

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-524327

(P2024-524327A)

(43)公表日 令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 18/00 (2006.01)	C 0 8 G 18/00	C 4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/78 (2006.01)	C 0 8 G 18/78	4 L 0 3 3
C 0 8 G 18/67 (2006.01)	C 0 8 G 18/67	0 1 0
C 0 8 G 18/32 (2006.01)	C 0 8 G 18/32	
C 0 8 G 18/28 (2006.01)	C 0 8 G 18/28	0 1 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-579697(P2023-579697)	(71)出願人	515266223
(86)(22)出願日	令和4年6月27日(2022.6.27)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエ ンゲゼルシャフト
(85)翻訳文提出日	令和6年2月13日(2024.2.13)		COVESTRO DEUTSCHLA ND AG
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/067544		ドイツ連邦共和国5 1 3 7 3レーパーク ーゼン、カイザー - ビルヘルム アレー 、 6 0
(87)国際公開番号	WO2023/274944	(74)代理人	100114188
(87)国際公開日	令和5年1月5日(2023.1.5)		弁理士 小野 誠
(31)優先権主張番号	21183026.0	(74)代理人	100119253
(32)優先日	令和3年7月1日(2021.7.1)		弁理士 金山 賢教
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100124855
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA( AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100129713
			弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリレート二重結合を有する非イオン性親水化ポリウレタン分散体

(57)【要約】

本発明は、a)少なくとも2 . 2の平均イソシアネート官能価を有する少なくとも1つのポリイソシアネートであって、そのうちの少なくとも1つのポリイソシアネートが、好ましくは、ウレタン、ビウレット、アロファネート、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはイソシアヌレート構造単位を有するオリゴマーポリイソシアネートである、少なくとも1つのポリイソシアネート、b)アクリロイル基を含有する少なくとも1つのモノヒドロキシ官能性化合物、c)非イオン性親水化基を含有し、少なくとも1つのさらなるイソシアネート反応性基を有する少なくとも1つの成分、およびd)少なくとも1つのジオール、トリオール、ジアミンおよび/またはトリアミンからなる反応生成物を少なくとも含み、反応生成物がイオノゲン基もイオン性親水化基も有さない、水性UV硬化性分散体に関する。本発明はまた、分散体の調製方法、ガラス繊維サイジング剤の調製のための分散体の使用、少なくとも前記タイプの分散体を含有するガラス繊維サイジング剤、前記タイプの分散体を使用して得られるサイジング剤を備えたガラス繊維、ガラス繊維強化プラスチックの調製方法、および対応するガラス繊維強化プラスチックに関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水性UV硬化性分散体であって、

- a) 少なくとも2、2の平均イソシアネート官能価を有する少なくとも1つのポリイソシアネートであって、そのうちの少なくとも1つのポリイソシアネートが、好ましくは、ウレタン、ビウレット、アロファネート、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはイソシアヌレート構造単位を有するオリゴマーポリイソシアネートである、少なくとも1つのポリイソシアネート、
- b) アクリロイル基を含有する少なくとも1つのモノヒドロキシ官能性化合物、
- c) 非イオン性親水化基を含有し、少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有する少なくとも1つの成分、
- d) 少なくとも1つのジオール、トリオール、ジアミンおよび/またはトリアミンであって、好ましくは $< 400 \text{ g/mol}$ の分子量を有する少なくとも1つのジオール、トリオール、ジアミンおよび/またはトリアミン、
- から形成される反応生成物を少なくとも含み、前記反応生成物が、イオノゲン基もイオン性親水化基も有さないことを特徴とする、分散体。

10

## 【請求項 2】

前記反応生成物が、以下の成分：

- a) 35重量%～75重量%、特に好ましくは40重量%～75重量%、非常に特に好ましくは45重量%～65重量%の成分a)、
- b) 10重量%～50重量%、特に好ましくは12重量%～35重量%、非常に特に好ましくは14重量%～32重量%の成分b)、
- c) 5重量%～40重量%、特に好ましくは7重量%～30重量%、非常に特に好ましくは15重量%～25重量%の成分c)、および
- d) 0.1重量%～25重量%、特に好ましくは0.1重量%～9重量%、非常に特に好ましくは0.1重量%～5重量%の成分d)

20

(ここで、a)からd)までのパーセンテージはそれぞれの場合において合計で100重量%になる)

の反応から得られるか、または得ることができることを特徴とする、請求項1に記載の分散体。

30

## 【請求項 3】

ポリイソシアネート成分a)が、少なくとも40重量%の程度の、室温で液体であり、イソシアヌレート、ビウレット、ウレトジオン、カルボジイミドおよび/またはイミノオキサジアジンジオン構造単位を有する、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとするオリゴマーポリイソシアネート、および60重量%以下の程度のイソホロンジイソシアネート、 $H_{6-2, 4}$ -または $H_{6-2, 6}$ -トリリデンジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2,2'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2,4-または2,6-トリリデンジイソシアネートまたはそれらのトリメチロールプロパン、ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールまたはネオペンチルグリコールとの反応生成物からなることを特徴とする、請求項1または2に記載の分散体。

40

## 【請求項 4】

ポリイソシアネート成分a)が、少なくとも70重量%の程度の、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとし、ビウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはイソシアヌレート構造単位を有するオリゴマーポリイソシアネート、および30重量%以下の程度のイソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2,2'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2,4-または2,6-トリリデンジイソシアネートからなることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の

