(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-503686
(P2004-503686A)
(43)公表日　平成16年2月5日(2004.2.5)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08L 101:00	C08L 101:00		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 57 頁）

(21)出願番号　特願2002-510565(P2002-510565)
(86)(22)出願日　平成13年6月13日(2001.6.13)
(85)翻訳文提出日　平成14年12月13日(2002.12.13)
(86)国際出願番号　PCT/EP2001/006719
(87)国際公開番号　WO2001/096433
(87)国際公開日　平成13年12月20日(2001.12.20)
(31)優先権主張番号　100 29 026.4
(32)優先日　平成12年6月13日(2000.6.13)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　101 15 255.8
(32)優先日　平成13年3月28日(2001.3.28)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(71)出願人　595123069
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　デー－６７０５６　ルートビヒシャフェン（番地なし）
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54)【発明の名称】表面を変性するためのウレタン基および／または尿素基を有するポリマーの使用

(57)【要約】
本発明はウレタン基および／または尿素基ならびにアンモニウム基を有する少なくとも１種のポリマーの親水化有効量を、少なくともその表面上に有する粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物に関する。アンモニウム基は、有利には第三アミノ基の四級化もしくは炭酸を用いた中和により得られる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ウレタン基および／または尿素基ならびにアンモニウム基を有する少なくとも１種のポリマーの親水化有効量を、少なくともその表面上に有する粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物。
【請求項２】
線状もしくは平面状のテキスタイル形成物の形の請求項１記載の形成物。
【請求項３】
テキスタイル形成物がプラスチック繊維から構成されている、請求項２記載の形成物。
【請求項４】
プラスチックシートまたはプラスチック成形体の形の請求項１記載の形成物。
【請求項５】
ポリマーが
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在している、請求項１から４までのいずれか１項記載の形成物。
【請求項６】
中和剤が炭酸である、請求項５記載の形成物。
【請求項７】
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
からこれらが組み込まれた形でなっており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しているポリマー。
【請求項８】
中和剤が炭酸である、請求項７記載のポリマー。
【請求項９】
固体の物質の表面特性を変性するための、
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しているポリマーの使用。
【請求項１０】
中和剤が炭酸である、請求項９記載の使用。
【請求項１１】
粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法において、これらの表面上に
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しているポリマーの有効量を施与することを特徴とする、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法。
【請求項１２】

粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法において、形成物を構成している材料を、
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しているポリマーの有効量で変性し、かつここから形成物を製造することを特徴とする、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法。
【請求項１３】
中和剤が炭酸である、請求項１１または１２記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、ウレタン基および／または尿素基ならびにアンモニウム基を有するポリマーの親水化有効量を少なくともその表面に有する、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物に関する。本発明はさらに少なくとも１種のポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物とから、これらを組み込んだ形で構成されるポリマー、ならびに粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法に関する。
【０００２】
合成材料、たとえば熱硬化性（ｄｕｒｏｐｌａｓｔｉｓｃｈ）もしくは熱可塑性プラスチックからなる物品は通常、疎水性の表面特性を有する。しかし疎水性の特性は、該物品を接着、被覆、印刷、染色もしくは塗装すべき場合にはむしろ望ましくない。というのも、多くのプラスチック、被覆材料または塗料は疎水性の表面上では不満足な付着を示すのみだからである。疎水性の特性は平面状のテキスタイル形成物、たとえば不織布の場合にも望ましくない。不織布はたとえば掃除用および拭き取り用クロス、洗浄用クロスおよびナプキンとして使用される。これらを適用する際に、たとえばこぼれた液体、たとえば牛乳、コーヒーなどがふき取りの際に迅速かつ完全に吸収され、かつ濡れた表面ができる限り完全に乾燥されることが重要である。掃除用クロスは、繊維表面上への液体の輸送が迅速に行われるほど、液体を迅速に吸収し、その際、親水性表面を有する繊維は水性の液体によって容易かつ迅速に濡れる。
【０００３】
シートまたは成形体の表面を親水化するために種々の方法が慣例となっている。たとえばプラスチック粒子の表面を気体状のフッ素により活性化することができる。この方法は特に、毒性の高い気体であるフッ素を用いて高価な装置的コストで作業する必要がある。さらに、種々の材料、たとえばプラスチックまたは金属の表面の親水性を高めるために、コロナ処理またはプラズマ処理を適用する。
【０００４】
不織布の吸水特性を改善するために、表面活性の親水化剤、たとえば乳化剤、界面活性剤または湿潤剤もまた使用される。このことにより優れた初期親水性が達成される。しかしこの不織布は、親水性の薬剤が水またはその他の水性媒体により次第に洗い流されるという欠点を有する。
【０００５】
水と数回接触した後に該物品は次第に疎水性になる。公知の表面活性剤のもう１つの欠点は、水の表面張力の著しい低下であり、従って多くの適用、特に衛生用品およびおむつのためのフリースにおいて、吸収された液体の透過傾向および湿潤力が不所望に高くなる。
【０００６】
ＷＯ９８／２７２６３は、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維および類似の繊維のための持続的に親水性のポリマー被覆を開示している。該被覆は特定のポリオキシプロピルアミンまたはポリプロピレンオキシドポリマーおよびエチレンテレフタレート単位を有す

る親水性ポリエステルコポリマーを含有している。
【０００７】
ＷＯ９７／００３５１は、ポリエステル－、ポリエチレン－またはポリプロピレン繊維および－織布のための、親水性コポリエステルならびにポリプロピレンオキシドポリマーを含有する、持続的に親水性のポリマー被覆を記載している。
【０００８】
本発明の根底には、親水性に処理した粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物ならびにこれらの形成物の表面親水性を高めるための方法を提供するという課題が存在する。
【０００９】
この課題は本発明により、ウレタン基および／または尿素基ならびにアンモニウム基を有する少なくとも１種のポリマーの親水化有効量を少なくともその表面上に有する、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物により解決される。
【００１０】
本発明による形成物の有利な実施態様は、線状もしくは平面状のテキスタイル形成物である。本発明による形成物のもう１つの有利な実施態様は、プラスチックシートまたはプラスチック成形体である。
【００１１】
「粒子状の形成物」という概念は、微粒子状の顔料から巨視的な粒子までの範囲を含む。これには特に１ｎｍ～１０ｍｍ、特に１０ｎｍ～１ｍｍの粒径を有するものが挙げられ、これらは有利にはある媒体中に分散可能であるか、または分散している。例として顔料、無機もしくは金属充填剤または不活性有機材料を挙げることができる。
【００１２】
線状の形成物とは特に繊維、フィラメント、糸、ヤーンなどであると理解する。平面状の形成物とは特に織布、ニット、フェルト、フリースまたは不織布であり、その際、後者が有利である。不織布を製造するために繊維のウェブ（フリース）を作り、これを引き続き異なった方法で硬化させて不織布にする。たとえばフリースを水性のバインダー、たとえばポリマーラテックスで処理し、かつ引き続き場合により過剰のバインダーを除去した後で、乾燥させ、かつ場合により硬化させる。平面状の形成物はシート、紙およびこれらに匹敵する二次元の形成物でもある。
【００１３】
線状のテキスタイル形成物とは本出願の範囲では、テキスタイル複合材料、たとえば絨毯、接着および積層されたテキスタイルなどであると理解する。
【００１４】
三次元の形成物とは一般に種々の寸法の成形体である。これには特に、木材、紙、金属、プラスチック、セラミック支持体からなる成形体、天然もしくは合成の繊維からなる、羽毛、ティッシュなどの形の織物である。
【００１５】
本発明による形成物の有利な実施態様は線状もしくは平面状のテキスタイル形成物である。本発明による形成物のその他の有利な実施態様はプラスチックシートまたはプラスチック成形体である。
【００１６】
有利には本発明により使用される形成物は少なくとも１種の天然もしくは合成ポリマーの材料を含む。
【００１７】
このような材料の例は次のものである：
１．モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、たとえばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン－１、ポリ－４－メチル－ペンテン－１、ポリイソプレンまたはポリブタジエンならびにシクロオレフィン、たとえばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー；さらにポリエチレン（これは場合により架橋していてもよい）、たとえば高密度のポリエチレン（ＨＤＰＥ）、高密度および高分子量のポリエチレン（ＨＤＰＥ－ＨＭ

W）、高密度および超高分子のポリエチレン（ＨＤＰＥ－ＵＨＭＷ）、中密度のポリエチレン（ＭＤＰＥ）、低密度のポリエチレン（ＬＤＰＥ）、低密度の直鎖状ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、低密度の分枝鎖状ポリエチレン（ＶＬＤＰＥ）。

【００１８】

ポリオレフィン、つまりモノオレフィンのポリマー、たとえば前の段落で挙げたもの、特にポリエチレンおよびポリプロピレンを種々の方法により、特にラジカル的に、または触媒を用いて製造することができ、その際、触媒は通常、ＩＶｂ、Ｖｂ、ＶＩｂまたはＶＩＩ族の金属を１種以上含有している。これらの触媒系は通常、フィリップス触媒、Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｏｉｌ Ｉｎｄｉａｎａ触媒、ツィーグラー（・ナッタ）触媒、ＴＮＺ触媒（ＤｕＰｏｎｔ）、メタロセン触媒またはシングルサイト（Ｓｉｎｇｅｌ Ｓｉｔｅ）触媒（ＳＳＣ）とよばれている。

【００１９】

２．１．に記載したポリマーの混合物、たとえばポリプロピレンとポリイソブチレン、ポリプロピレンとポリエチレン（たとえばＰＰ／ＨＤＰＥ、ＰＰ／ＬＤＰＥ）との混合物および種々のポリエチレンタイプの混合物（たとえばＬＤＰＥ／ＨＤＰＥ）。

【００２０】

３．モノオレフィンおよびジオレフィン相互のコポリマーまたはその他のビニルモノマーとのコポリマー、たとえばエチレン－プロピレン－コポリマー、低密度の直鎖状ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）およびこれらと低密度のポリエチレン（ＬＤＰＥ）との混合物、プロピレン－ブテン－１－コポリマー、プロピレン－イソブチレン－コポリマー、エチレン－ブテン－１－コポリマー、エチレン－ヘキセン－コポリマー、エチレン－メチルペンテン－コポリマー、エチレン－ヘプテン－コポリマー、エチレン－オクテン－コポリマー、プロピレン－ブタジエン－コポリマー、イソブチレン－イソプレン－コポリマー、エチレン－アルキルアクリレート－コポリマー、エチレン－アルキルメタクリレート－コポリマー、エチレン－ビニルアセテート－コポリマーおよびこれらと一酸化炭素とのコポリマー、またはエチレン－アクリル酸－コポリマーおよびこれらの塩（イオノマー）、ならびにエチレンとプロピレンおよびジエンとのターポリマー、たとえばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデンノルボルネン；さらにこのようなコポリマー相互の混合物および１．に挙げたポリマー、たとえばポリプロピレン／エチレン－プロピレン－コポリマー、ＬＤＰＥ／エチレン－ビニルアセテート－コポリマー、ＬＤＰＥ／エチレン－アクリル酸－コポリマー、ＬＬＤＰＥ／エチレン－ビニルアセテート－コポリマー、ＬＬＤＰＥ／エチレン－アクリル酸－コポリマーおよび交互もしくはランダムに構成されたポリアルキレン／一酸化炭素－コポリマーおよびこれらとその他のポリマー、たとえばポリアミドとの混合物。

【００２１】

４．炭化水素樹脂、これは水素化変性したもの（たとえば粘着性付与樹脂）およびポリアルキレンとデンプンとの混合物を含む。

【００２２】

５．ポリスチレン、ポリ－（ｐ－メチルスチレン）、ポリ－（α－メチルスチレン）。

【００２３】

６．スチレンもしくはα－メチルスチレンとジエンもしくはアクリル誘導体とのコポリマー、たとえばスチレン－ブタジエン、スチレン－アクリルニトリル、スチレン－アルキルメタクリレート、スチレン－ブタジエン－アルキルアクリレートおよび－メタクリレート、スチレン－無水マレイン酸、スチレン－アクリルニトリル－メチルメタクリレート；スチレンコポリマーとその他のポリマー、たとえばポリアクリレート、ジエン－ポリマーもしくはエチレン－プロピレン－ジエン－ターポリマーとからなる耐衝撃性の高い混合物；ならびにスチレンのブロック－コポリマー、たとえばスチレン－ブタジエン－スチレン、スチレン－イソプレン－スチレン、スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンまたはスチレン－エチレン／プロピレン－スチレン。

【００２４】

７．スチレンもしくはα－メチルスチレンのグラフトコポリマー、たとえばポリブタジエン上のスチレン、ポリブタジエン－スチレン－もしくはポリブタジエン－アクリルニトリル－コポリマー上のスチレン、ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリルニトリル（もしくはメタクリルニトリル）；ポリブタジエン上のスチレン、アクリルニトリルおよびメチルメタクリレート；ポリブタジエン上のスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエン上のスチレン、アクリルニトリルおよび無水マレイン酸もしくはマレイン酸イミド；ポリブタジエン上のスチレンおよびマレイン酸イミド、ポリブタジエン上のスチレンおよびアルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレート、エチレン－プロピレン－ジエン－ターポリマー上のスチレンおよびアクリルニトリル、ポリアルキルアクリレートもしくはポリアルキルメタクリレート上のスチレンおよびアクリルニトリル、アクリレート－ブタジエン－コポリマー上のスチレンおよびアクリルニトリル、ならびにこれらと６．で挙げたコポリマーとの混合物、これらはたとえばいわゆるＡＢＳポリマー、ＭＢＳポリマー、ＡＳＡポリマーまたはＡＥＳポリマーとして公知である。

