重量%まで）を用いることが好ましい。またOH基を含むポリブタジエンのようにポリエーテルの存在下でステレン及びアクリロニトリルの重合により生成されるタイプのビニル重合体により改質化されたポリエーテル（米国特許第3, 383, 351号、同第3, 304, 273号、同第3, 523, 093号及び同第3, 110, 695号並びにドイツ国特許第1, 152, 536号）も選んでいる。

ポリチオエーテルにはチオジグリコール自身または他のグリコール、ジカルボン酸、ホルムアル

デヒド、ポリエステルアミド及びポリアミドには主に多塩基性の、飽和及び不飽和カルボン酸またはその無水物並びに多価、飽和及び不飽和アミノアルコール、ジアミン及びポリアミンから得られ、その際にジ-及びポリアミンはアミノアルコール及び/またはポリヒドロキシ成分との混合物として用いる直鎖状縮合物が含まれる。

またウレタンまたは尿素基及び随時改質化されていてもよい天然ポリオール例えばヒマシ油、炭水化物またはでん粉を含むポリヒドロキシ化合物を使用し得る。またアルキレンオキシドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂または尿素-ホルムアルデヒド樹脂との付加生成物を本発明により使用し得る。

本発明による用途に適するこれらの化合物の代表例は例えばハイ・ポリマーズ (High Polymers)、第XVI巻、「ポリウレタン、化学及び技術」、サウンダーズ-フリッシュ、インターサイエンス出版 (Saunders-Frisch, Interscience Publishers)、ニューヨーク、ロンドン、第1

巻、1962、32-42頁及び44-54頁、及び第Ⅱ巻、1964、5-6及び198-199頁、並びにクンストstoff-Handbuch)、第Ⅴ巻、ビーヴェグ-ヘヒトレン、カール-ハンサー-ベルラグ(Vieweg-Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag)、ミュンヘン、1966、例えば45-71頁に記載される。

勿論、少なくとも2個のヒドロキシ基を含み、そして分子量約400-10,000を有する上記の化合物の混合物例えばポリエーテル及びポリエステルを混合物を用いることもできる。

しかしながらまた、本発明によれば細かく分散されるか、または溶解した状態の高分子量重付加物または重縮合物を含むポリヒドロキシ化合物を用いることもできる。これらの加え改質化されたポリヒドロキシ化合物は重付加反応(例えばポリイソシアネート及びアミノ官能性化合物間の反応)または重縮合反応(例えばホルムアルデヒド並びにフェノール及び/またはアミン間の反応)

重合体の製造に使用し得る。このタイプの好適なポリオールにはエタジオール、ブタン-1,4-ジオール及びトリメチロールプロパンがあるが、ブタン-1,3-及び-1,2-ジオール、ブタン-1,3-, -1,4-及び2,3-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ビスヒドロキシエチルハイドロキノン、グリセリン並びにN-メチルヒドロキシエチルアミンを用いることもできる。

疏水性予備重合体の製造に用いるポリエーテルは好ましくはエチレンオキシド均質重合体または共重合体である。適当な共重合体成分にはプロピレンオキシド(POX)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランまたはステレンオキシドが含まれる。重合は触媒例えば三フッ化ホウ素の存在下か、または反応性水素原子を含む上記の開始成分上への付加により行ない得る。

EOX-POXポリエーテル及びEOX-ネトラメチレンオキシドポリエーテルを用いることが殊に好ましい。親水性ポリエーテルは好ましくは

を上記のヒドロキシ含有化合物中にてその場で直接行う場合に得られる。これらの加え方法は例えばドイツ国特許出願公告第1,168,075号及び同第1,260,142号並びにドイツ国特許出願公開第2,324,134号、同第2,423,984号、同第2,512,385号、同第2,513,815号、同第2,550,796号、同第2,550,797号、同第2,550,833号及び同第2,550,862号に記載される。しかしながらまた、水性重合体分散体をポリヒドロキシ化合物と混合し、続いて水を混合物から除去することが本発明により可能である。

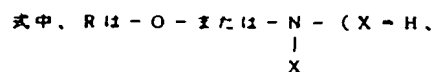
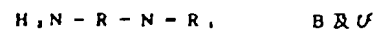
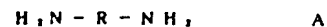
ポリイソシアネート重付加工程における出発成分として上記のタイプの改質化されたポリヒドロキシ化合物を用いる場合、かなり改善された機械的特性を有するポリウレタンプラスチックが多くの場合に生じる。