50

分散体。

【請求項 5】

0.5重量%～40重量%の成分e)を含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の分散体。

【請求項 6】

500～1100g/molの分子量を有する少なくとも1つのモノヒドロキシ官能性ポリアルキレンオキシドポリエーテルを、成分c)として使用することを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の分散体。

【請求項 7】

成分d)が、鎖伸長度が100～200%となるような量で使用されることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の分散体。

10

【請求項 8】

50mg KOH/gポリマー未満、好ましくは20mg KOH/gポリマー未満、特に好ましくは10mg KOH/gポリマー未満、特に好ましくは5mg KOH/gポリマー未満の酸価(EN ISO 660(2009年版)による測定)を有することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の分散体。

【請求項 9】

成分d)が、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、ヒドラジン(水和物)、ヘキサメチレン-1,6-ジアミン、ジエチレントリアミンおよび/またはポリマージオール、特にポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、エポキシアクリレート、エステルアクリレート、およびポリエステルアクリレートからなる群から選択され、ここで、ポリマージオールが、好ましくは、ポリスチレン標準を用いた較正により、20で、溶離剤としてのN,N-ジメチルアセトアミド中、DIN EN ISO 13885-2:2021に従って、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により決定された、700～2200g/molの範囲の数平均分子量を有し、および成分d)が、特に好ましくは、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、ヒドラジン(水和物)、ヘキサメチレン-1,6-ジアミンおよび/またはジエチレントリアミンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の分散体。

20

30

【請求項 10】

イソシアネート官能性プレポリマーA)が、成分a)、b)およびc)を、1つまたは複数の反応工程において、過剰の成分a)で、反応させ、次いで成分d)の添加による鎖伸長工程を行い、次いでレポリマーA)を形成するための水の添加または水性レシーバー容器へのプレポリマーA)の移送による分散工程を行うことにより得られることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の分散体の製造方法。

【請求項 11】

イソシアネート官能性プレポリマーA)が、成分b)およびc)を、1つまたは複数の反応工程において、過剰の成分a)と反応させ、次いでレポリマーA)を形成するための水の添加または水性レシーバー容器へのプレポリマーA)の移送による分散工程を行い、次いで成分d)の添加による鎖伸長工程を行うことにより得られることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の分散体の製造方法。

40

【請求項 12】

ガラス繊維サイジングを製造するための、請求項1～9のいずれかに記載の分散体の使用。

【請求項 13】

請求項1～9のいずれかに記載の分散体を少なくとも含むガラス繊維サイジング。

【請求項 14】

請求項1～9のいずれかに記載の分散体を用いて得られるサイジングを備えたガラス織

50

維。

【請求項 15】

ガラス繊維強化プラスチックの製造方法であって、少なくとも以下の工程：

(A) 請求項 13 に記載のガラス繊維サイジングをガラス繊維に適用して、サイジング処理されたガラス繊維を得る工程、

(B) サイジング処理されたガラス繊維をプラスチックマトリックスに導入する工程、および

(C) ガラス繊維強化プラスチックを得るために、ガラス繊維サイジングのアクリレート基を、プラスチックマトリックスの基と少なくとも部分的に化学的に反応させて、共有結合の形成を伴う工程

を含む、方法。

【請求項 16】

請求項 14 に記載のガラス繊維または請求項 13 に記載のガラス繊維サイジングでサイジング処理されたガラス繊維を含む、ガラス繊維強化プラスチック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、a) 少なくとも 2 . 2 の平均イソシアネート官能価を有する少なくとも 1 つのポリイソシアネートであって、そのうちの少なくとも 1 つのポリイソシアネートが、好ましくは、ウレタン、ビウレット、アロファネート、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはイソシアヌレート構造単位を有するオリゴマーポリイソシアネートである、少なくとも 1 つのポリイソシアネート、b) アクリロイル基を含有する少なくとも 1 つのモノヒドロキシ官能性化合物、c) 非イオン性親水化基を含有し、少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基を有する少なくとも 1 つの成分、および d) 少なくとも 1 つのジオール、トリオール、ジアミンおよび/またはトリアミンから形成される反応生成物を少なくとも含む水性 UV 硬化性分散体であって、反応生成物が、イオノゲン基もイオン性親水化基も有さない水性 UV 硬化性分散体、その製造方法、ガラス繊維サイジングを製造するための分散体の使用、この種の少なくとも 1 つの分散体を含むガラス繊維サイジング、この種の分散体を用いて得られるサイジングを備えたガラス繊維、ガラス繊維強化プラスチックの製造方法、および対応するガラス繊維強化プラスチックに関する。

【背景技術】

【0002】

官能化ポリイソシアネートをベースとする水性コーティング剤は、それ自体当業者に公知である。それらは、例えば、1 成分コーティング剤に組み合わせられ、ガラス繊維、例えばガラス繊維強化プラスチックのコーティングに使用される。ガラス繊維に適用した後、まず水が除去される。得られた膜、いわゆるサイジングは、潜在的に存在するポリイソシアネートの反応によって架橋されている。次いで、サイジング中に存在するポリイソシアネートの反応によるさらなる架橋は、ガラス繊維がプラスチック中に組み込まれるときに起こる。