【００２５】

８．ハロゲン含有のポリマー、たとえばポリクロロプレン、クロロゴム、イソブチレン－イソプレンからなる塩素化もしくは臭素化したコポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化もしくはクロロスルホン化したポリエチレン、エチレンおよび塩素化したエチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモポリマーおよび－コポリマー、特にハロゲン含有のビニル化合物からなるポリマー、たとえばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン；ならびにこれらのコポリマー、たとえば塩化ビニル－塩化ビニリデン、塩化ビニル－酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン－酢酸ビニル。

【００２６】

９．α，β－不飽和酸およびこれらの誘導体から誘導されるポリマー、たとえばポリアクリレートおよびポリメタクリレート、ブチルアクリレートにより耐衝撃性に変性されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリルニトリル。

【００２７】

１０．９．に挙げたモノマー相互のコポリマーまたは該モノマーとその他の不飽和モノマーとのコポリマー、たとえばアクリルニトリル－ブタジエン－コポリマー、アクリルニトリル－アルキルアクリレート－コポリマー、アクリルニトリル－アルコキシアルキルアクリレート－コポリマー、アクリルニトリル－ビニルハロゲン化物－コポリマーまたはアクリルニトリル－アルキルメタクリレート－ブタジエン－ターポリマー。

【００２８】

１１．不飽和アルコールとアミンもしくはこれらのアシル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、－ステアレート、－ベンゾエート、－マレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン；ならびにこれらと１．で挙げたオレフィンとのコポリマー。

【００２９】

１２．環式エーテルのホモポリマーおよびコポリマー、たとえばポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、またはこれらとビスグリシジルエーテルとのコポリマー。

【００３０】

１３．ポリアセタール、たとえばポリオキシメチレン、ならびにコモノマー、たとえばエチレンオキシドを含有するポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートもしくはＭＢＳにより変性されているポリアセタール。

【００３１】

１４．ポリフェニレンオキシドおよび－スルフィドおよびこれらとスチレンポリマーもしくはポリアミドとの混合物。

【００３２】

１５．一方では末端ヒドロキシル基を有するポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンから、および他方では脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアネートから誘導されるポ

リウレタン、ならびにこれらの前駆物質。

【００３３】

１６．ジアミンとジカルボン酸から、および／またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド、たとえばポリアミド４、ポリアミド６、ポリアミド６／６、６／１０、６／９、６／１２、４／６、１２／１２、ポリアミド１１、ポリアミド１２、芳香族ポリアミド、たとえばｐ－フェニレンジアミンおよびアジピン酸から出発するもの；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸および／またはテレフタル酸および場合により変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、たとえばポリ－２，４，４－トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ－ｍ－フェニレン－イソフタルアミド。前記のポリアミドとポリオレフィン、オレフィン－コポリマー、イオノマーもしくは化学的に結合もしくはグラフトされたエラストマーとのブロック－コポリマー；またはポリエーテル、たとえばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマーもまた適切である。さらにＥＰＤＭもしくはＡＢＳにより変性されたポリアミドまたはコポリアミド；ならびに加工の際に縮合したポリアミド（ＲＩＭ－ポリアミド系）もまた適切である。

【００３４】

１７．ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントインおよびポリベンズイミダゾール。

【００３５】

１８．ジカルボン酸およびジアルコールから、および／またはヒドロキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されるポリエステル、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ－１，４－ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリヒドロキシ－ベンゾエート、ならびにヒドロキシ末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロック－ポリエーテルエステル；さらにポリカーボネートまたはＭＢＳにより変性されたポリエステル。

【００３６】

１９．ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネート。

【００３７】

２０．ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

【００３８】

２１．一方ではアルデヒドから、および他方ではフェノール、尿素もしくはメラミンから誘導される架橋ポリマー、たとえばフェノール－ホルムアルデヒド－、尿素－ホルムアルデヒド－およびメラミン－ホルムアルデヒド樹脂。

【００３９】

２２．乾性および非乾性アルキド樹脂。

【００４０】

２３．飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルならびに架橋剤としてのビニル化合物から誘導される不飽和ポリエステル樹脂、ならびにそのハロゲン含有の難燃性変性したもの。

【００４１】

２４．置換アクリル酸エステルから誘導される架橋性アクリル樹脂、たとえばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレートまたはポリエステルアクリレート。

【００４２】

２５．メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂により架橋したアルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂。

【００４３】

２６．脂肪族、脂環式、複素環式もしくは芳香族のグリシジル化合物から誘導される架橋エポキシ樹脂、たとえば通例の硬化剤、たとえば無水物もしくはアミンにより促進剤を用

いるか、または用いずに架橋されるビスフェノールＡ－ジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦ－ジグリシジルエーテルの生成物。

【００４４】

２７．天然ポリマー、たとえばセルロース、天然ゴム、ゼラチン、ならびにこれらの高分子同族列の化学的に変性された誘導体、たとえばセルロースアセテート、－プロピオネートおよび－ブチレート、もしくはセルロースエーテル、たとえばメチルセルロース；ならびにコロホニウム樹脂および誘導体。

【００４５】

２８．前記のポリマーのごく一般的な二成分および多成分の混合物（ポリマーブレンド）、たとえばＰＰ／ＥＰＤＭ、ポリアミド／ＥＰＤＭまたはＡＢＳ、ＰＶＣ／ＥＶＡ、ＰＶＣ／ＡＢＳ、ＰＶＣ／ＭＢＳ、ＰＣ／ＡＢＳ、ＰＣ／ＡＳＡ、ＰＣ／ＰＢＴ、ＰＶＣ／ＣＰＥ、ＰＶＣ／アクリレート、ＰＯＭ／熱可塑性ＰＵＲ、ＰＣ／熱可塑性ＰＵＲ、ＰＯＭ／アクリレート、ＰＯＭ／ＭＢＳ、ＰＰＯ／ＨＩＰＳ、ＰＰＯ／ＰＡ６．６およびコポリマー、ＰＡ／ＨＤＰＥ、ＰＡ／ＰＰ、ＰＡ／ＰＰＯ、ＰＢＴ／ＰＣ／ＡＢＳまたはＰＢＴ／ＰＥＴ／ＰＣもまた適切である。

【００４６】

ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリル、ポリ芳香族（ｐｏｌｙａｒｏｍａｔｉｃｓ）、スチレン－アクリルニトリル－コポリマー（ＳＡＮ）、アクリルニトリル－ブタジエン－スチレン－コポリマー（ＡＢＳ）、ポリウレタンおよび前記のポリマーの混合物（ポリマーブレンド）から選択されている、少なくとも１種のポリマー材料を含む粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物は有利である。

【００４７】

本発明により使用される形成物は有利には特にポリオレフィン、たとえばポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリルニトリルおよびポリアミド、たとえばポリアミド６およびポリアミド６６からなるプラスチック繊維である。

【００４８】

さらに本発明により使用される形成物は有利には平面状の形成物および特にフィルムまたはシートである。これらは有利には、ポリオレフィン、たとえばポリエチレンおよび／またはポリプロピレン、ハロゲン化モノマーのポリマー、たとえばポリビニルクロリドおよび／またはポリテトラフルオロエチレン、ポリエステルおよびこれらの混合物から選択されているポリマーを含む。

【００４９】

さらに本発明により使用される形成物は有利には成形体である。これは有利には、ポリオレフィン、たとえばポリエチレンおよび／またはポリプロピレン、ポリ芳香族、たとえばポリスチレン、ハロゲン化モノマーのポリマー、たとえばポリ塩化ビニルおよび／またはポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアクリルニトリル、スチレン－アクリルニトリル－コポリマー、アクリルニトリル－ブタジエン－スチレン－コポリマー、ポリアミド、たとえばポリアミド６および／またはポリアミド６６、ポリウレタンおよびこれらの混合物から選択されている少なくとも１種のポリマー材料を含む。

【００５０】

本発明によれば表面特性を変性するために、ウレタン基および／または尿素基ならびにアンモニウム基を有するポリマーを少なくとも１種使用する。

【００５１】

ａ）ポリイソシアネート少なくとも１種および

ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する化合物少なくとも１種

を組み込んで含有しているポリマーは有利である。この場合、ポリマー中で成分ｂ）の第三アミノ基の少なくとも一部はアンモニウム基の形で存在している。帯電したカチオン基は成分ｂ）の化合物および／またはポリマーの第三アミン窒素からプロトン化により、または四級化により生じることができる。従ってポリマー中で第三アミノ基の少なくとも一

部は、少なくとも１種の中和剤（プロトン化剤）および／または四級化剤との反応生成物の形で存在している。特に有利な実施態様では中和剤は炭酸である。

【００５２】

ポリイソシアネートａ）は有利には２～５個のイソシアネート基を有する化合物、平均２～５個のイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマーおよびこれらの混合物から選択されている。さらに遊離イソシアネート基に加えて、または遊離イソシアネート基の代わりに、イソシアネート基を遊離する、またはイソシアネート基と同様に反応する官能基を有する化合物が適切である。これにはたとえばキャップドイソシアネート基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基および／またはビウレット基を有する化合物が挙げられる。イソシアヌレート基を有する化合物は特に単純なトリイソシアナトイソシアヌレート、つまりジイソシアネートの環式三量体であるか、または１つよりも多くのイソシアヌレート環を有するこれらの高級同族体との混合物である。ビウレット基を有する化合物はたとえばジイソシアネートの３つの分子を１つの水分子に付加することにより得られる。キャップドイソシアネート基は、ブロックトイソシアネート基を、少なくともいわゆる脱ブロック温度に相応する温度に加熱する際にイソシアネート基をふたたび遊離するブロック剤との反応の際に生じる。イソシアネートをブロック（キャップもしくは保護）する化合物は、当業者に公知の通例のものである。これにはたとえばフェノール、カプロラクタム、イミダゾール、ピラゾール、ピラゾリン、１，２，４－トリアゾール、ジケトピペラジン、マロン酸エステルおよびオキシムが挙げられる。

【００５３】

有利には成分ａ）として脂肪族、脂環式および芳香族ジイソシアネートを使用する。従って適切な脂肪族ジイソシアネートは有利には４～１２個の炭素原子を有する炭化水素基を有する。適切な脂環式および芳香族ジイソシアネートは有利には６～１５個の炭素原子を有する脂環式もしくは芳香族炭化水素基または７～１５個の炭素原子を有する芳香族脂肪族炭化水素基を有する。適切なジイソシアネートはたとえばテトラ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、２，３，３－トリメチル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－シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、２，２－ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）プロパン、１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－および２，６－トルイレンジイソシアネートおよびこれらの異性体混合物（たとえば２，４－異性体８０％および２，６－異性体２０％）、１，５－ナフチレンジイソシアネート、２，４－および４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、ｏ－およびｍ－キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス－（４－イソシアナト－シクロヘキシル）メタンの異性体、たとえばトランス／トランス－、シス／シス－およびシス／トランス－異性体ならびにこれらの混合物である。有利に使用されるジイソシアネート混合物はトルイレンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートの異性体混合物および特に２，４－異性体約８０％および２，６－異性体約２０％からなるトルイレンジイソシアネート異性体混合物である。さらに少なくとも１種の芳香族および少なくとも１種の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネートを含む混合物は有利である。この場合、脂肪族および／または脂環式ジイソシアネート対芳香族ジイソシアネートの混合比は有利には約４：１～１：４の範囲である。２，４－および／または２，６－トルイレンジイソシアネートならびにヘキサメチレンジイソシアネートおよび／またはイソホロンジイソシアネートを含有する混合物は特に有利である。適切なトリイソシアネートはたとえばトリフェニルメタン－４，４′，４″－トリイソシアネートである。さらに前記のジイソシアネートを多官能性ヒドロキシル基もしくはアミン基含有化合物に付加することにより得られるイソシアネートプレポリマーおよびポリイソシアネートは適切である。これにはたとえば通常、最大で４００ｇ／モルの分子量を有する、ジイソシアネート、たとえばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなど３モルを三価のアルコール、たとえばトリメチロールプロパンに付加した低分子付加物が挙げられる。有利にはヘキサメチレ

ンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらの混合物を使用する。

【００５４】

有利には成分ｂ）の化合物のイソシアネート基に対して反応性の基がヒドロキシル基、第一および第二アミノ基およびチオール基から選択されている。これらの基に依存して、ウレタン基、尿素基および／またはチオカルバメート基を有するポリマーが生じる。

【００５５】

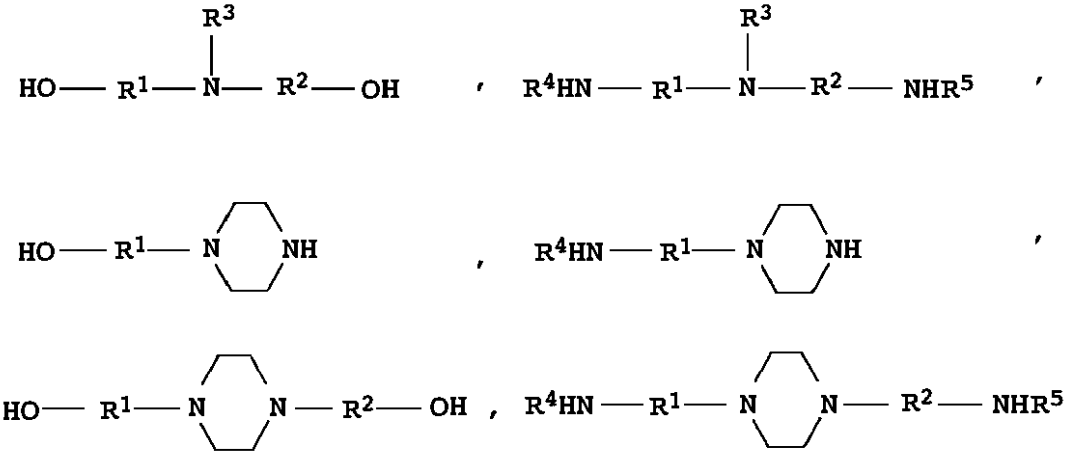
適切な化合物ｂ）はたとえばアミン窒素が、ヒドロキシアルキル基および／またはアミノアルキル基から選択される３つの置換基を有する第三アミンである。適切な化合物ｂ）はさらに、アミン窒素が２つのヒドロキシアルキル基および／またはアミノアルキル基を有し、かつアルキル、シクロアルキル、アリールおよびアラルキルから選択されている１つの別の基を有する第三アミンである。