また鎖長延長剤として知られる400より低い分子量を有する低分子量ポリオールをNCO予備

分子量約500-5,000、好ましくは約1,000-2,500を有し、そして直鎖状もしくは分枝鎖状である。

NCO予備重合体は公知の方法で、比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物及び随時鎖長延長剤を過剰のポリイソシアネートと適当に反応させることにより製造する。反応は約1,2-6,0、好ましくは約1,6-3,0のNCO:OH当量比で行う。

ケチミン含有硬化剤混合物は好ましくは式



も含有し得る二価の脂肪族、環式脂肪族または芳香脂肪族C₆-C₁₀基であり、そして

R₁は炭素原子2-8個、好ましくは3-6個を含むケトンまたはアルデヒドからの酸

本発明によれば、四式国防炭ジアミンが好まし
く、そしてその例には次の化合物が含まれる：

The image displays a collection of chemical structures for various diamines and their corresponding polyamides. The structures are arranged in a grid-like fashion, showing the repeating units of the polymers.

- Top Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Second Row:** Shows three diamines. The first is a 2,6-pyridinedicarboxylic acid derivative with two amino groups (NH₂) at the 2 and 6 positions. The second is a 1,3,5-triazine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 1,3,5-triazine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions.
- Third Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Fourth Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Fifth Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Sixth Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Seventh Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Eighth Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Ninth Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.
- Tenth Row:** Shows three diamines. The first is a 1,4-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 4 positions. The second is a 1,3-phenylenediamine derivative with two amino groups (NH₂) at the 1 and 3 positions. The third is a 4,4'-diaminodiphenylmethane derivative, consisting of two benzene rings connected by a methylene group (-CH₂-), with amino groups (NH₂) at the 4 and 4' positions.

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$$

また本発明により用いる硬化剤混合物はビスケタミンまたはビスエーアルジミンを単離せずに調製し得る。例えば、ジアミンをケトン及び／またはアルデヒドと共に沸点に加熱し、そして放出される水を分別せずに置置下で沸騰させる。この方法でジアミン、部分的にブロッキングされたジアミン及びビスケタミンまたはビスエーアルジミンの混合物が得られるが、このものはその低い含水率のために本発明による方法には不適当である。更

に水を加えることにより成分の量比が本発明の範囲内にある適当な硬化剤混合物が与えられる。

本発明による用途に適するアルデヒド及びケトンには炭素原子2〜8個、好ましくは3〜6個を含むもの例えばアセチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロペンタノン及びシクロヘキサノンがある。

NCO予備重合体とケタミン含有硬化剤混合物との反応は有機溶媒の存在下で行う。反応混合物は好ましくは約50重量%より少ない、より好ましくは約40重量%より少ない溶媒を含む。溶媒は粘度を簡単にするために硬化剤混合物中でしばしば使用される。NCO予備重合体及び硬化剤混合物の両方に適する溶媒には炭化水素例えばトルエンまたはキシレン；エステル例えば酢酸エチルグリコール、酢酸エチル及び酢酸メトキシプロピル；並びにケトン例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキ

サノンが含まれる。また他の公知の溶媒例えばジメチルホルムアミドを使用し得る。

しかしながら、本発明によれば無毒性の、実質的に非極性の溶媒を用いることが好ましい。イソシアネート基を含む予備重合体と硬化剤との反応は一般に約10〜100℃、好ましくは約50〜80℃の温度で行う。

硬化剤または鎖長延長剤として用いるケタミン含有混合物または調製物は例えばドイツ国特許出願公開(米国特許第4,103,842号、ここに参考として併記する)から公知である。

本発明によればNCO予備重合体中のNCO基の約30〜70%、好ましくは約40〜60%をアルジミンまたはケタミン含有混合物のアミノ基と反応させる。残りのNCO基は水または存在すれば加えられた他の成分例えば少量のアルコール例えばメタノールもしくはエタノールと反応させる。本発明によるポリウレタン皮革の代表例には親水性NCO予備重合体が混合物の約70重量%を構成し、そして親水性NCO予備重合体が約

45重量%のポリエーテル中のEOX含有量を有するポリエーテル-NCO予備重合体である親水性及び疎水性NCO予備重合体の混合物を用いて調製されるものであり、そしてNCO予備重合体混合物と硬化剤混合物との反応は約50%の転化率まで続けられる。

補助剤及び添加剤例えば公知のレベルリング(leveling)剤、安定剤、触媒及び顔料を殊に被覆物質としてその使用に関して本発明によるポリウレタン皮革の製造に使用し得る。