【0003】

EP 1 516 012 B1 は、少なくとも 1 つの水分散性または水溶性ブロックポリイソシアネート (A)、フリーラジカルによって重合可能な基を含有する少なくとも 1 つのポリウレタン (B)、およびフリーラジカル重合を開始することができる開始剤 (C) を含むガラス繊維サイジング組成物を開示している。

【0004】

DE 10 2009 008 949 A1 には、構造成分として、少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基およびフリーラジカルによって共重合可能な少なくとも 1 つの基を有する 1 つまたは複数のオリゴマーまたはポリマー化合物、場合によりヒドロキシ官能基および少なくとも 1 つの (メタ) アクリレート基を有する 1 つまたは複数のモノマー化合物、ポリエステルポリオール、場合によりさらなるポリオール、ポリウレタン分散体

10

20

30

40

50

に分散作用を有する、少なくとも1つのイソシアネート反応性基および付加的にイオン性基またはイオン性基を形成することができる基または非イオン性基およびイオン性基の組み合わせまたはイオン性基を形成することができる基を有する1つまたは複数の化合物、および有機ポリイソシアネートを含む、水性ポリウレタン分散体をベースとする放射線硬化性コーティング系が記載されている。

【0005】

従来技術から知られているアクリレート官能性コーティング剤は、ガラス繊維サイジングのための典型的な配合物を改善することができる相溶性を示し、これは、例えば、加工時間の著しい短縮をもたらす。ガラス繊維サイジングにおける官能性シランの使用に関する問題は、典型的なガラス繊維サイジングにおいて、他の成分の複雑な加水分解および縮合プロセスが、官能性シランと組み合わせて、しばしば、不安定な系をもたらす（中間）生成物を生じることである。（反応性）アクリレート基を有するガラス繊維のための高相溶性コーティング剤は、先行技術に記載されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】欧州特許第1516012号明細書

【特許文献2】独国特許出願公開第102009008949号明細書

【発明の概要】

【0007】

したがって、本発明の目的は、特にガラス繊維サイジングとしての使用のための、純粋に非イオニックに親水化された、アクリレート基を含有する官能化されたポリイソシアネート、およびその製造方法を提供することであった。本発明のさらなる目的は、十分に高い貯蔵安定性を有する対応するポリイソシアネートの水性分散体を提供することである。

20

【0008】

本発明によれば、これらの目的は、以下の

a) 少なくとも2.2の平均イソシアネート官能価を有する少なくとも1つのポリイソシアネートであって、そのうちの少なくとも1つのポリイソシアネートが、好ましくは、ウレタン、ビウレット、アロファネート、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはイソシアヌレート構造単位を有するオリゴマーポリイソシアネートである、少なくとも1つのポリイソシアネート、

b) アクリロイル基を含有する少なくとも1つのモノヒドロキシ官能性化合物、

c) 非イオン性親水化基を含有し、少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有する少なくとも1つの成分、

d) 少なくとも1つのジオール、トリオール、ジアミンおよび/またはトリアミンであって、好ましくは $< 400 \text{ g/mol}$ の分子量を有する少なくとも1つのジオール、トリオール、ジアミンおよび/またはトリアミン

から形成される反応生成物を少なくとも含む水性UV硬化性分散体であって、反応生成物が、イオノゲン基もイオン性親水化基も有さない水性UV硬化性分散体によって達成される。

30

40

【0009】

したがって、本発明の分散体は、高エネルギー放射線によって、または過酸化物硬化剤もしくはアゾ系硬化剤などのフリーラジカル開始剤の添加によって重合可能なアクリレート基を含有し、もはや遊離イソシアネート基を含有しない官能化ポリイソシアネートを含む。

【0010】

本発明のUV硬化性分散体中に存在する反応生成物は、以下の成分：

35重量%～75重量%、特に好ましくは40重量%～75重量%、非常に特に好ましくは45重量%～65重量%、の成分a)、

10重量%～50重量%、特に好ましくは12重量%～35重量%、非常に特に好ましく

50

は 1 4 重量% ~ 3 2 重量%、の成分 b )、  
 5 重量% ~ 4 0 重量%、特に好ましくは 7 重量% ~ 3 0 重量%、非常に特に好ましくは 1  
 5 重量% ~ 2 5 重量%、の成分 c )、および  
 0 . 1 重量% ~ 2 5 重量%、特に好ましくは 0 . 1 重量% ~ 9 重量%、非常に特に好まし  
 くは 0 . 1 重量% ~ 5 重量%、の成分 d )  
 (ここで、a ) から d ) までのパーセンテージはそれぞれの場合において合計で 1 0 0 重  
 量%になる)

の反応から得られるか、または得ることができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の分散体は、助剤および添加剤、例えば、電子ビームもしくは UV 線などの高エ  
 ネルギー放射線、またはフリーラジカル反応による硬化を可能にするか、または促進する  
 助剤および添加剤を含んでもよい。好ましい実施形態において、分散体は、フェノール、  
 立体障害アミンおよび / またはチアジンを含む群からの、早期硬化に対する安定剤を含む  
 。