【００５６】

有利には成分ｂ）は一般式

【００５７】

【化１】



【００５８】

［式中、

R^1およびR^2は同じか、または異なっていてもよく、C_2～C_8－アルキレンを表し、R^3はC_1～C_6－アルキル、フェニルまたはフェニル－C_1～C_4－アルキルを表し、R^4およびRは同じか、または異なっていてもよく、ＨまたはC_1～C_6－アルキルを表す］の化合物を少なくとも１種含有する。

【００５９】

特に有利な化合物ｂ）はビス（アミノプロピル）メチルアミン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、メチルジエタノールアミンおよびこれらの混合物である。

【００６０】

適切な化合物ｂ）はさらに、第三窒素原子を少なくとも１つおよびイソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つ、有利にはヒドロキシル基を２つ有するポリエーテルである。これらはたとえば第一アミン、たとえばメチルアミンをアルコキシル化することにより、または第一もしくは第二アミノ基を有するジアミン、たとえばＮ，Ｎ′－ジメチルヒドラジンをアルコキシル化することにより、当業者に公知の通例の方法により得られる。有利には該ポリエーテルの数平均分子量は５００～６０００ｇ／モルの範囲である。

【００６１】

本発明により使用されるポリマーは、ポリウレタンもしくはポリ尿素を製造するために通例であるように、成分ａ）およびｂ）に加えて別の成分を組み込んで含有していてもよい。これにはたとえば通常鎖長延長剤として使用される、イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つ有する、成分ｂ）とは異なる化合物が挙げられる。

【００６２】
ポリマーの付加的な成分は、有利にはジオール、ジアミン、アミノアルコール、およびこれらの混合物である。これらの化合物の分子量は有利には約５６～５００の範囲である。
【００６３】
有利には付加的な成分としてジオールを使用する。使用可能なジオールはたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメチロール、ジ－、トリ－、テトラ－、ペンタ－もしくはヘキサエチレングリコールおよびこれらの混合物である。
【００６４】
適切な付加的なアミノアルコールはたとえば２－アミノエタノール、２－（Ｎ－メチルアミノ）エタノール、３－アミノプロパノール、４－アミノブタノール、１－エチルアミノブタン－２－オール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、４－メチル－４－アミノペンタン－２－オールなどである。
【００６５】
適切な付加的なジアミンはたとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタンおよび１，６－ジアミノヘキサンである。
【００６６】
適切なジアミンは式R^a－ＮＨ－（CH_2）$_{2-3}$$NH_2$のジアミンでもあり、この場合、$R^a$は$C_8$～$C_{22}$－アルキルまたは$C_8$～$C_{22}$－アルケニルを表し、その際、アルケニル基は１、２または３つの隣接していない二重結合を有していてもよい。これらのジアミンの分子量は有利には約１６０～４００の範囲である。
【００６７】
さらに通常、鎖長延長剤として使用される適切なジアミンは、たとえばヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、ネオペンタンジアミン、４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタンなどである。
【００６８】
前記の付加的な成分は単独で、もしくは混合物として使用することができる。有利には鎖長延長剤を使用しない。
【００６９】
本発明により使用されるポリマーはさらに、イソシアネート基に対して反応性の基（停止剤）を有する少なくとも１種の別の化合物を組み込んで含有していてもよい。これらの基は有利にはヒドロキシ基または第一もしくは第二アミノ基である。イソシアネート基に対して反応性の基を有する適切な化合物はたとえばモノ官能性のアルコール、たとえばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノールなどである。第一もしくは第二アミノ基を有するアミン、たとえばメチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミンなどもまた適切である。イソシアネート基に対して反応性の基を１つおよび第三アミノ基および／またはアンモニウム基を少なくとも１つ有する停止剤もまた適切である。このための例はたとえばＮ，Ｎ－ジアルキルアミノアルコールもしくは－アミンである。
【００７０】
約１０００～５００００、有利には２０００～２００００の範囲の数平均分子量を有するポリマーは有利である。
【００７１】
ポリマーは有利にはアンモニウム０．１～５モル／ｋｇ、有利には０．５～３モル／ｋｇ（酸のモル／ポリマーｋｇ）のアンモニウム含有量を有する。
【００７２】
ウレタン基および／または尿素基の含有量は２～８モル／ｋｇ、特に有利には３～８モル／ｋｇ、特に４～８モル／ｋｇの範囲である。

【００７３】
第四級の基は成分ｂ）の化合物もしくは成分ｂ）を、たとえばカルボン酸、たとえば乳酸または鉱酸、たとえばリン酸、硫酸および塩酸を用いたプロトン化により、あるいはたとえばアルキル化剤、たとえばC_1～C_4－アルキルハロゲン化物もしくは－硫酸塩、ベンジルハロゲン化物などを用いた四級化により組み込んで含有しているポリマーの第三アミン窒素から生じることができる。このようなアルキル化剤の例は塩化エチル、臭化エチル、塩化メチル、臭化メチル、硫酸ジメチルおよび硫酸ジエチルである。中和および／または四級化は適用目的に応じて部分的に、たとえば１０～９０％まで、または完全に、つまり１００％まで行うことができる。中和剤は重付加の前、その間もしくはその後に行うことができる。

【００７４】
有利な実施態様では中和剤として炭酸を使用する。炭酸は水溶液として、気体状、固体状もしくは液状の二酸化炭素として、または炭酸水素塩として、特に一価の対イオン、たとえばアルカリ金属カチオン、たとえばナトリウム、カリウム、リチウムもしくはこれらの混合物との炭酸水素塩として使用することができる。有利には炭酸を二酸化炭素の形で使用する。二酸化炭素の添加は常圧もしくはたとえば１００バールまでの過圧下で行うことができる。中和したポリマーの水溶液から、たとえば重付加の際に相溶化剤として使用した補助溶剤を除去する場合、溶剤の分離は有利には連続的に炭酸を、特に二酸化炭素の形で供給しながら行う。

【００７５】
第三アミノ基の少なくとも一部が炭酸との反応生成物の形で存在してるポリマーは特に良好な親水化作用を有しており、かつさらに高い耐久性を示す、つまり該ポリマーは、水性の溶剤との接触において、該ポリマーで処理した表面から洗い流されないか、もしくは緩慢に洗い流されるのみであることが判明した。

【００７６】
本発明のもう１つの対象は、
ａ）ポリイソシアネート少なくとも１種および
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび第三アミノ基を少なくとも１つ有する化合物少なくとも１種
からこれらが組み込まれた形でなるポリマーであり、この場合、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在する。

【００７７】
本発明により使用されるポリマーおよび本発明によるポリマーの製造は少なくとも１種のポリイソシアネートａ）と、少なくとも１種の成分ｂ）の化合物、ならびに場合によりイソシアネート基に対して反応性の基を有する付加的な化合物との反応により行う。この場合、化合物ａ）のＮＣＯ当量対成分ｂ）の活性水素原子および場合により付加的な化合物の比率は一般に約０．６：１～１．４：１、有利には０．９：１～１．１：１、特に０．９：１～１：１である。反応は溶剤を用いずに、または適切な不活性溶剤もしくは溶剤混合物中で行うことができる。水と制限なく混和可能な溶剤は有利である。有利にはさらに常圧で約４０～１００℃の範囲の沸点を有する溶剤である。非プロトン性の極性溶剤、たとえばテトラヒドロフラン、酢酸エチルエステル、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよび有利にはケトン、たとえばアセトンおよびメチルエチルケトンが適切である。所望の場合には反応を不活性ガス雰囲気下、たとえば窒素下で行うことができる。さらに有利には周囲圧力で、または高めた圧力、特に反応条件下で反応体の固有圧力の下で反応を行う。反応温度は有利には約５～１８０℃、特に２０～１５０℃の範囲である。成分ｂ）ならびに場合により付加的な成分として主として、イソシアネート基に対して反応性の基として第一および／または第二アミノ基を有する化合物を使用する場合、反応を所望の場合には活性酸素原子を有していてもよい溶剤もしくは溶剤混合物中で行うことができる。前記のもの以外に、有利にはアルコール、たとえばメタノ

ールおよびエタノール、アルコールと水とからなる混合物、ケトンと水とからなる混合物ならびにアルコールと前記のケトンとからなる混合物を使用する。得られるポリマーがさらに遊離のイソシアネート基を有している場合、該基を最終的に不活性化することができる。反応時間は数分～数時間の範囲であってもよい。反応は通常の触媒、たとえばジブチルスズジラウレート、スズ（ＩＩ）オクトエートまたはジアザビシクロ［２．２．２］オクタンの存在下に実施することができる。適切は重合装置は当業者に公知である。これにはたとえば所望の場合には反応熱を除去するための装置が備えられた攪拌反応器が挙げられる。ポリマーを製造する際に有機溶剤を使用する場合、該溶剤は引き続き通例の、当業者に公知の方法により、たとえば減圧下での蒸留により除去することができる。溶剤を分離する前に該ポリマーに付加的に水を添加することができる。高沸点の溶剤は所望の場合には溶液中に残留していてもよいが、しかしその際、その割合は有利にはポリマーの質量に対して１０質量％を越えるべきではない。

【００７８】

ポリマーは混合物中で、または表面活性物質、たとえばアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤もしくはカチオン界面活性剤または湿潤剤と組み合わせて使用することができる。ポリマーはまた別のポリマーとの混合物として使用することもでき、その場合、このことにより場合によりさらに表面変性作用の強化を達成することができる。

【００７９】

ウレタン基および／または尿素基およびアンモニウム基を有する本発明によるポリマーおよび本発明により使用されるポリマーは、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性するために有利に適切である。「表面特性の変性」という概念は本発明の範囲では広く理解する。これには特に親水化が挙げられ、親水化とは通例、水もしくは水性の液体による湿潤性の改善と理解する。改善された湿潤性は通例、一般には加圧下でも迅速な、および／または増大された液体吸収力および／または改善された液体保持力を伴う。しかしまた本発明によれば「表面の変性」には付着作用の改善、改善された帯電防止作用、沈着防止作用、たとえば衛生用品における改善された着用特性、および／または改善された手触りが属する。

【００８０】

本発明による形成物は一般に有利には水もしくは水性の液体が、変性されていない状態で実質的に疎水性の材料と接触するすべての使用分野で適切である。これには特に自体疎水性である材料への水の迅速な吸収および／または迅速な輸送が挙げられる。本発明による形成物はさらに一般に、親水化の意味での表面の変性により改善された付着性、改善された帯電防止性、改善された沈着防止特性、改善された手触りおよび／または改善された着用性を達成することができるところで使用可能である。

【００８１】

本発明による形成物は有利には合成繊維、織布、ニット、不織布、フェルト、テキスタイル複合材料、たとえば絨毯、接着および積層されたテキスタイルなどの中で、またはこれらのものとして適切である。本発明による形成物はさらに有利におむつ、衛生用品の芯、拭き取り用および掃除用クロス、洗浄用クロス、ナプキン、農業用および／または地盤用シートにおける使用のため、ならびにフィルターでの適用のために適切である。

【００８２】

本発明によるポリマーおよび本発明により使用されるポリマーは、上記の材料のため、特にたとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリルニトリルおよびポリアミドからなる合成繊維のための親水化剤として適切である。さらに該ポリマーは、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリエステルからなるフィルムおよびシートの印刷性および接着性を改善するために適切である。

【００８３】

さらにフィルムおよびシートの帯電防止性をポリマーの使用により改善することができる。

【００８４】
ポリマーの使用は成形体においても同様に表面特性の改善につながるので、これらはより良好に印刷可能であるか、または接着可能であり、かつより良好な帯電防止性を有する。典型的な成形体はたとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアクリルニトリル、スチレン－アクリルニトリル－コポリマー（ＳＡＮ）、アクリルニトリル－ブタジエン－スチレン－ターポリマー（ＡＢＳ）、ポリアミド、たとえばポリアミド６もしくはポリアミド６６、ポリウレタンおよび／または前記のプラスチックの混合物から構成されている。
【００８５】
さらにウレタン基および／または尿素基およびアンモニウム基を有するポリマーの使用は、疎水性の非導電性材料、特に前記のプラスチックの表面導電性の改善につながり、ひいてはその帯電防止性を改善する。さらにプラスチックシートの沈着傾向を低減するポリマーが適切である。
【００８６】
公知の親水化剤に対する本発明による組成物の利点はさらに、水の表面張力の著しい低下につながらないことである。
【００８７】
本発明による粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物をポリマーで処理することは、前記の形成物を従来技術の親水化剤により親水化するために通常適用される方法により行うことができる。通常、このために該形成物を希釈した、有利にはポリマーの水溶液を用いて形成物の種類にとって通例の方法、たとえばすすぎ、浸漬、噴霧、パジングもしくはテキスタイル形成物もしくはシートの処理の際に通常使用される類似の方法により処理する。溶液のポリマー含有率は通常、溶液の質量に対して少なくとも０．０１～２０質量％、および有利には０．１～１０質量％の範囲である。有利にはポリマーの水溶液を処理のために使用する。親水化のために必要とされるポリマーの量は、表面により吸収され、かつ乾燥後にその表面上に付着して残留する。効果的な親水化を達成するために必要とされる量はその際、自動的に調整され、かつきわめてわずかである。平滑な表面を有する形成物、たとえばシートおよび類似の形成物の場合、すでにポリマー０．１ｍｇ／ｍ^{2}で十分である。
【００８８】
表面を親水化するための本発明による方法のもう１つの実施態様では、該ポリマーを、形成物を構成している材料にも添加し、かつ引き続きここから形成物を製造することができる。たとえば熱可塑性プラスチックの処理の場合、ポリマーを固体としてプラスチック材料に配合することができる。こうして処理したプラスチック材料を次いで通例の方法により、たとえば押出成形によりシートに、または溶融紡糸法により繊維材料にさらに加工することができる。
【００８９】
本発明によるポリマーおよび本発明により使用されるポリマーの簡単な適用は、たとえばおむつ、衛生用品の芯、テキスタイル、農業用もしくは地盤用シートまたはフィルター装置において使用されるたとえば不織布のための親水化剤としての多数の適用分野における使用を可能にする。該ポリマーにより処理したプラスチック繊維を自体テキスタイルへと加工することができる。親水化により通例、汗による水蒸気透過性および毛管輸送もまた改善され、ならびに多数の疎水性の汚れに対する汚れ付着挙動が低減する。さらに防汚特性に有利な影響を与える。さらに該ポリマーをプラスチックシートもしくはシリコンウェハのための帯電防止処理剤として使用することができる。
【００９０】
粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面の親水性／疎水性の評価のために適切な尺度はそのつどの表面における水の接触角の測定である（たとえばＲｏｅｍｐｐ、Ｃｈｅｍｉｅｌｅｘｉｋｏｎ、第９版、第３７２頁、”Ｂｅｎｅｔｚｕｎｇ”、Ｇｅｏｒｇ Ｔｈｉｅｍｅ Ｖｅｒｌａｇ（１９９５）を参照のこと）。この場合、通常、水の接触