また本発明は基体の被覆に対して上記のようなポリウレタン皮革の製造方法に関するものである。

本発明による方法は直接被覆及び逆被覆(一時的な担体として離型フィルム、離型ランナー、離型紙またはマトリックスを用いる)の両方による繊維布、皮革、発泡され、そして圧縮されたプラスチック、紙、木材、金属及び他のシート状物質上の被覆物の製造に使用し得る。本発明による方法は好ましくはシート状物質例えば繊維布または皮革を被覆する際に用いる。

水の存在下でアミノ基を含むケタミン混合物との反応により親水性NCO予備重合体または予備重合体混合物から製造される本発明によるポリウレタン皮革を用いる皮革例えばスカイパー(ski-ver)または繊維布基体上の被覆物は従来のものより多くの利点に特徴がある。

NCO基(硬化剤の化学量論量以下の使用からの残り)はCO₂を除去し、そして発泡させて水と反応させる。かくて、被覆物に殊に柔軟性、しなやかさ及びふくらみが与えられる。同時に、基体中の表面のむら、殊にスカイパーの高度に不規則な表面が滑らかになる。

他の驚くべき特徴は加水分解に対する被覆物の耐久性におけるかなりの改善にあるが、相中への水の浸透はポリエチレンオキシド(EOX)の状態で系中に導入される親水性により促進される。他の利点は系中の親水性予備重合体により生じる水蒸気に対する増大された透過性である。

次の実施例は本発明による方法を説明するものであり、限定するものでは決してない。特記せぬ

限り、量は重量部または重量%として理解されたい。

実 施 例

予備重合体の製造

予備重合体 I

(ドイツ国特許出願公開第3,011,711号による、予備重合体I)

アジピン酸並びに1:1:6のモル比におけるヘキサン-1,6-ジオール及びネオペンチルグリコールの混合物のポリエステル(OH値66、分子量1,700)6,000gを真空中にて80~90℃で脱水した。次にトルイレンジイソシアネート(80%2,4-異性体)1,290gを加え、そして混合物を90℃で30分間攪拌しながら反応させた。次に2,4-トルイレンジイソシアネート3モル及び1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート2モルの混合された三量体320g(全体としてのイソシアネート成分をベースとして5モル%)を加えた(ドイツ国特許出願公開第3,011,711号参照)。反応混合物を9

2-プロピレングリコールで出発させた直鎖状ポリエーテル(OH値56)1,000g及びプロピレンオキシド27.5重量%、エチレンオキシド72.5重量%をベースとし、そしてグリセリンで出発させた三官能性ポリエーテル(OH値36)1,000gを90℃で4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート666gと反応させた。反応時間45分間。NCO含有量:5.8%,NCO当量重量724g。

予備重合体 IV

脱水後、エチレンオキシド100重量%をベースとし、そしてジエチレングリコールで出発させた直鎖状ポリエーテル(OH値56)1,000g及び予備重合体IIIに対して記載された三官能性ポリエーテル(OH値36)1,000gを90℃でトルイレンジイソシアネート(80%2,4-異性体)464gと反応させ、そしてトルエン435gで固体含有量85%に希釈した。NCO含有量:5.33%,NCO当量重量788g。

0℃で30分間反応させ、60℃に冷却し、そして酢酸エチル1,900gで80%に希釈した。NCO含有量:3.45重量%;NCO:OH当量比2:1。NCO当量重量1,217g。

予備重合体 II

予備重合体Iに対する方法を用い、予備重合体Iに用いたポリエステル3,450g並びにエチレンオキシド50重量%及びプロピレンオキシド50重量%をベースとし、そして1,2-プロピレングリコールで出発させたポリエーテル(OH値56、分子量2,000)3,000gを脱水後にトルイレンジイソシアネート1,290g及び予備重合体Iに記載の混合された三量体320gと反応させた。得られたNCO予備重合体をトルエン2,015gで固体含有量80%に希釈した。NCO含有量:3.26%,NCO当量重量1,288g。

予備重合体 III

脱水後、エチレンオキシド50重量%、プロピレンオキシド50重量%をベースとし、そして1,

予備重合体 V

脱水後、ジヒドロキシテトラメチレングリコールポリエーテル(OH値56)1,000g及び予備重合体IIIに対して記載された三官能性ポリエーテル(OH値36)1,000gを90℃で4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート666gと反応させた。反応時間は45分間であった。NCO予備重合体をメチルエチルケトン665gで固体含有量80%に希釈した。NCO含有量:4.64%,NCO当量重量:905g。