10

【 0 0 1 2 】

本発明の分散体は一般に、5 0 m g K O H / g ポリマー未満、好ましくは 2 0 m g K O  
 H / g ポリマー未満、特に好ましくは 1 0 m g K O H / g ポリマー未満、および特に好ま  
 しくは 5 m g K O H / g ポリマー未満の酸価を有する。酸価は、検査される試料 1 g を中  
 和するのに必要な水酸化カリウムの質量 ( m g ) を示す ( E N I S O 6 6 0 ( 2 0 0  
 9 年版 ) に準拠した測定 )。中和された酸、すなわち対応する塩は、当然のことながら、  
 ゼロであるか、または減少している酸価を有する。ここで本発明において重要なのは、対  
 応する遊離酸の酸価である。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の分散体は一般に、- 5 0 ~ + 5 0 m V、好ましくは - 1 5 ~ + 1 5 m V、特に  
 好ましくは - 2 ~ + 1 0 m V のゼータ電位を有する。ゼータ電位は、2 3 で、「Z e t  
 a S i z e r 3 0 0 0 H S A」( M a l v e r n I n s t r u m e n t s , H e r r  
 e n b e r g , G e r m a n y ) 中、脱塩水で希釈した試料を測定することによって決定  
 される。

【 0 0 1 4 】

本発明の分散体のウレタン基含有量 ( M W ウレタン基 = 5 9 g / m o l ) は、それぞれ  
 の場合において、固形分に基づき、一般に 3 重量% ~ 3 0 重量%、好ましくは 1 0 重量%  
 ~ 2 5 重量%である。

30

【 0 0 1 5 】

好ましくはウレタン、ピウレット、アロファネート、イミノオキサジアジンジオンおよ  
 び / またはイソシアヌレート構造単位を有するオリゴマーポリイソシアネートと同様に、  
 本発明に好適なポリイソシアネート a ) は、少なくとも二官能性のポリイソシアネート、  
 例えば、シクロヘキサン 1 , 4 -、1 , 3 -、および / または 1 , 2 - ジイソシアネート  
 、1 - メチル - 2 , 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1 - メチル - 2 , 6 - ジイソシ  
 アナトシクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネ  
 ート、デカ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、H<sub>6</sub> - 2 , 4  
 - および / または H<sub>6</sub> - 2 , 6 - ジイソシアナトトルエン、4 , 4 ' - ジイソシアナトジ  
 フェニルメタン、2 , 4 ' - ジイソシアナトジフェニルメタン、2 , 2 ' - ジイソシアナト  
 ジフェニルメタン、メタ - および / またはパラ - キシリレンジイソシアネート、2 , 4 -  
 ジイソシアナトトルエンおよび / または 2 , 6 - ジイソシアナトトルエン、イソプロペニ  
 ルジメチルトリレンジイソシアネート、 , , , ' , ' - テトラメチル - m - および  
 / または , , , ' , ' - テトラメチル - p - キシリレンジイソシアネート、ヘキサ  
 メチレン 1 , 6 - ジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、テトラメチ  
 ルヘキサレンジイソシアネート、ノナトイソシアネート、1 - イソシアナト - 3 , 3 ,  
 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン ( イソホロンジイソシアネート  
 )、4 , 4 ' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび / または 2 , 4 ' - ジイソシ

40

50

アナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2, 2'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、およびこれらのジイソシアナトジシクロヘキシルメタンの混合物およびそれらのモノ-およびジメチル-置換誘導体および/または高官能性反応生成物、ウレタン、ビウレット、カルボジイミド、イソシアヌレート、アロファネート、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはウレトジオン構造単位を有する前記の少なくとも二官能性のポリイソシアネートのホモログ、オリゴマーおよび/またはポリマーである。ステアリルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネートなどの単官能性イソシアネート、または3-イソシアナトプロピルトリアルコキシシランなどの他のイソシアネートの、一定割合を使用することも可能である。

【0016】

ポリイソシアネート成分a)の平均イソシアネート官能価は、好ましくは2.2~6、特に好ましくは2.4~5、非常に特に好ましくは2.6~4.5である。

【0017】

ポリイソシアネート成分a)は、好ましくは23で25000mPa·s未満、特に好ましくは23で15000mPa·s未満の粘度を有する。

【0018】

ポリイソシアネート成分a)は、好ましくは、少なくとも40重量%の程度の、液状であり、イソシアヌレート、ビウレット、ウレトジオン、カルボジイミド、アロファネートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン構造単位を有する、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとするオリゴマーポリイソシアネート、および60重量%以下の程度のイソホロンジイソシアネート、H<sub>6-2</sub>, 4-またはH<sub>6-2</sub>, 6-トリリデンジイソシアネート、ヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2, 2'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2, 4-または2, 6-トリリデンジイソシアネートまたはそれらとトリメチロールプロパン、ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールまたはネオペンチルグリコールとの反応生成物からなる。

【0019】

ポリイソシアネート成分a)は、特に好ましくは、少なくとも70重量%の程度のヘキサメチレンジイソシアネートをベースとし、ビウレット、イミノオキサジアジンジオン、アロファネートおよび/またはイソシアヌレート構造単位を有するオリゴマーポリイソシアネート、および30重量%以下の程度のイソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2, 2'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび/または2, 4-または2, 6-トリリデンジイソシアネートからなる。