角が９０°より大きい場合に疎水性表面という。有利にはウレタン基および／または尿素基およびアンモニウム基を有するポリマー少なくとも１種の使用により、変性されていない疎水性表面に対して接触角が少なくとも１０°、有利には少なくとも３０°低減する。

【００９１】

有利には本発明による形成物の場合、従来技術から公知の、水溶液の表面張力に対する不利な作用ならびに高められた移行傾向は通常観察されない。

【００９２】

有利には本発明により使用されるポリマーならびに該ポリマーにより表面変性した形成物は、ポリマー溶融液との特に良好な相容性により優れている。従ってこれらは通常、ポリマーの繊維原料もしくは成形体原料の溶融液への添加剤としても適切である。しかし該ポリマーは形成物を変性するための後処理剤としても使用することができる。

【００９３】

本発明を次の非限定的な例に基づいて詳細に説明する。

【００９４】

実施例

Ｉ．測定法

Ｉ．１　接触角

それぞれの支持体をポリマー０．５質量％の溶液を用いて２１℃で撹拌下に３０分間処理した。次いで試験体を分割した。半分は処理後に直接乾燥させ（ＲＷ１）、他方の半分は蒸留水に約１秒間浸漬し、かつ次いで乾燥させた（ＲＷ２）。両方の試験体において蒸留水を用いて室温で接触角を測定した。

【００９５】

Ｉ．２　親水性の測定

方法Ａ

ポリプロピレンフリースを用いて測定を行った。このためにポリマー０．５質量％の水溶液を用いて該フリースを処理し、かつ引き続き乾燥させた。測定すべき支持体上に水を１滴のせた。水によるフリースの濡れを目視により評点１～１０で評価した。この場合、０点はぬれないことを意味し、かつ１０点はしずくが直ちに流れることを意味する。

【００９６】

方法Ｂ

方法Ａに記載したとおりにフリースを処理した。該フリース上に９滴の水滴を施与した。しずくが完全にフリース中に吸収されるまでの所要時間を測定した。

【００９７】

Ｉ．３　表面張力の測定

ポリマーの０．５質量％水溶液１００ｍｌを用いてＬａｕｄａ　Ｍｏｄｅｌｌ　ＴＥ１Ｃ社の張力計で測定を行った。

【００９８】

Ｉ．４　反射測定による親和力の測定

Ｊ．Ｃ．Ｄｉｊｔ等によるＣｏｌｌｏｉｄｓ　Ｓｕｒｆ．５１（１９９０）、１４１に記載されているように、シリコンウェハ上に施与したポリプロピレンフィルムをポリマー水溶液と接触させた。反射するレーザー光線の偏光方向を分析することにより吸収量を現場で測定することができる。

【００９９】

ＩＩ．　製造例

製造例１：イソホロンジイソシアネートとビス（アミノプロピル）ピペラジンとからなるポリ尿素－塩酸による中和

撹拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコ中でビス（アミノプロピル）ピペラジン２０．０ｇ（０．１モル）をアセトン２００ｇ中に溶解させた。ここに温度が３０℃を越えないようにイソホロンジイソシアネート２２．２ｇ（０．１モル）を滴加した。反応混合物を還流でさらに１時間撹拌し、かつ引き続きＨＣｌ（１ｎ）１１

０ｇおよび水１００ｇを添加した。引き続きアセトンを減圧下で留去した。固体含有率１６．７質量％およびｐＨ値７．２を有するポリ尿素溶液が得られた。該ポリマーのアンモニウム含有率は２．６１モル／ｋｇであった。該ポリマーの尿素含有率は４．７４モル／ｋｇであった。

【０１００】

製造例２：イソホロンジイソシアネートとビス（アミノプロピル）メチルアミンとからなるポリ尿素－塩酸による中和

ポリ尿素１のための製造方法と同様に、ビス（アミノプロピル）メチルアミン１４．５ｇ（０．１モル）およびイソホロンジイソシアネート２２．２ｇ（０．１モル）からポリ尿素を製造した。固体含有率２５．５質量％およびｐＨ値７．７を有するポリ尿素溶液が得られた。該ポリマーのアンモニウム含有率は２．７２モル／ｋｇであった。該ポリマーの尿素含有率は５．４５モル／ｋｇであった。

【０１０１】

製造例３：イソホロンジイソシアネートとメチルジエタノールアミンとからなるポリウレタン－塩酸による中和

攪拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコ中でメチルジエタノールアミン１１．９２ｇ（０．１モル）をアセトン２００ｇ中に溶解させた。ここに温度が３０℃を越えないようにイソホロンジイソシアネート２２．２ｇ（０．１モル）を滴加した。反応混合物を環流でさらに８時間攪拌した。引き続きＨＣｌ１００ｇ（１ｎ）を添加し、かつアセトンを減圧下で留去した。固体含有率２９．７質量％およびｐＨ値７．２を有するポリウレタン溶液が得られた。該ポリマーのアンモニウム含有率は２．９３モル／ｋｇであった。該ポリマーの尿素含有率は５．８６モル／ｋｇであった。

【０１０２】

製造例４：イソホロンジイソシアネートとビス（アミノプロピル）メチルアミンとからなるポリ尿素－塩酸による中和

攪拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコ中でビス（アミノプロピル）メチルアミン１７４ｇ（１．２モル）をアセトン１２００ｇ中に溶解させ、かつＨＣｌ（１ｎ）１１４０ｇにより中和した。この反応混合物に２０分以内でイソホロンジイソシアネート２６６．４ｇ（１．２モル）を滴加した。反応混合物を環流でさらに１時間攪拌し、かつ引き続きアセトンを減圧下で留去した。固体含有率３６．３質量％およびｐＨ値７．３を有するポリ尿素溶液が得られた。該ポリマーのアンモニウム含有率は２．５９モル／ｋｇであった。該ポリマーの尿素含有率は５．４５モル／ｋｇであった。

【０１０３】

製造例５：ヘキサメチレンジイソシアネートとビス（アミノプロピル）メチルアミンとからなるポリ尿素－塩酸による中和

ポリ尿素４と同様にして、ビス（アミノプロピル）メチルアミン７．２５ｇ（０．０５モル）とヘキサメチレンジイソシアネート８．４１ｇ（０．０５モル）とからポリ尿素を製造した。固体含有率４０．３質量％およびｐＨ値７．４を有するポリ尿素溶液が得られた。該ポリマーのアンモニウム含有率は３．１９モル／ｋｇであった。該ポリマーの尿素含有率は６．３９モル／ｋｇであった。

【０１０４】

製造例６：イソホロンジイソシアネートとビス（アミノプロピル）メチルアミンとからなるポリ尿素－乳酸による中和

攪拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコ中でビス（アミノプロピル）メチルアミン２９．０ｇ（０．２モル）を水１８０ｇ、アセトン２００ｇおよび９０％の乳酸２０ｇからなる混合物中に溶解させた。ここにイソホロンジイソシアネート４４．４ｇ（０．２モル）を２０分間にわたって滴加した。該反応混合物を環流でさらに１時間攪拌し、かつ引き続きアセトンを減圧下で留去した。固体含有率３６．４質量％を有するポリ尿素溶液が得られた。該ポリマーのアンモニウム含有率は２．７２モル／ｋｇであった。該ポリマーの尿素含有率は５．４５モル／ｋｇであった。

【０１０５】
製造例７：イソホロンジイソシアネートとビス（アミノプロピル）メチルアミンとからなるポリ尿素－炭酸による中和
攪拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコ中にビス（アミノプロピル）メチルアミン１０６．３２ｇ（０．７３３モル）および水７７０ｇを室温で装入した。この溶液に二酸化炭素を４ｌ／ｈの流れで６０分間導通させた。次いでアセトン６３１ｇを添加し、該反応混合物を４６℃に加熱し、かつ４０分以内にイソホロンジイソシアネート１６２．８ｇ（０．７３３モル）を滴加した。５０℃で２時間攪拌した後、アセトンを減圧下で留去し、その際、二酸化炭素をさらに４ｌ／ｈ導通させた。固体含有率２５．５質量％およびｐＨ値７．８を有するポリ尿素溶液が得られた。

【０１０６】
ＩＩＩ．適用技術的な例
ＩＩＩ．１　接触角の測定
接触角の測定を前記のとおりに行った。その結果は第１表に記載されている。

【０１０７】
【表１】
第１表：

例番号	添加剤	接触角 RW1
1（比較）	添加剤なし	105°
2（比較）	市販のアルコールエトキシレート	58°
3（比較）	親水化作用のある市販のポリエーテルエステル	86°
4	製造例 1	9°
5	製造例 2	7° もしくは 11° *)
6	製造例 3	10°
7	製造例 4	6°
8	製造例 5	22°
9	製造例 6	7° もしくは 20° *)
10	製造例 7	10°

*）繰り返し試験の際に測定した値

【０１０８】
ＲＷ２の値は、本発明によるポリマーの場合、ＲＷ１の値から著しく異なることはない。従って親水化効果は水による洗浄によっても損なわれないことが示されている。

【０１０９】
ＩＩＩ．２　親水性の測定
親水性の測定を前記のとおりに行った。その結果は次の第２表および第３表に記載されている。

【０１１０】
【表２】

第２表：方法Ａ

例番号	添加剤	親水性
11（比較）	添加剤なし	0
12（比較）	親水化作用のある市販のポリエーテルエステル	3
13	製造例 1	9
14	製造例 2	10
15	製造例 3	9
16	製造例 4	9
17	製造例 5	7
18	製造例 6	10

【０１１１】
【表３】

第３表：方法Ｂ

例番号	添加剤	吸収された滴の数		
		直後	10秒後	60秒後
19	添加剤なし	0	0	9
20	親水化作用のある市販の界面活性剤	0	2	7
21	製造例 6	7	2	0
22	製造例 2	8	0	1
23	製造例 7	9	0	0

【０１１２】
ＩＩＩ．３　表面張力の測定
表面張力の測定を前記のとおりに行った。その結果は第４表に記載されている。
【０１１３】
【表４】

第４表：

例番号	添加剤	表面張力 [mN/m]
24（比較）	親水化作用のある市販の界面活性剤	20
25（比較）	添加剤なし	72
26	製造例6	58
27	製造例2	58
28	製造例7	54

【０１１４】
ＩＩＩ．４　親和力の測定
例２９：

製造例１からのポリマーの０．０５質量％溶液をｐＨ値５に調整した。引き続きポリプロピレン変性したシリコンウェハに室温で、こうして得られた溶液を流速０．７ｍｌ／分で垂直に流した。ポリマーの吸収によりポリマー不含の溶剤に対する検出信号の変化が観察された。コンピュータにより支援されるビーム路のモデル化によりこの変化から０．７ｍｇ／m^2 の被覆が得られる。この被覆は、ポリマー不含の溶剤を再度その表面に流しても実質的に低減しない。

【０１１５】

さらなる結果は次の第５表にまとめられている。ｐＨ値を７に調整してあった製造例６、２および７からのポリマーの０．０１質量％溶液を使用した。

【０１１６】

【表５】

第５表：

例番号	添加剤	観察
30	市販のカルボキシレート	水により再び洗い流される
31	製造例 6	水による洗浄の際にＰＰ層上に残留
32	製造例 2	〃
33	製造例 7	〃

【０１１７】

適用技術上の例は、本発明によるポリマーおよび本発明により使用されるポリマーを用いてポリプロピレンの表面を効果的に親水化することが可能であることを示している。その際、本発明による例はいずれも顕著な起泡傾向を示さず、これに対して比較物質として使用される市販のアルコールエトキシレートは、通常従来技術から公知の非イオン界面活性剤のように、強い、ないしきわめて強い起泡傾向を示す。さらに該ポリマーを使用する場合、水溶液の表面張力の顕著な低下は観察されず、これに対して比較物質として使用されるアルコールエトキシレートは、ごく一般的に従来技術から公知であり、かつ親水化剤として使用される界面活性剤と同様に、表面張力を著しく低下させた。該ポリマーは処理した表面を水により洗浄する場合にも残留するが、その一方で比較物質として使用したポリカルボキシレートは洗い流される。

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Dezember 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/96433 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08, D06M 15/564

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06719

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 2001 (13.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 29 026.4 13. Juni 2000 (13.06.2000) DE
101 15 255.8 28. März 2001 (28.03.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **ANDRE, Valerie** [FR/DE]; Bruckstrasse 19, 67063 Ludwigshafen (DE). **BERTLEFF, Werner** [DE/DE]; Franz Marc Str. 12, 68519 Viernheim (DE). **HÄBERLE, Karl** [DE/DE]; Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE). **HUFF, Jürgen** [DE/DE]; Hagelluchstr. 48, 67063 Ludwigshafen (DE). **NÖRENBERG, Ralf** [DE/DE]; Mainzer Str. 28, 64572 Büttelborn (DE). **SCHREPP, Wolfgang** [DE/DE]; Sitzbuchweg 114, 69118 Heidelberg (DE). **MEFFERT, Helmut** [DE/DE]; Hofstr. 15, 67063 Ludwigshafen (DE).