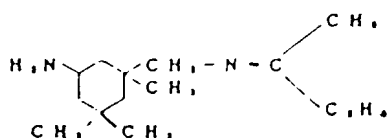
硬化剤混合物:

3,3,5-トリメチル-5-アミノエチルクロロヘキシルアミン(IPDA)170g、水13g及びメチルエチルケトン417gの混合物を還流下で2時間煮沸させた。冷却後、混合物は硬化剤としての用途に用いた。

用いたIPDA170g(1モル)の中で

A)12.9モル%は遊離IPDAとして混合物中に存在し、

B)41.6モル%は



として、そして

C) 45.5 モル%はIPDAのビス-メチルエチルケトンケタミンとして存在した。組成は重合物のガスクロマトグラフィー分析から計算した。

混合物は反応の全水及び過加的に用いた13gの量からなる水37.9g並びにトルイレンジイソシアネート及びプロピレングリコールで出発されたプロピレンオキシドポリエーテルから調製されたOH値56、分子量2,000の予備重合体120gを含んでいた。ケチミン基のアミノ基への加水分解開裂に理論的に必要とされる水の量は24.9gである。硬化剤混合物のNH₂当量重量は600gである。

變換例 1

2成分用PURガンスプレー装置を用いてスカイパーを逆転写法で被覆した。ガンスプレー装置

号(米国特許第4,310,493号)に詳述されるように、反応混合物の成分を混合室及び2成分用PUSプレーカの混合チューブ中で極めて急速に激しく混合した。生じた混合物を圧縮空気により出口ノズルを通して送り出した。成分の反応は直ちに、即ち混合工事中に始まった。

ガンから出る際に、混合物を圧縮空気により生じる空気うず（操作圧力3〜6 kg/cm²）により更に混合し、そしてスプレージェットの円錐形をフラットジェットに変えた。生成混合物のスプレー中に、ガンを台車を用いて150 cmの巾にわたって1分間当り約25〜35回前後に移動した。天然皮革の裏地の感じを持つシリコンゴムで被覆したマトリックスを1分間当り2〜10 mの速度でガンの下を通した。マトリックス上に噴霧された混合物は均一にフィルムを形成した。粘度は直ちに上昇し、そして噴霧後約30〜90秒間でペースト状になった。被覆するスカイパーまたは他の基体を置き、そして反応混合上または混合物中に圧縮した。次に全被覆物を60〜120℃に加

の主な部品は予備重合体用の加熱貯蔵容器、硬化剤調製物用の貯蔵容器、硬化剤調製物用の授与装置、予備重合体用の授与装置並びに成分の混合及び噴霧用のドイツ国特許出願公開第2,746,188号(米国特許第4,310,493号)に記載のタイプの2成分用PUSブレーガン、予備重合体用の加熱供給パイプ、硬化剤用の加熱供給パイプ、溶媒用パイプ及び圧縮空気ラインである。

予備重合体1150g及び予備重合体B350gを加熱貯蔵容器中に導入し、そして粘度を低下させるために50~80℃に加熱した。硬化剤調製物を硬化剤1当量当たり10重量%の顔料調製物(TiO₂60重量%、ポリアクリレート27重量%及びシクロヘキサノン13重量%)と一緒にその容器中に導入した。顔料調製物の添加により硬化剤混合物のNH₂当量は660gに増加した。

予備重合は混合物及びアミンの計算量の50%
に対応する硬化剤調製物199.5gを投与装置
の別々のパイプをパイプを通してガン中に導入し
た。ドイツ特許出願公開第2,746,188

熱した乾燥トンネルに通した。曝露約3~6分後、
被曝物をマトリックス及び臨時担体から粘着せず
に除去した。

ポリウレタン床裏層は一般に厚さ0.15~0.45mmであった。

被覆されたスカイパーは天然皮革と同様なグレイン (grain) を有し、そして短時間後に硬み直ね、例えば工業的な製靴機上で加工することができた。被覆物及びスカイパー間の接着は優れており、一方堅韌は心地よく乾燥し、柔軟で、そして充満していた。スカイパーの表面不脱剛性のカバーは優れていた。加水分解に対するPU被覆の耐久性は従来のものをはるかに越えていた。DIN 53, 333 による水蒸気に対する透過性は $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{時間}$ であった。被覆された皮革はフレキシメーター (Flexometer) 試験に耐えた；

1. 乾燥した場合（損傷なしに100,000
回以上曲げることができる）

2. 破損した場合（損傷なしに100,000