【0020】

成分b)として好適なものは、モノヒドロキシ官能性アクリロイル基を有する化合物、例えばヒドロキシエチルアクリレート、2-/3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-/3-/4-ヒドロキシエチルアクリレート、2-/3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-/3-/4-ヒドロキシブチルアクリレート、前記ヒドロキシアクリレートのエトキシ化および/またはプロポキシ化生成物、トリメチロールプロパン、グリセロールおよび/またはペンタエリスリトールまたはそれらのエトキシ化および/またはそのプロポキシ化生成物の2または3当量のアクリル酸との反応生成物、前記ヒドロキシアクリレートのカプロラクトンとの反応生成物、Cardura(登録商標)E10(モノエポキシド、Hexion Speciality Chemicals、オランダ)などのモノエポキシドのアクリル酸との反応生成物およびモノヒドロキシ官能性アクリロイル基を有する前記化合物の混合物である。

【0021】

本発明によれば、成分b)としてヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよび/またはヒドロキシブチルアクリレートを使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0022】

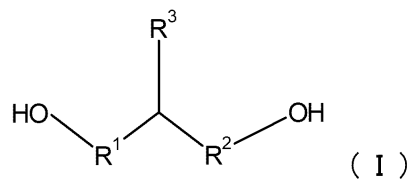
本発明の分散体は、非イオン性親水化基を含有し、少なくとも1つのさらなるイソシアネート反応性基を有する少なくとも1つの成分c)をさらに含む。本発明により存在する成分c)は、好ましくは1個または2個、好ましくは1個のイソシアネート反応性基、および好ましくはポリアルキレンオキシドをベースとする、非イオン性親水化構造単位を有する。

## 【0023】

非イオン性親水化成分c)として好適なものは、例えば、少なくとも1つのヒドロキシ基またはアミノ基を含有するポリオキシアルキレンエーテルである。これらのポリエーテルは、30重量%~100重量%の割合のエチレンオキシドから誘導される単位を含有する。有用な化合物としては、1~3の官能価を有する直鎖状構造のポリエーテルが挙げられるが、一般式(I)の化合物も挙げられる。

## 【0024】

## 【化1】



## 【0025】

[式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、1~18個の炭素原子を有し、酸素および/または窒素原子によって中断されていてもよい、二価の脂肪族、脂環式または芳香族基であり、および

R<sup>3</sup>は、アルコキシ末端ポリエチレンオキシド基である]

非イオン性親水化化合物は、例えば、好適な出発分子のアルコキシル化によってそれ自体公知の方法で得ることができるような、1分子当たり5~70エチレンオキシド単位の統計平均を有する一価ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールでもある(例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]、第4版、第19巻、Verlag Chemie、Weinheim 31~38頁を参照されたい)。

## 【0026】

好適な出発分子の例は、飽和モノアルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、異性体ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、n-デカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノールまたはヒドロキシメチルシクロヘキサン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンまたはテトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル、不飽和アルコール、例えばアリルアルコール、1,1-ジメチルアリルアルコールまたはオレインアルコール、芳香族アルコール、例えばフェノール、異性体クレゾールまたはメトキシフェノール、芳香族脂肪族アルコール、例えばベンジルアルコール、アニシルアルコールまたはシンナミルアルコール、第二級モノアミン、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、N-メチル-およびN-エチルシクロヘキシルアミンまたはジシクロヘキシルアミン、ならびに複素環式第二級アミン、例えばモルホリン、ピロリジン、ピペリジンまたは1H-ピラゾールである。好ましい出発分子は

、飽和モノアルコールである。出発分子としてジエチレングリコールモノメチル、モノエチルまたはモノブチルエーテルを使用することが特に好ましい。

【0027】

アルコキシル化反応に好適なアルキレンオキシドは、特にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これらは、アルコキシル化反応において、任意の順序で、または混合物中で使用することができる。

【0028】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、純粋なポリエチレンオキシドポリエーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルのいずれかであり、アルキレンオキシド単位は、少なくとも30mol%の程度、好ましくは少なくとも50mol%の程度のエチレンオキシド単位からなる。

10

【0029】

特に好ましい非イオン性化合物c)は、少なくとも75mol%のエチレンオキシド単位、特に好ましくは100mol%のエチレンオキシド単位を含有し、ポリスチレン標準で校正した後、23で、溶離剤としてのDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)中のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によってDIN EN ISO 13885-2:2021に従って決定した、350~2500g/molの範囲の、特に好ましくは500~1100g/molの範囲の数平均分子量を有するモノヒドロキシ官能性ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

【0030】

本発明の分散体中に存在する反応生成物は、イオノゲン基、すなわち、潜在的なイオン性基も、イオン性親水化基も有さない。好ましくは、本発明の分散体中に存在する反応生成物は、イオノゲン基もイオン性親水化基も下記の化合物も有さない。特に好ましくは、本発明の分散体中に存在する反応生成物は、イオン性親水化基を有さず、すなわち、以下の単位は、好ましくはa)~d)の反応において使用されない：