SCHMIDT, Kati [DE/DE]; Jakob-Binder-Strasse 16, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchenbericht
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** USE OF POLYMERS CONTAINING URETHANE AND/OR UREA GROUPS FOR THE MODIFICATION OF SURFACES

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON POLYMEREN, DIE URETHAN- UND/ODER HARNSTOFFGRUPPEN AUFWEISEN, ZUR MODIFIZIERUNG VON OBERFLÄCHEN

(57) **Abstract:** The invention relates to particle shaped, line shaped, planiform or three dimensional entities comprising, at least on the surface thereof, a hydrophilically effective amount of at least one polymer containing urethane and/or urea groups in addition to ammonium groups. The ammonium groups are obtained by quaternizing or neutralizing tertiary amino groups, preferably with carbonic acid.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft teilchen-, linien-, flächen-förmige oder dreidimensionale Gebilde, die zumindest auf ihrer Oberfläche eine hydrophilhierend wirkende Menge wenigstens eines Polymers enthalten, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ammoniumgruppen aufweist. Die Ammoniumgruppen werden durch Quaternierung oder Neutralisierung von tertiären Aminogruppen, vorzugsweise mit Kohlensäure, erhalten.

WO 01/96433 A1

Verwendung von Polymeren, die Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisen, zur Modifizierung von Oberflächen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde, die zumindest auf ihrer Oberfläche eine hydrophilierend wirkende Menge eines Polymers aufweisen, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ammoniumgruppen aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Polymer, bestehend aus wenigstens einem Polyisocyanat und wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und mindestens einer tertiären Aminogruppe in eingebauter Form sowie ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde.

Gegenstände aus synthetischen Materialien, wie duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe, weisen in der Regel hydrophobe Oberflächeneigenschaften auf. Vielfach sind hydrophobe Eigenschaften jedoch unerwünscht, wenn die Gegenstände beklebt, beschichtet, bedruckt, gefärbt oder lackiert werden sollen, da die meisten Klebstoffe, Beschichtungsmittel oder Anstrichmittel auf hydrophoben Oberflächen nur unzureichende Haftung zeigen. Hydrophobe Eigenschaften sind auch bei flächenförmigen textilen Gebilden, wie insbesondere Vliesstoffen unerwünscht. Vliesstoffe werden z. B. als Putz- und Wischtücher, Spültücher und Servietten verwendet. Bei diesen Anwendungen ist es wichtig, dass z. B. verschüttete Flüssigkeiten, wie Milch, Kaffee usw. beim Aufwischen rasch und vollständig aufgesaugt und feuchte Oberflächen möglichst vollständig getrocknet werden. Ein Putztuch saugt Flüssigkeiten umso rascher auf, je schneller deren Transport auf der Faseroberfläche erfolgt, wobei Fasern mit hydrophiler Oberfläche von wässrigen Flüssigkeiten leicht und rasch benetzt werden.

Um die Oberflächen von Folien oder Formkörpern zu hydrophilieren sind verschiedene Verfahren üblich. Z. B. können die Oberflächen von Kunststoffartikeln durch gasförmiges Fluor aktiviert werden. Dieses Verfahren erfordert allerdings das Arbeiten mit dem hochgiftigen Gas Fluor unter einem erhöhten apparativen Aufwand. Daneben werden Korona- oder Plasmabehandlungen angewandt, um die

Hydrophilie der Oberfläche verschiedener Materialien wie Kunststoffen oder Metallen zu erhöhen.

Zur Verbesserung der Wasseraufnahmeeigenschaften von Vliesstoffen werden auch oberflächenaktive hydrophilierende Agentien, wie Emulgatoren, Tenside oder Netzmittel eingesetzt. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Anfangshydrophilie erreicht. Diese Vliesstoffe weisen aber den Nachteil auf, dass die hydrophilen Agentien durch Wasser oder andere wässrige Medien allmählich ausgewaschen werden.

Nach mehrmaligem Wasserkontakt wird das Erzeugnis zunehmend hydrophober. Ein weiterer Nachteil der bekannten oberflächenaktiven Agentien besteht in der starken Herabsetzung der Grenzflächenspannung von Wasser, so dass in vielen Anwendungen, insbesondere bei Hygiene- und Windelvliesen die Permeationsneigung und das Netzvermögen der aufgesaugten Flüssigkeit unerwünscht erhöht ist.

Die WO 98/27263 offenbart beständig hydrophile Polymerbeschichtungen für Polyester-, Polypropylen- und ähnliche Fasern. Die Beschichtung enthält bestimmte Polyoxyproylamine oder Polypropylenoxidpolymere und Ethylentherephthalateinheiten enthaltende hydrophile Polyestercopolymere.

Die WO 97/00351 beschreibt dauerhaft hydrophile Polymerbeschichtungen für Polyester-, Polyethylen- oder Polypropylenfasern und -gewebe, die hydrophile Copolyester sowie Polypropylenoxidpolymere enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hydrophil ausgerüstete teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde sowie ein Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenhydrophilie derartiger Gebilde bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein teilchen-, linien-, flächenförmiges oder dreidimensionales Gebilde, enthaltend zumindest auf seiner Oberfläche eine hydrophilierend wirkende Menge wenigstens eines Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ammoniumgruppen aufweist.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind linien- oder flächenförmige textile Gebilde. Andere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind Kunststofffolien oder Kunststoffformkörper.

Der Begriff "teilchenförmige Gebilde" umfasst den Bereich der feinen Pigmente bis hin zu makroskopischen Partikeln. Dazu zählen insbesondere solche mit einer Teilchengrößen von 1 nm bis 10 mm insbesondere 10 nm bis 1 mm, die vorzugsweise in einem Medium dispergierbar oder dispergiert sind. Als Beispiele lassen sich Pigmente, mineralische oder metallische Füllstoffe oder unbelebte organische Materialien nennen.

Unter linienförmigen Gebilden werden insbesondere Fasern, Filamente, Garne, Fäden und dergleichen verstanden. Flächenförmige Gebilde sind insbesondere Gewebe, Gewirke, Filze, Vliese oder Vliesstoffe, wobei letztere bevorzugt sind. Zur Herstellung eines Vliesstoffs wird ein Gefüge von Fasern (Vlies) abgelegt, das anschließend nach unterschiedlichen Verfahren zu Vliesstoffen verfestigt wird. Z. B. wird das Vlies mit einem wässrigen Bindemittel, z. B. einem Polymerlatex behandelt und anschließend, gegebenenfalls nach Entfernung von überschüssigem Bindemittel, getrocknet und gegebenenfalls gehärtet. Flächenförmige Gebilde sind auch Folien, Papier und vergleichbare zweidimensionale Gebilde.

Unter linienförmigen textilen Gebilden werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch Textilverbundstoffe, wie z. B. Teppiche, kaschierte und laminierte Textilien etc. verstanden.

Dreidimensionale Gebilde sind allgemein Formkörper unterschiedlichster Dimensionen. Dazu zählen insbesondere Formkörper aus Holz, Papier, Metallen, Kunststoffen, keramischen Trägern, Geweben aus natürlichen oder synthetischen Fasern in Form von Fluffs, Tissues etc.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind linien- oder flächenförmige textile Gebilde. Andere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind Kunststofffolien oder Kunststoffformkörper.

Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäß eingesetzten Gebilde wenigstens ein natürliches oder synthetisches polymeres Material.

Beispiele für derartige Materialien sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methyl-penten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen, wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultra-

hoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE).

Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere radikalisch oder mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1. genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexandien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1. genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren, wie z. B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze, inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α-methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6. genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von α,β-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9. genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd, oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide, z. B. ausgehend von p-Phenylendiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Geeignet sind auch Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Geeignet sind ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolya-

mide sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern, wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.

28. Geeignet sind ganz allgemein binäre und polynäre Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

Bevorzugt sind teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde, die wenigstens ein polymeres Material umfassen, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, Polyestern, Polyamiden, Polyacrylnitril, Polyaromaten, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Polyurethanen und Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Gebilden um Kunststofffasern insbesondere aus Polyolefinen, wie z. B. Polyethylen und Polypropylen, Polyestern, Polyacrylnitril und Polyamiden, wie z. B. Polyamid 6 und Polyamid 66.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Gebilden weiterhin um flächenförmige Gebilde und insbesondere um Filme oder Folien. Diese enthalten vorzugsweise ein Polymer, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, wie Polyethylen und/oder Polypropylen, Polymeren halogenierter Monomerer, wie z. B. Polyvinylchlorid und/oder Polytetrafluorethylen, Polyestern und Mischungen davon.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Gebilde weiterhin um einen Formkörper. Dieser umfasst vorzugsweise wenigstens ein polymeres Material, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, wie z. B. Polyethylen und/oder Polypropylen, Polyaromaten, wie Polystyrol, Polymeren halogenierter Monomerer, wie Polyvinylchlorid und/oder Polytetrafluorethylen, Polyestern, Polyacrylnitril, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren, Polyamiden, wie Polyamid 6 und/oder Polyamid 66, Polyurethanen und Mischungen davon.

Erfindungsgemäß wird zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften wenigstens ein Polymer eingesetzt, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ammoniumgruppen aufweist.

Bevorzugt sind Polymere, die

a) wenigstens ein Polyisocyanat und

b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und zusätzlich mindestens einer tertiären Aminogruppe

eingebaut enthalten. Dabei liegt im Polymer wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen der Komponente b) in Form von Ammoniumgruppen vor. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den tertiären Aminstickstoffen der Verbindungen der Komponente b) und/oder des Polymers entweder durch Protonierung oder durch Quaternisierung erzeugen. Im Polymer liegt dann wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form seiner Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs-(Protonierungs-) und/oder Quaternierungsmittel vor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Neutralisierungsmittel um Kohlensäure.

Die Polyisocyanate a) sind vorzugsweise ausgewählt unter Verbindungen mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen, Isocyanatpräpolymeren mit einer mittleren Anzahl von 2 bis 5 Isocyanatgruppen und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin Verbindungen, die zusätzlich zu oder anstelle von freien Isocyanatgruppen funktionelle Gruppen aufweisen, welche Isocyanatgruppen freisetzen oder wie Isocyanatgruppen reagieren. Dazu zählen z. B. verkappte Isocyanatgruppen, Uretdiongruppen, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Verbindungen. Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden Verbindungen handelt es sich insbesondere um einfache Triisocyanatoisocyanurate, d. h. cyclische Trimere von Diisocyanaten, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Biuretgruppen aufweisende Verbindungen können z. B. erhalten werden durch Addition von drei Molekülen Diisocyanat an ein Molekül Wasser. Verkappte Isocyanatgruppen entstehen bei der Umsetzung mit einem Blockierungsmittel, das beim Erhitzen der blockierten Isocyanatgruppen auf eine Temperatur, die mindestens der sogenannten Deblockierungstemperatur entspricht, die Isocyanatgruppen wieder freisetzt. Verbindungen, die Isocyanatgruppen blockieren (verkappen oder schützen) sind die üblichen, dem Fachmann bekannten. Dazu zählen z. B. Phenole, Ca-

prolactam, Imidazole, Pyrazole, Pyrazoline, 1,2,4-Triazole, Diketopiperazine, Malonsäureester und Oxime.

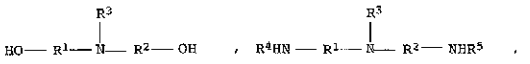
Bevorzugt werden als Komponente a) aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate eingesetzt. Geeignete aliphatische Diisocyanate weisen dann vorzugsweise einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen auf. Geeignete cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate weisen vorzugsweise einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen auf. Geeignete Diisocyanate sind z. B. Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,3,3-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)propan, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische (z. B. 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Isomer), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, o- und m-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans, wie z. B. das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie Gemische davon. Bevorzugt eingesetzte Diisocyanatgemische sind die Isomerengemische des Toluylendiisocyanats und Diphenylmethandiisocyanats und insbesondere ein Toluylendiisocyanat-Isomerengemisch aus etwa 80 % 2,4- und etwa 20 % 2,6-Isomer. Bevorzugt sind weiterhin Gemische, die wenigstens ein aromatisches und wenigstens ein aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Diisocyanat umfassen. Dabei liegt das Mischungsverhältnis von aliphatischen und/oder cycloaliphatische zu aromatischen Diisocyanaten vorzugsweise in einem Bereich von etwa 4:1 bis 1:4. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat sowie Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat enthalten. Ein geeignetes Triisocyanat ist z. B. Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat. Weiterhin geeignet sind Isocyanatpräpolymere und Polyisocyanate, die durch Addition der zuvor genannten Diisocyanate an polyfunktionelle Hydroxyl- oder Amingruppen-haltige Verbindungen erhältlich sind. Dazu zählen z. B. die niedermolekularen Addukte von 3 Mol Diisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat etc. an dreiwertige Alkohole, wie z. B. Trimethylolpropan mit einem Molekulargewicht von in der Regel höchstens 400 g/Mol. Bevorzugt werden Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Mischungen davon eingesetzt.