20

モノ-およびジヒドロキシカルボン酸、モノ-およびジアミノカルボン酸、モノ-およびジヒドロキシスルホン酸、モノ-およびジアミノスルホン酸およびモノ-およびジヒドロキシホスホン酸またはモノ-およびジアミノホスホン酸およびそれらの塩、例えばジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバリン酸、N-(2-アミノエチル)アラニン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸、エチレンジアミンプロピル-または-ブチルスルホン酸、プロピレン-1,2-またはプロピレン-1,3-ジアミンエチルスルホン酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、タウリン、リシン、3,5-ジアミノ安息香酸、IPDIおよびアクリル酸(EP-A 0 916 647、実施例1)の付加生成物およびそのアルカリ金属および/またはアンモニウム塩；2-ブテン-1,4-ジオールへの亜硫酸水素ナトリウムの付加物、ポリエーテルスルホネート、2-ブテンジオールおよびNaHSO<sub>3</sub>のプロポキシル化付加物、例えばDE-A 2 446 440(5-9頁、式I-III)に記載されているもの、N-メチルジエタノールアミン、カルボキシ基またはカルボキシレート基および/またはスルホネート基および/またはアンモニウム基を有する化合物、特に、イオン基または潜在的なイオン基としてカルボキシル基および/またはスルホネート基を含有する化合物、例えば、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸の塩、またはエチレンジアミンもしくはイソホロンジアミンなどのジアミンおよびアクリル酸(EP-A 0 916 647、実施例1)の付加生成物、またはジメチロールプロピオン酸の付加生成物。

30

40

【0031】

本発明に関連して、「イオノゲン基もイオン性親水化基もない」とは、概して、本発明の分散体中に存在する反応生成物に基づいて、少なくともポリウレタンポリマー100g当たり100ミリ当量未満、好ましくは25ミリ当量未満、特に好ましくは1ミリ当量未満、および非常に特に好ましくはポリマー100g当たり1ミリ当量未満が存在することを意味する。

50

## 【0032】

成分d)は、ジオール、トリオール、ジアミンおよび/またはトリアミンであり、その目的は、鎖を伸長させること、または分子量を増加させることである。アミノ基とイソシアネート基の間の鎖伸長反応は、ポリウレタンポリアクリレート分散体中の尿素構造単位の形成をもたらす。場合により、ただ1つのアミノ基を有するヒドロキシアミンまたはモノアミンの一定の割合を使用することも可能であり、次いで、これらは連鎖停止剤として作用する。

## 【0033】

成分d)の例は、エチレンジアミン、プロピレン-1,3-ジアミン、ヘキサメチレン-1,6-ジアミン、ブタン-1,4-ジアミン、ヒドラジン(水和物)、アミノ官能性ポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドであり、これらは、例えば、Jeffamine(登録商標)の名称で入手可能であり(Huntsman Corp. Europe, Belgiumから)、アルコキシシラン基を含有するモノまたはジアミン、ジエチレントリアミン、モノアミン、例えば、ブチルアミンまたはジエチルアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、およびヒドロキシアミン、例えば、ジエタノールアミン、ヒドロキシエチルエチレンジアミン、およびビスヒドロキシエチルエチレンジアミンである。好ましくは、直鎖脂肪族ジアミン、例えばエチレンジアミン、ヒドラジン(水和物)またはヘキサメチレン-1,6-ジアミンおよび場合により脂肪族トリアミン、例えばジエチレントリアミンである。

## 【0034】

成分d)が本発明に従って使用される場合、鎖伸長度が30~200%、好ましくは50~150%、特に好ましくは70~110%となるような量で使用される。

## 【0035】

鎖伸長度は、成分a)、b)、およびc)を反応させることによって得られるプレポリマーA)中のイソシアネート基の当量に対する、成分d)中のアミノ基の当量の割合として定義される。この定義による100%の鎖伸長度は、成分d)中のアミノ基の当量の量が、プレポリマーA)中のイソシアネート基の当量の量に正確に対応する場合に得られる。

## 【0036】

使用され得るジオールおよびトリオールの例は、低分子量アルコール、例えば、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコールおよび/またはトリメチロールプロパン、エトキシ化および/またはプロポキシ化ジオールおよび/またはトリオール、例えばジエチレングリコールまたはトリメチロールプロパンをベースとするもの、700~2200g/molの範囲の数平均分子量を有するポリカーボネートジオール、400~2000g/molの範囲の数平均分子量を有するポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、400~2000の範囲の数平均分子量Mnを有し、不飽和脂肪酸を含有するアルキド樹脂、および/または不飽和基を含有するオリゴマー、および/またはヒドロキシ官能性および/またはイソシアネート非反応性液体ポリマー、例えば400~2000の範囲の数平均分子量Mnを有するエポキシ(メタ)アクリレート、エステル(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エーテル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートおよび/またはウレタン(メタ)アクリレートである。ヒドロキシル基を介したポリマーへの部分的または完全な組み込みが可能である。数平均分子量は、それぞれ、ポリスチレン標準を用いた校正後に、23で、溶離剤としてのDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)中のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、DIN EN ISO 13885-2:2021に従って、決定される/決定された。

## 【0037】

オリゴエステルは、カルボン酸、例えばアジピン酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー脂肪

10

20

30

40

50

酸、大豆油脂肪酸、安息香酸および/またはグルタル酸の、アルコール、例えばネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン - 1, 4 - ジメタノール、シクロヘキサン - 1, 4 - ジオール、TCDジオール、トリメチロールプロパン、グリセロールおよび/またはペンタエリスリトールとのエステル化によって得られる。アジピン酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸および/または無水ヘキサヒドロフタル酸を、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロールおよび/またはトリメチロールプロパンと使用することが好ましい。イソフタル酸および無水フタル酸を、場合によりアジピン酸およびネオペンチルグリコールと組み合わせて、場合によりトリメチロールプロパンと組み合わせて使用することが特に好ましい。

10

## 【0038】

好ましい実施形態において、低分子量ジオール、例えばブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよび/またはポリマージオール、例えばポリカーボネートジオールまたはポリエステルジオール、またはエポキシアクリレート、エステルアクリレートおよび/またはポリエステルアクリレートが、成分d)として使用される。

## 【0039】

さらに好ましい実施形態において、240 ~ 500 mg KOH / g (DIN EN ISO 4629 - 2 : 2016 に従って決定される)、好ましくは300 ~ 500 mg KOH / g 物質の水酸基価(OH価)、および200 ~ 400 g / molの範囲、好ましくは250 ~ 390 g / molの範囲の数平均分子量Mwを有するオリゴエステルが、成分d)として使用される。数平均分子量は、それぞれ、ポリスチレン標準を用いた較正後に、23 で、溶離剤としてのDMAc (N, N - ジメチルアセトアミド)中のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、DIN EN ISO 13885 - 2 : 2021 に従って、決定される/決定された。

20

## 【0040】

好ましい実施形態において、成分d)は、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、ヒドラジン(水和物)、ヘキサメチレン - 1, 6 - ジアミン、ジエチレントリアミンおよび/またはポリマージオール、特にポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、エポキシアクリレート、エステルアクリレート、およびポリエステルアクリレートからなる群より選択され、ここで、ポリマージオールは、ポリスチレン標準を用いた較正後に、23 で、溶離剤としてのDMAc (N, N - ジメチルアセトアミド)中のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、DIN EN ISO 13885 - 2 : 2021 に従って決定して、700 ~ 2200 g / molの範囲の数平均分子量を有することが好ましく、成分d)は、特に好ましくは、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、ヒドラジン(水和物)、ヘキサメチレン - 1, 6 - ジアミンおよび/またはジエチレントリアミンからなる群より選択される。

30

40

## 【0041】

本発明の分散体は、他の水性分散体との混合物として使用することもできる。これらは、不飽和基も含有する分散体、例えばポリエステル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリエーテル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリマーおよび/またはポリアクリレートをベースとする不飽和、重合性基を含有する分散体であってもよい。

## 【0042】

例えば、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリエーテル、ポリアミド、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリマーまたはポリアクリレートをベースとし、アルコキシシラン基、ヒドロキシ基またはイソシアネート基などの官能基を含有する分散体を混合することも可能である。例えば、2つ

50

の異なる機構を介して硬化可能な二重硬化系を製造することができる。

【0043】

本発明はまた、本発明のUV硬化性ポリイソシアネート系分散体およびアミノ樹脂をベースとする架橋剤および/またはポリイソシアネートおよび/またはブロックされたポリイソシアネートを含むコーティング剤を提供する。

【0044】

好適なアミノ架橋樹脂は、例えば、メラミンまたは尿素をベースとするものである。好適なポリイソシアネートは、例えば、a)の記載の下で言及されるものである。ポリイソシアネートに原則的に好適な親水化剤、例えばポリエーテルをベースとするものは、c)の記載に言及されている。好適なブロック剤の例は、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、アセトキシム、ブタノンオキシム、カプロラクタム、フェノール、ジエチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルピラゾール、トリアゾール、ジメチルトリアゾール、エチルアセトアセテート、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、tert-ブチルベンジルアミン、エチルシクロペンタノンカルボキシレート、ジシクロヘキシルアミンおよび/またはtert-ブチルイソプロピルアミンである。

【0045】

官能基を有さない、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリエーテル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリビニルエーテル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、塩素化ゴム、ポリカーボネート、ポリビニルエステル、ポリ塩化ビニル、ポリマーまたはポリアクリレートベースとする分散体を混合することも可能である。

【0046】

また、本発明の分散体との組み合わせに好適なのは、反応性希釈剤として知られているもの、不飽和基を有する低粘度化合物、例えば、ヘキサジオールビスアクリレート、トリメチロールプロパントリスアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートまたはビスフェノールA系ジエポキシドビスアクリレートであり得る。本発明はまた、本発明のUV硬化性ポリイソシアネート系分散体および1つまたは複数のさらなる分散体を含む結合剤の組み合わせを提供する。

【0047】

本発明の分散体は、不飽和基を含有する水不溶性または水分散性オリゴマーまたはポリマーとの混合物として使用することもでき、ここで、不飽和基を含有する水不溶性または水分散性オリゴマーまたはポリマーは、分散前に本発明の分散体に添加され、それによって本発明の分散体はこれらの物質のためのポリマー乳化剤として働く。好ましい混合物は、本発明の分散体および不飽和基を含有する水不溶性または水分散性のオリゴマーまたはポリマーを含む結合剤の組み合わせである。

【0048】

本発明はまた、本発明の分散体の製造方法であって、イソシアネート官能性プレポリマーA)が、成分b)およびc)を、1つまたは複数の反応工程において、過剰の成分a)と反応させ、次いで、プレポリマーA)を形成するための水の添加または水性レシーバ容器へのプレポリマーA)の移送による分散工程を行い、次いで、成分d)の添加による鎖伸長工程を行うことにより得られる方法を提供する。