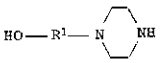
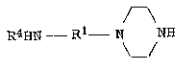
Bevorzugt sind die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Verbindungen der Komponente b) ausgewählt unter Hydroxylgruppen, primären und sekundären Aminogruppen und Thiolgruppen. In

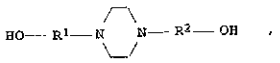
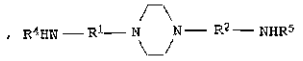
Abhängigkeit von diesen Gruppen resultieren Polymere, die Urethangruppen, Harnstoffgruppen und/oder Thiocarbamatgruppen aufweisen.

Geeignete Verbindungen b) sind z. B. tertiäre Amine, bei denen der Aminstickstoff drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Hydroxyalkyl- und/oder Aminoalkylgruppen, aufweist. Geeignete Verbindungen b) sind weiterhin tertiäre Amine, bei denen der Aminstickstoff zwei Hydroxyalkyl- und/oder Aminoalkylgruppen und eine weitere Gruppe aufweist, die ausgewählt ist unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl.

Bevorzugt umfasst die Komponente b) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formeln



worin

R^1 und R^2, die gleich oder verschieden sein können, für C_2-C_8-Alkylen stehen,
R^3 für C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C_1-C_4-alkyl steht,
R^4 und R^5, die gleich oder verschieden sein können, für H oder C_1-C_6-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Verbindungen b) sind Bis(aminopropyl)methylamin, Bis(aminopropyl)piperazin, Methyldiethanolamin und Mischungen davon.

Geeignete Verbindungen b) sind weiterhin Polyether, die wenigstens ein tertiäres Stickstoffatom und mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen, vorzugsweise zwei Hydroxylgruppen, aufweisen. Diese sind z. B. durch Alkoxilierung primärer Amine, wie z. B. Methylamin, oder durch Alkoxilierung von Diaminen, die primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, wie z. B. N,N'-Dimethylhydrazin, nach üblichen, dem Fachmann bekannten Ver-

fahren erhältlich. Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polyether in einem Bereich von 500 bis 6000 g/Mol.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere können zusätzlich zu den Komponenten a) und b) weitere Komponenten eingebaut enthalten, wie sie zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen üblich sind. Dazu zählen z. B. von der Komponente b) verschiedene Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, wie sie üblicherweise als Kettenverlängerer eingesetzt werden.

Bei den zusätzlichen Komponenten der Polymere handelt es sich bevorzugt um Diole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 500.

Bevorzugt werden als zusätzliche Komponente Diole eingesetzt. Brauchbare Diole sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Aminoalkohole sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc.

Geeignete zusätzliche Diamine sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan.

Geeignete Diamine sind auch Diamine der Formel R^a-NH-$(CH_2)_{2-3}$-NH_2, wobei R^a für C_8- bis C_{22}-Alkyl oder C_8- bis C_{22}-Alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1,2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann. Das Molekulargewicht dieser Diamine liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 160 bis 400.

Weiterhin geeignete Diamine, die üblicherweise als Kettenverlängerer eingesetzt werden, sind z. B. Hexamethylendiamin, Piperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan etc.

Die zuvor genannten zusätzlichen Komponenten können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. Vorzugsweise werden keine Kettenverlängerer eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere können zusätzlich wenigstens eine weitere Verbindung mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe (Abstopper) eingebaut enthalten. Bei

dieser Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Hydroxyl- oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe. Geeignete Verbindungen mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe sind z. B. monofunktionelle Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol etc. Geeignet sind auch Amine mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, wie z. B. Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin etc. Geeignet sind auch Abstopper, die eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und wenigstens eine tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppe aufweisen. Beispiele hierfür sind z. B. N,N-Dialkylaminoalkohole oder -amine.

Bevorzugt sind Polymere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis 50000, bevorzugt 2000 bis 20000, aufweisen.

Bevorzugt weisen die Polymere einen Ammoniumgehalt von 0,1 bis 5 mol Ammonium/kg, bevorzugt 0,5 bis 3 mol/kg (Mol Säure/kg Polymer) auf.

Bevorzugt liegt der Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen in einem Bereich von 2 bis 8 mol/kg, besonders bevorzugt 3 bis 8 mol/kg, insbesondere 4 bis 8 mol/kg.

Quartäre Gruppen lassen sich aus den tertiären Aminstickstoffen der Verbindungen der Komponente b) bzw. der Polymere, die die Komponente b) eingebaut enthalten, z. B. entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Quaternierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln, wie C_1-C_8-Alkylhalogeniden oder -sulfaten, Benzylhalogeniden etc. erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Die Neutralisation und/oder Quaternierung kann je nach Anwendungszweck partiell, z. B. zu 10 bis 90 %, oder vollständig, d. h. zu 100 %, erfolgen. Die Neutralisation kann vor, während oder nach der Polyaddition erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Neutralisierungsmittel Kohlensäure. Die Kohlensäure kann als wässrige Lösung, als gasförmiges, festes oder flüssiges Kohlendioxid oder als Hydrogencarbonat, insbesondere als Hydrogencarbonat mit einwertigen Gegenkationen, wie Alkalimetallkationen, z. B. Natrium, Kalium, Lithium oder Gemischen davon, eingesetzt werden. Vorzugsweise setzt man die Kohlensäure in Form von Kohlendioxid ein. Die Zugabe des Kohlendioxids kann unter Normaldruck oder Überdruck von z. B. bis zu 100 bar erfolgen. Wird die

wässrige Lösung des neutralisierten Polymers von einem Co-Lösungsmittel befreit, das z. B. bei der Polyaddition als Lösungsvermittler diente, so erfolgt die Lösungsmittelabtrennung zweckmäßigerweise unter kontinuierlicher Zufuhr von Kohlensäure, insbesondere in Form von Kohlendioxid.

Es hat sich gezeigt, dass Polymere, worin wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit Kohlensäure vorliegen, eine besonders gute hydrophilierende Wirkung aufweisen und außerdem eine hohe Permanenz zeigen, d. h. die Polymere werden im Kontakt mit wässrigen Lösungsmitteln nicht oder nur langsam von Oberflächen ausgewaschen, die mit den Polymeren behandelt worden sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polymer, bestehend aus

a) wenigstens einem Polyisocyanat und

b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und mindestens einer tertiären Aminogruppe,

in eingebauter Form, worin wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs- und/oder Quaternierungsmittel vorliegt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten und der erfindungsgemäßen Polymere erfolgt durch Umsetzung wenigstens eines Polyisocyanats a) mit wenigstens einer Verbindung der Komponente b) sowie gegebenenfalls zusätzlichen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen. Dabei liegt das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Komponente a) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten b) und gegebenenfalls zusätzlicher Verbindungen im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,6:1 bis 1,4:1, bevorzugt 0,9:1 bis 1,1:1, insbesondere 0,9:1 bis 1:1. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Bevorzugt sind Lösungsmittel, die mit Wasser unbegrenzt mischbar sind. Bevorzugt sind weiterhin Lösungsmittel, die einen Siedepunkt bei Normaldruck im Bereich von etwa 40 bis 100 °C aufweisen. Geeignet sind aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und bevorzugt Ketone, wie Aceton und Methylethylketon. Gewünschtenfalls kann die Reaktion unter einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. unter Stickstoff, erfolgen. Des Weiteren erfolgt die Reaktion vorzugsweise bei Umgebungsdruck oder unter er-

höhtem Druck, insbesondere dem Eigendruck der Reaktanten unter den Reaktionsbedingungen. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5 bis 180 °C, insbesondere 20 bis 150 °C. Werden als Komponente b) sowie gegebenenfalls als zusätzliche Komponenten überwiegend Verbindungen eingesetzt, die als gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen primäre und/oder sekundären Aminogruppen aufweisen, so kann die Reaktion gewünschtenfalls in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen, welches aktive Wasserstoffatome aufweisen kann. Neben den zuvor genannten werden dann bevorzugt Alkohole wie Methanol und Ethanol, Gemische aus Alkoholen und Wasser, Gemische aus Ketonen und Wasser sowie Gemische aus Alkoholen und den zuvor genannten Ketonen eingesetzt. Weisen die resultierenden Polymere noch freie Isocyanatgruppen auf, so können diese abschließend inaktiviert werden. Die Reaktionszeit kann in einem Bereich von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden liegen. Die Reaktion kann in Gegenwart üblicher Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)octoat oder Diazabicyclo[2.2.2]octan durchgeführt werden. Geeignete Polymerisationsapparate sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen z. B. Rührkessel, die gewünschtenfalls mit Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme ausgestattet sind. Wird bei der Herstellung der Polymeren ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses im Anschluss durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden. Vor dem Abtrennen des Lösungsmittels kann dem Polymer zusätzlich Wasser zugegeben werden. Schwersiedende Lösungsmittel können gewünschtenfalls auch in der Lösung verbleiben, wobei deren Anteil jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymers, betragen soll.

Die Polymere können in Mischungen oder in Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen, wie z. B. anionischen, nichtionischen oder kationischen Tensiden bzw. Netzmitteln, eingesetzt werden. Sie können auch in Mischung mit weiteren Polymeren eingesetzt werden, wobei dadurch unter Umständen noch eine Verstärkung der oberflächenmodifizierenden Wirkung erzielt werden kann.

Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymere mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und Ammoniumgruppen eignen sich in vorteilhafter Weise zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde. Der Begriff "Modifizierung der Oberflächeneigenschaften" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung weit verstanden. Dazu zählt vor allem die Hydrophilierung, worunter in der Regel eine Verbesserung der Benetzbarkeit mit Wasser bzw. einer wässrigen Flüssigkeit verstanden wird. Eine verbesserte Benetzbarkeit geht in der Regel einher mit einer schnelleren und/

oder vermehrten Flüssigkeitsaufnahme und/oder einer verbesserten Flüssigkeitsretention, im Allgemeinen auch unter Druck. Zur "Modifizierung von Oberflächen" gehört erfindungsgemäß aber auch eine Verbesserung der Haftungswirkung, eine verbesserte antistatische Wirkung, eine Antibeschlagwirkung, verbesserte Trageeigenschaften, z. B. bei Hygieneprodukten, und/oder ein verbesserter Griff.

Die erfindungsgemäßen Gebilde eignen sich im Allgemeinen vorteilhaft für alle Einsatzbereiche, bei denen Wasser oder wässrige Flüssigkeiten mit in unmodifiziertem Zustand im Wesentlichen hydrophoben Materialien in Kontakt kommen. Dazu zählt insbesondere das rasche Aufsaugen und/oder der rasche Transport von Wasser in an sich hydrophobe Materialien. Die erfindungsgemäßen Gebilde sind weiterhin im Allgemeinen dort vorteilhaft einsetzbar, wo durch Modifizierung von Oberflächen im Sinne einer Hydrophilierung verbesserte Hafteigenschaften, verbesserte antistatische Eigenschaften, verbesserte Antibeschlageigenschaften, ein verbesserter Griff und/oder ein verbesserter Tragekomfort erreicht werden kann.

Die erfindungsgemäßen Gebilde eignen sich vorteilhaft in oder als Synthesefasern, Geweben, Gewirken, Vliesstoffen, Filzen, Textilverbundstoffen, wie z. B. Teppichen, kaschierten und laminierten Textilien etc. Sie eignen sich weiterhin in vorteilhafter Weise für den Einsatz in Windeln, Hygieneeinlagen, Putz- und Wischtüchern, Spültüchern, Servietten, Landwirtschafts- und/oder Geotextilien sowie für Filteranwendungen.

Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymere sind als Hydrophiliermittel für die oben genannten Materialien, insbesondere für Synthesefasern, beispielsweise solche aus Polyethylen, Polypropylen, Polyestern, Polyacrylnitril und Polyamiden geeignet. Außerdem eignen sich die Polymere zur Verbesserung der Bedruckbarkeit und Klebbarkeit von Filmen und Folien, beispielsweise solchen aus Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen und Polyestern.

Außerdem lassen sich die antistatischen Eigenschaften von Filmen und Folien durch Verwendung der Polymere verbessern.

Die Verwendung der Polymere führt bei Formkörpern ebenfalls zu einer Verbesserung der Oberflächeneigenschaften, so dass diese besser bedruckbar oder beklebbar sind und bessere antistatische Eigenschaften besitzen. Typische Formkörper sind beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyestern, Polyacrylnitril, Styrol-Acrylni-

tril-Copolymeren (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren (ABS), Polyamiden, wie Polyamid 6 oder Polyamid 6,6, Polyurethanen und/oder Mischungen der vorgenannten Kunststoffe aufgebaut.

Außerdem führt die Verwendung von Polymeren mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und Ammoniumgruppen zu einer Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit von hydrophoben, nichtleitenden Materialien, insbesondere den vorgenannten Kunststoffen, und verbessert damit deren antistatische Eigenschaften. Ferner sind die Polymere geeignet, die Beschlagsneigung von Kunststofffolien zu reduzieren.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel gegenüber bekannten Hydrophiliermitteln liegt außerdem darin, dass sie nicht zu einer nennenswerten Herabsetzung der Oberflächenspannung von Wasser führen.

Die Ausrüstung der erfindungsgemäßen teilchen-, linien-, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebilde mit den Polymeren kann nach den Verfahren erfolgen, wie man sie üblicherweise zur Hydrophilierung der vorgenannten Gebilde mit Hydrophiliermitteln des Standes der Technik anwendet. Üblicherweise behandelt man hierzu das Gebilde mit einer verdünnten, vorzugsweise wässrigen Lösung des Polymers in einer für die Art des Gebildes üblichen Weise, z. B. durch Spülen, Tauchen, Besprühen, Bepflatschen oder ähnlichen Methoden, wie sie üblicherweise bei der Ausrüstung von textilen Geweben oder Folien eingesetzt werden. Der Polymergehalt der Lösungen liegt in der Regel im Bereich von wenigstens 0,01 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung. Vorzugsweise setzt man zur Behandlung wässrige Lösungen der Polymere ein. Die zur Hydrophilierung erforderliche Menge an Polymer wird von der Oberfläche absorbiert und verbleibt nach dem Trocknen auf ihr haften. Die zur Erzielung einer wirksamen Hydrophilierung erforderlichen Mengen stellen sich dabei automatisch ein und sind äußerst gering. Bei Gebilden mit glatter Oberfläche wie Folien und ähnlichen Gebilden reichen bereits 0,1 mg/m^2 Polymer aus.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Hydrophilierung von Oberflächen kann man das Polymer auch dem Werkstoff, aus dem das Gebilde aufgebaut ist, zusetzen und anschließend hieraus das Gebilde herstellen. Beispielsweise kann man bei Ausrüstung von thermoplastischen Kunststoffen das Polymer als Feststoff mit dem Kunststoffmaterial kompoundieren. Das so ausgerüstete Kunststoffmaterial wird dann nach den üblichen Verfahren zu Folien, beispielsweise durch Extrusion, oder zu Faser-

materialien, beispielsweise durch ein Schmelzspinnverfahren, weiter verarbeitet.

Die einfache Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymere erlaubt den Einsatz in vielen Anwendungsbereichen, beispielsweise als Hydrophiliermittel für Vliesstoffe, die z. B. in Windeln, Hygieneeinlagen, Textilien, Landwirtschafts- oder Geotextilien oder Filteranlagen eingesetzt werden. Die mit den Polymeren ausgerüsteten Kunststofffasern können ihrerseits zu Textilien weiterverarbeitet werden. Durch die Hydrophilierung wird in der Regel auch die Wasserdampfdurchlässigkeit und der Kapillartransport von Schweiß verbessert sowie das Anschmutzverhalten gegenüber vielen hydrophoben Schmutzarten verringert. Außerdem wird die Wiederablösbarkeit von Schmutz positiv beeinflusst. Weiterhin kann man die Polymere als Antistatikausrüstung für Kunststofffolien oder Siliziumwafer verwenden.

Ein geeignetes Maß zur Beurteilung der Hydrophilie/Hydrophobie der Oberfläche eines teilchen-, linien-, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebildes ist die Messung des Randwinkels von Wasser an der jeweiligen Oberfläche (siehe z. B. Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage, S. 372 "Benetzung", Georg Thieme Verlag (1995)). Dabei spricht man in der Regel von hydrophoben Oberflächen, wenn der Kontaktwinkel von Wasser größer als 90° ist. Bevorzugt bewirkt der Einsatz wenigstens eines Polymers mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und Ammoniumgruppen eine Abnahme des Randwinkels um mindestens 10°, bevorzugt um mindestens 30°, gegenüber der unmodifizierten hydrophoben Oberfläche.

Vorteilhafterweise werden bei den erfindungsgemäßen Gebilden, die aus dem Stand der Technik bekannten nachteiligen Auswirkungen auf die Grenzflächenspannung von wässrigen Lösungen sowie eine erhöhte Migrationsneigung in der Regel nicht beobachtet.

Vorteilhafterweise zeichnen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere sowie mit ihnen oberflächenmodifizierte Gebilde durch eine besonders gute Verträglichkeit mit Polymerschmelzen aus. Sie eignen sich somit in der Regel auch als Additive zu einer Schmelze von polymeren Faser- bzw. Formkörperrohstoffen. Die Polymere können jedoch auch als Nachbehandlungsmittel zur Modifizierung der Gebilde eingesetzt werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nichteinschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

I. Messmethoden

I.1 Randwinkelmessung

Das jeweilige Substrat wird mit einer 0,5 gew.-%igen Lösung des Polymers 30 Minuten bei 21 °C unter Rühren behandelt. Die Probe wird dann geteilt. Eine Hälfte wird unmittelbar nach der Behandlung getrocknet (RW1), die andere Hälfte wird ca. 1 Sekunde in destilliertes Wasser getaucht und dann getrocknet (RW2). An beiden Proben wurden die Randwinkel mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur bestimmt.

I.2 Messung der Hydrophilie

Methode A

Die Messung erfolgte an einem Polypropylenvlies. Hierzu wird das Vlies mit einer wässrigen, 0,5 gew.-%igen Lösung des Polymers behandelt und anschließend getrocknet. Auf das zu messende Substrat wird ein Tropfen Wasser aufgesetzt. Die Benetzung des Vlieses durch das Wasser wird visuell mittels einer Punkteskala von 1 bis 10 beurteilt. Hierbei bedeuten 0 Punkte keine Benetzung und 10 Punkte ein sofortiges Zerlaufen des Tropfens.

Methode B

Das Vlies wurde vorbehandelt wie unter Methode A beschrieben. Auf das Vlies wurden neun Tropfen Wasser aufgebracht. Die verstrichene Zeit, bis die Tropfen vollständig in das Vlies eingezogen waren, wurde bestimmt.

I.3 Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Messung erfolgte an 100 ml einer wässrigen, 0,5 gew.-%igen Lösung des Polymers mittels eines Tensiometers der Fa. Lauda Modell TE1C.

I.4 Bestimmung der Affinität durch Reflektometrie

Wie von J.C. Dijt et al., Colloids Surf. 51 (1990) 141, beschrieben, wird ein Polypropylenfilm, der auf einem Siliziumwafer aufgebracht wurde, mit einer wässrigen Polymerlösung in Kontakt gebracht. Durch Analyse der Polarisationsrichtung eines reflektier-

ten Laserstrahls kann die adsorbierte Menge in situ bestimmt werden.

II. Herstellungsbeispiele

Herstellungsbeispiel 1: Polyharnstoff aus Isophorondiisocyanat und Bis(aminopropyl)piperazin - Neutralisation mit Salzsäure

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 20,0 g (0,1 Mol) Bis(aminopropyl)piperazin in 200 g Aceton gelöst. Dazu wurden 22,2 g (0,1 Mol) Isophorondiisocyanat so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 30 °C stieg. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde am Rückfluss gerührt und anschließend 110 g HCl (1 n) und 100 g Wasser zugegeben. Anschließend wurde das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 16,7 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,2. Der Ammoniumgehalt des Polymeren betrug 2,61 mol/kg. Der Harnstoffgehalt des Polymeren betrug 4,74 mol/kg.

Herstellungsbeispiel 2: Polyharnstoff aus Isophorondiisocyanat und Bis(aminopropyl)methylamin - Neutralisation mit Salzsäure

Analog der Herstellungsvorschrift für den Polyharnstoff 1 wurde ein Polyharnstoff aus 14,5 g (0,1 Mol) Bis(aminopropyl)methylamin und 22,2 g (0,1 Mol) Isophorondiisocyanat hergestellt. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 25,5 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,7. Der Ammoniumgehalt des Polymeren betrug 2,72 mol/kg. Der Harnstoffgehalt des Polymeren betrug 5,45 mol/kg.

Herstellungsbeispiel 3: Polyurethan aus Isophorondiisocyanat und Methyldiethanolamin - Neutralisation mit Salzsäure

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 11,92 g (0,1 Mol) Methyldiethanolamin in 200 g Aceton gelöst. Dazu wurden 22,2 g (0,1 Mol) Isophorondiisocyanat so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 30 °C stieg. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 8 Stunden am Rückfluss gerührt. Anschließend gab man 100 g HCl (1 n) zu und destillierte das Aceton unter vermindertem Druck ab. Man erhielt eine Polyurethanlösung mit einem Feststoffgehalt von 29,7 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,2. Der Ammoniumgehalt des Polymeren betrug 2,93 mol/kg. Der Urethangehalt des Polymeren betrug 5,86 mol/kg.

Herstellungsbeispiel 4: Polyharnstoff aus Isophorondiisocyanat und Bis(aminopropyl)methylamin - Neutralisation mit Salzsäure

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 174 g (1,2 Mol) Bis(aminopropyl)methylamin in 1200 g Aceton gelöst und mit 1140 g HCl (1 n) neutralisiert. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 20 Minuten 266,4 g (1,2 Mol) Isophorondiisocyanat getropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde am Rückfluss gerührt und anschließend das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 36,3 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,3. Der Ammoniumgehalt des Polymeren betrug 2,59 mol/kg. Der Harnstoffgehalt des Polymeren betrug 5,45 mol/kg.

Herstellungsbeispiel 5: Polyharnstoff aus Hexamethylendiisocyanat und Bis(aminopropyl)methylamin - Neutralisation mit Salzsäure

Analog zu Polyharnstoff 4 wurde ein Polyharnstoff aus 7,25 g (0,05 Mol) Bis(aminopropyl)methylamin und 8,41 g (0,05 Mol) Hexamethylendiisocyanat hergestellt. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 40,3 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,4. Der Ammoniumgehalt des Polymeren betrug 3,19 mol/kg. Der Harnstoffgehalt des Polymeren betrug 6,39 mol/kg.

Herstellungsbeispiel 6: Polyharnstoff aus Isophorondiisocyanat und Bis(aminopropyl)methylamin - Neutralisation mit Milchsäure

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 29,0 g (0,2 Mol) Bis(aminopropyl)methylamin in einer Mischung aus 180 g Wasser, 200 g Aceton und 20 g 90%iger Milchsäure gelöst. Dazu wurde über einen Zeitraum von 20 Minuten 44,4 g (0,2 Mol) Isophorondiisocyanat getropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde am Rückfluss gerührt und anschließend das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 36,4 Gew.-%. Der Ammoniumgehalt des Polymeren betrug 2,72 mol/kg. Der Harnstoffgehalt des Polymeren betrug 5,45 mol/kg.

Herstellungsbeispiel 7: Polyharnstoff aus Isophorondiisocyanat und Bis(aminopropyl)methylamin - Neutralisation mit Kohlensäure

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 106,32 g (0,733 mol) Bis(aminopropyl)methylamin und 770 g Wasser bei Raum-

temperatur vorgelegt. In diese Lösung wurde mit einem Strom von 4 l/h 60 min lang Kohlendioxid eingeleitet. Dann fügte man 631 g Aceton hinzu, erwärmte das Reaktionsgemisch auf 46 °C und tropfte innerhalb von 40 min 162,8 g (0,733 mol) Isophorondiisocyanat zu. Nach zweistündigem Rühren bei 50 °C wurde das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei weiter Kohlendioxid mit 4 l/h eingeleitet wurde. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 25,5 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,8.

III. Anwendungstechnische Beispiele

III.1 Messung des Randwinkels

Die Messung des Randwinkels erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1:

Beispiel-Nr.	Additiv	Randwinkel RW1
1 (Vergleich)	kein Additiv	105°
2 (Vergleich)	handelsübliches Alkoholethoxilat	58°
3 (Vergleich)	handelsüblicher, hydrophilierend wirkender Polyetherester	86°
4	Herstellungsbeispiel 1	9°
5	Herstellungsbeispiel 2	7° bzw. 11° *)
6	Herstellungsbeispiel 3	10°
7	Herstellungsbeispiel 4	6°
8	Herstellungsbeispiel 5	22°
9	Herstellungsbeispiel 6	7° bzw. 20° *)
10	Herstellungsbeispiel 7	10°

*) beim Wiederholungsversuch gemessene Werte

Die RW2-Werte unterscheiden sich bei den erfindungsgemäßen Polymeren nicht signifikant von den RW1-Werten. Damit ist gezeigt, dass der Hydrophiliereffekt auch eine Spülung mit Wasser überdauert.

III.2 Messung der Hydrophilie

Die Messung der Hydrophilie erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Tabelle 2: Methode A

Beispiel-Nr.	Additiv	Hydrophilie
11 (Vergleich)	kein Additiv	0
12 (Vergleich)	handelsüblicher, hydrophilierend wirkender Polyetherester	3
13	Herstellungsbeispiel 1	9
14	Herstellungsbeispiel 2	10
15	Herstellungsbeispiel 3	9
16	Herstellungsbeispiel 4	9
17	Herstellungsbeispiel 5	7
18	Herstellungsbeispiel 6	10

Tabelle 3: Methode B

Beispiel-Nr.	Additiv	Anzahl der Tropfen eingezogen		
		sofort	nach 10 s	nach 60 s
19	kein Additiv	0	0	9
20	handelsübliches hydrophilierend wirkendes Tensid	0	2	7
21	Herstellungsbeispiel 6	7	2	0
22	Herstellungsbeispiel 2	8	0	1
23	Herstellungsbeispiel 7	9	0	0

III.3 Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4:

Beispiel-Nr.	Additiv	Oberflächenspannung [mN/m]
24 (Vergleich)	handelsübliches, hydrophilierend wirkendes Tensid	20
25 (Vergleich)	kein Additiv	72
26	Herstellungsbeispiel 6	58
27	Herstellungsbeispiel 2	58
28	Herstellungsbeispiel 7	54

III.4 Bestimmung der Affinität

Beispiel 29:

Eine 0,05 gew.-%ige Lösung des Polymers aus Herstellungsbeispiel 1 wurde auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Anschließend wurde ein Polypropylen-modifizierter Siliziumwafer bei Raumtemperatur mit der so erhaltenen Lösung mit einer Flussrate von 0,7 ml/min senkrecht angeströmt. Durch die Absorption des Polymeren wird eine Veränderung des Detektionssignals gegenüber dem polymerfreien Lösungsmittel beobachtet. Durch eine computergestützte Modellierung des Strahlengangs erhält man aus dieser Veränderung eine Belegung von 0,7 mg/m^2. Diese Belegung nimmt nicht wesentlich ab, wenn man wieder polymerfreies Lösungsmittel an die Oberfläche strömen lässt.

Weitere Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst. Man verwendete 0,01 gew.-%ige Lösungen der Polymere aus den Herstellungsbeispielen 6, 2 und 7, die auf einen pH-Wert von 7 eingestellt worden waren.

Tabelle 5:

Beispiel-Nr.	Additiv	Beobachtung
30	handelsübliches Polycarboxylat	wird durch Wasser wieder abgespült
31	Herstellungsbeispiel 6	bleibt beim Spülen mit Wasser auf der PP-Schicht
32	Herstellungsbeispiel 2	"
33	Herstellungsbeispiel 7	"

Die anwendungstechnischen Beispiele zeigen, dass es mit den erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren möglich ist, Polypropylen-Oberflächen effektiv zu hydrophilieren. Dabei zeigt keines der erfindungsgemäßen Beispiele ein signifikantes Schäumvermögen, wohingegen das als Vergleichssubstanz eingesetzte handelsübliche Alkoholethoxilat, wie die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten nichtionischen Tenside, ein starkes bis sehr starkes Schäumvermögen zeigt. Weiterhin wird bei Einsatz der Polymere keine signifikante Herabsetzung der Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung beobachtet, wohingegen das als Vergleichssubstanz eingesetzte Alkoholethoxilat, wie auch ganz allgemein die aus dem Stand der Technik bekannten und als Hydrophiliermittel eingesetzten Tenside, die Oberflächenspannung

stark herabsetzt. Die Polymere verbleiben auch beim Spülen mit Wasser auf den behandelten Oberflächen, während ein als Vergleichssubstanz eingesetztes Polycarboxylat abgespült wird.

Patentansprüche

1. Teilchen-, linien-, flächenförmiges oder dreidimensionales Gebilde, enthaltend zumindest auf seiner Oberfläche eine hydrophilierend wirkende Menge wenigstens eines Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ammoniumgruppen aufweist.

2. Gebilde nach Anspruch 1 in Form eines linien- oder flächenförmigen textilen Gebildes.

3. Gebilde nach Anspruch 2, worin das textile Gebilde aus Kunststoffasern aufgebaut ist.

4. Gebilde nach Anspruch 1 in Form einer Kunststofffolie oder eines Kunststoffformkörpers.

5. Gebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer

   a) wenigstens ein Polyisocyanat und

   b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und zusätzlich mindestens einer tertiären Aminogruppe,

   eingebaut enthält, worin wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs- und/oder Quaternierungsmittel vorliegt.

6. Gebilde nach Anspruch 5, wobei es sich bei dem Neutralisierungsmittel um Kohlensäure handelt.

7. Polymer, bestehend aus

   a) wenigstens einem Polyisocyanat und

   b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und mindestens einer tertiären Aminogruppe,

in eingebauter Form, worin wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs- und/oder Quaternierungsmittel vorliegt.

8. Polymer nach Anspruch 7, wobei es sich bei dem Neutralisierungsmittel um Kohlensäure handelt.

9. Verwendung von Polymeren, die

a) wenigstens ein Polyisocyanat und

b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und zusätzlich mindestens einer tertiären Aminogruppe,

eingebaut enthalten, worin wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs- und/oder Quaternierungsmittel vorliegt, zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften fester Stoffe.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei es sich bei dem Neutralisierungsmittel um Kohlensäure handelt.

11. Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde, bei dem man auf die Oberfläche davon eine wirksame Menge eines Polymers aufbringt, das

a) wenigstens ein Polyisocyanat und

b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und zusätzlich mindestens einer tertiären Aminogruppe,

eingebaut enthält, worin wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs- und/oder Quaternierungsmittel vorliegt.

12. Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde, bei dem man den Werkstoff, aus dem das Gebilde besteht, mit einer wirksamen Menge eines Polymers, das

a) wenigstens ein Polyisocyanat und

b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und zusätzlich mindestens einer tertiären Aminogruppe,

eingebaut enthält, worin wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs- und/oder Quaternierungsmittel vorliegt, modifiziert und hieraus das Gebilde herstellt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei es sich bei dem Neutralisierungsmittel um Kohlensäure handelt.

【手続補正書】
【提出日】平成14年6月11日(2002.6.11)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ウレタン基および／または尿素基ならびにアンモニウム基を有する少なくとも１種のポリマーの親水化有効量を、少なくともその表面上に有し、その際、ウレタン基および／または尿素基の含有率は３～８モル／ｋｇの範囲である、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物。
【請求項２】
線状もしくは平面状のテキスタイル形成物の形の請求項１記載の形成物。
【請求項３】
テキスタイル形成物がプラスチック繊維から構成されている、請求項２記載の形成物。
【請求項４】
プラスチックシートまたはプラスチック成形体の形の請求項１記載の形成物。
【請求項５】
ポリマーが
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在している、請求項１から４までのいずれか１項記載の形成物。
【請求項６】
中和剤が炭酸である、請求項５記載の形成物。
【請求項７】
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
からこれらが組み込まれた形でなっており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しており、その際、ウレタン基および／または尿素基の含有率は３～８モル／ｋｇの範囲であるポリマー。
【請求項８】
中和剤が炭酸である、請求項７記載のポリマー。
【請求項９】
固体の物質の表面特性を変性するための、
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しており、かつその際、ウレタン基および／または尿素基の含有率は３～８モル／ｋｇの範囲であるポリマーの使用。
【請求項１０】
中和剤が炭酸である、請求項９記載の使用。
【請求項１１】

粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法において、これらの表面上に
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しており、かつその際、ウレタン基および／または尿素基の含有率は３～８モル／ｋｇの範囲であるポリマーの有効量を施与することを特徴とする、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法。
【請求項１２】
粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法において、形成物を構成している材料を、
ａ）少なくとも１種のポリイソシアネートおよび
ｂ）イソシアネート基に対して反応性の基を少なくとも２つおよび付加的に第三アミノ基を少なくとも１つ有する少なくとも１種の化合物
を組み込んで含有しており、その際、第三アミノ基の少なくとも一部は少なくとも１種の中和剤および／または四級化剤との反応生成物の形で存在しており、かつその際、ウレタン基および／または尿素基の含有率は３～８モル／ｋｇの範囲であるポリマーの有効量で変性し、かつここから形成物を製造することを特徴とする、粒子状、線状、平面状もしくは三次元の形成物の表面特性を変性する方法。
【請求項１３】
中和剤が炭酸である、請求項１１または１２記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna l Application No
PCT/EP 01/06719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/08 D06M15/564

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 15 416 A (CIBA SPEZIALITÄTENCHEMIE PFERSEE) 15 October 1998 (1998-10-15) page 3, line 16 -page 5, line 7; claims 1,7,8,18; examples	1-3,5,7, 11,12
X	DE 37 19 502 A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU) 17 December 1987 (1987-12-17) page 5, line 11 - line 36; claims 1-3,6; examples page 3, line 11 -page 4, line 31	1-5,7, 11,12
X	EP 0 272 941 A (RAFFINERIA OLII LUBRIFICANTI 'R.O.L.') 29 June 1988 (1988-06-29) page 2, line 26 -page 4, line 15; claims 1,2,9; examples	1-3,5,7, 11,12

-/-

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 October 2001	02/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 01/06719

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 434 830 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES) 28 March 1980 (1980-03-28) page 2, line 1 -page 8, line 38; claims 1,7	1
A	US 5 633 307 A (DAS ET AL) 27 May 1997 (1997-05-27) column 4, line 4 - line 15 column 2, line 38 - line 44	6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/06719

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19715416	A	15-10-1998	DE	19715416 A1	15-10-1998
			AU	724928 B2	05-10-2000
			AU	5078898 A	15-10-1998
			BR	9801016 A	05-10-1999
			CN	1196360 A	21-10-1998
			EP	0872503 A1	21-10-1998
			JP	10306137 A	17-11-1998
			TR	9800574 A2	21-06-1999
			US	6080830 A	27-06-2000
			ZA	9802989 A	14-10-1998
DE 3719502	A	17-12-1987	JP	1954956 C	28-07-1995
			JP	6089323 B	09-11-1994
			JP	62295986 A	23-12-1987
			CN	87104188 A ,B	17-02-1988
			DE	3719502 A1	17-12-1987
			IT	1205148 B	15-03-1989
			US	4831098 A	16-05-1989
EP 272941	A	29-06-1988	IT	1198254 B	21-12-1988
			DE	3750467 D1	06-10-1994
			DE	3750467 T2	09-03-1995
			EP	0272941 A2	29-06-1988
			ES	2062989 T3	01-01-1995
			JP	63219685 A	13-09-1988
			US	5024674 A	18-06-1991
FR 2434830	A	28-03-1980	FR	2434830 A1	28-03-1980
US 5633307	A	27-05-1997	AT	178918 T	15-04-1999
			AU	3640495 A	03-07-1996
			CA	2204178 A1	20-06-1996
			DE	69509119 D1	20-05-1999
			DE	69509119 T2	23-12-1999
			EP	0797607 A1	01-10-1997
			ES	2133808 T3	16-09-1999
			JP	10502700 T	10-03-1998
			WO	9618668 A1	20-06-1996
			US	6090881 A	18-07-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern es Aktenzeichen
PCT/EP 01/06719

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/08 D06M15/564

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 15 416 A (CIBA SPEZIALITÄTENCHEMIE PFERSEE) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) Seite 3, Zeile 16 -Seite 5, Zeile 7; Ansprüche 1,7,8,18; Beispiele	1-3,5,7, 11,12
X	DE 37 19 502 A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) Seite 5, Zeile 11 - Zeile 36; Ansprüche 1-3,6; Beispiele Seite 3, Zeile 11 -Seite 4, Zeile 31	1-5,7, 11,12
X	EP 0 272 941 A (RAFFINERIA OLII LUBRIFICANTI 'R.O.L.') 29. Juni 1988 (1988-06-29) Seite 2, Zeile 26 -Seite 4, Zeile 15; Ansprüche 1,2,9; Beispiele	1-3,5,7, 11,12

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Oktober 2001	02/11/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Bourgonje, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 01/06719

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 434 830 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES) 28. März 1980 (1980-03-28) Seite 2, Zeile 1 -Seite 8, Zeile 38; Ansprüche 1,7	1
A	US 5 633 307 A (DAS ET AL) 27. Mai 1997 (1997-05-27) Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 15 Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 44	6

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna... s Aktenzeichen
PCT/... 01/06719

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE 19715416	A	15-10-1998	DE	19715416	A1	15-10-1998
			AU	724928	B2	05-10-2000
			AU	6078898	A	15-10-1998
			BR	9801016	A	05-10-1999
			CN	1196360	A	21-10-1998
			EP	0872503	A1	21-10-1998
			JP	10306137	A	17-11-1998
			TR	9800574	A2	21-06-1999
			US	6080830	A	27-06-2000
			ZA	9802989	A	14-10-1998
DE 3719502	A	17-12-1987	JP	1954956	C	28-07-1995
			JP	6089323	B	09-11-1994
			JP	62295086	A	23-12-1987
			CN	87104188	A ,B	17-02-1988
			DE	3719502	A1	17-12-1987
			IT	1205148	B	15-03-1989
			US	4831098	A	16-05-1989
EP 272941	A	29-06-1988	IT	1198254	B	21-12-1988
			DE	3750467	D1	06-10-1994
			DE	3750467	T2	09-03-1995
			EP	0272941	A2	29-06-1988
			ES	2062989	T3	01-01-1995
			JP	63219685	A	13-09-1988
			US	5024674	A	18-06-1991
FR 2434830	A	28-03-1980	FR	2434830	A1	28-03-1980
US 5633307	A	27-05-1997	AT	178918	T	15-04-1999
			AU	3640495	A	03-07-1996
			CA	2204178	A1	20-06-1996
			DE	69509119	D1	20-05-1999
			DE	69509119	T2	23-12-1999
			EP	0797607	A1	01-10-1997
			ES	2133808	T3	16-09-1999
			JP	10502700	T	10-03-1998
			WO	9618668	A1	20-06-1996
			US	6090881	A	18-07-2000

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 ヴァレリー アンドレ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ブルンクシュトラーセ １９
(72)発明者 ヴェルナー ベルトレフ
ドイツ連邦共和国 フィエルンハイム フランツ－マルク－シュトラーセ １２
(72)発明者 カール ヘーベルレ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー アラーハイリゲンシュトラーセ １５
(72)発明者 ユルゲン フフ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ハーゲルロッホシュトラーセ ４８
(72)発明者 ラルフ ネーレンベルク
ドイツ連邦共和国 ビュッテルボルン マインツァー シュトラーセ ２８
(72)発明者 ヴォルフガング シュレップ
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ジッツブーフヴェーク １１４
(72)発明者 ヘルムート メフェルト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ホーフシュトラーセ １５
(72)発明者 カーティ シュミット
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ヤーコプ－ビンダー－シュトラーセ １６

Ｆターム(参考) 4F006 AA11 AA12 AA14 AA15 AA16 AA17 AA19 AA20 AA22 AA31
AA32 AA33 AA34 AA35 AA36 AA37 AA38 AA40 AA58 AB37
BA07 BA10 BA11 CA09
4J034 BA02 BA06 CA04 CA12 CA15 CA16 CA17 CB03 CC05 CC34
CC45 CC52 HC03 HC12 HC13 HC17 HC18 HC52 HC64 HC67
JA01 JA02 JA41 LA16 LA32 LA36 QA05 QA07 QB05 QB19
RA07 RA09
4L033 AB05 AB06 AB07 AC07 AC15 CA50