【0049】

本発明はまた、本発明の分散体の製造方法であって、イソシアネート官能性プレポリマーA)が、成分a)、b)およびc)を、1つまたは複数の反応工程において、過剰の成分a)で、反応させ、次いで、成分d)の添加による鎖伸長工程を行い、次いで、プレポリマーA)を形成するための水の添加または水性レシーバ容器へのプレポリマーA)の移送による分散工程を行うことにより得られる方法を提供する。

【0050】

本発明の分散体は、一般に25重量%~65重量%、好ましくは35重量%~60重量

10

20

30

40

50

%の固形分（不揮発分）を有する。

【0051】

本発明の方法において、有機溶媒および/または触媒をプレポリマーA)の製造に使用することができる。プレポリマーA)または本発明の分散体を製造するための好適な触媒は原則として、ヒドロキシル基とイソシアネート基の反応を触媒する全てのものであり、例えば、第三級アミン、スズ化合物、亜鉛化合物、ジルコニウム化合物、銅化合物および/またはビスマス化合物、好ましくはトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、スズジオクトエートまたはジブチルスズジラウレートである。亜鉛、チタンおよびモリブデンの塩も好適である。好適な量は例えば、0.002重量%~1重量%、好ましくは0.01重量%~0.1重量%である。反応は、触媒を使用せずに実施することもできる。

10

【0052】

本発明の分散体は、一般に20~150、好ましくは25~75で製造される。

【0053】

本発明の方法において、成分d)は、水および/または有機溶媒で希釈して存在してもよい。次いで、場合により使用される溶媒を蒸留によって除去することができる。溶媒を使用しない製造が可能であるが、有機溶媒中での製造が好ましい。

【0054】

本発明の分散体は一般に、5重量%未満、好ましくは1重量%未満、特に好ましくは0.5重量%未満の有機溶媒を含有する。

20

【0055】

3重量%~50重量%のアセトン（アセトン溶液の不揮発性画分）、特に好ましくは5重量%~25重量%のアセトン中での製造、その後の、分散体の製造後または分散工程における溶媒の蒸留除去が好ましい。

【0056】

好適な溶媒は原則として、反応成分と反応しない全ての溶媒または溶媒混合物であり、例えば、N-ブチルピロリドン、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メトキシプロピル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサソ、ジメチルホルムアミド、キシレン、トルエン、溶媒ナフサ、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、およびアセトンである。次いで、これらの溶媒のいくつかを、蒸留によって完全にまたは部分的に除去することができる。本発明の分散体が製造された後、さらなる溶媒、例えばブチルジグリコール、メトキシプロパノールまたはブチルグリコールなどのヒドロキシ官能性溶媒を添加することも可能である。

30

【0057】

本発明の分散体は、ガラス繊維サイジングを製造するために使用することができる。

【0058】

したがって、本発明は、ガラス繊維サイジングを製造するための本発明の分散体の使用にも関する。

【0059】

本発明はまた、本発明の少なくとも1つの分散体を含むガラス繊維サイジングに関する。

40

【0060】

本発明はまた、本発明の分散体を用いて得られるサイジングを備えたガラス繊維に関する。

【0061】

ガラス繊維サイジングは一般に、本発明の分散体、任意に少なくとも1の結合剤、ならびに任意に助剤および添加剤を含む。

【0062】

水性サイジング組成物を製造するために、存在する成分は、好ましくは任意の順序で次

50

々に、または同時に混合される。

【0063】

好ましくは本発明の水性ガラス繊維サイジングは、さらなる結合剤、例えば、ポリウレタン分散体、ポリアクリレート分散体、ポリウレタン-ポリアクリレートハイブリッド分散体、ポリビニルエーテルまたはポリビニルエステル分散体、ポリスチレンまたはポリアクリロニトリル分散体（他のブロックされたポリイソシアネートおよびアミノ架橋樹脂、例えばメラミン樹脂との組み合わせを含む）を任意に含んでもよい。好ましい実施形態では、本発明の分散体以外の他の結合剤は、使用されない。

【0064】

本発明のガラス繊維サイジングは、通例の助剤および添加剤、例えば消泡剤、増粘剤、レベリング剤、分散剤、触媒、皮張り防止剤、沈降防止剤、酸化防止剤、可塑剤、反応性希釈剤、乳化剤、殺生物剤、接着促進剤、例えば公知の低分子量または高分子量シランをベースにしたもの、潤滑剤、湿潤剤、帯電防止剤である。

10

【0065】

使用される接着促進剤は、例えば公知のシラン接着促進剤、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシランまたはトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランまたは3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランである。本発明のガラス繊維サイジング中の、シラン接着促進剤の濃度は、いずれの場合もサイジング全体に基づいて、好ましくは0.05重量%~2重量%、特に好ましくは0.15重量%~0.85重量%である。

20

【0066】

本発明のガラス繊維サイジングは、1つまたは複数の非イオン性および/またはイオン性潤滑剤を含むことができ、これは、例えば、以下の物質群から選択することができる：脂肪アルコールまたは脂肪アミンのポリアルキレングリコールエーテル、ポリアルキレングリコールエーテルおよび12~18個の炭素原子を有する脂肪酸のグリセロールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールおよび/またはアルキレンアミンの12~18個の炭素原子を有する高級脂肪酸アミド、第四級窒素化合物、例えばエトキシル化イミダゾリニウム塩、鉱油、およびワックス。1つまたは複数の潤滑剤は、好ましくは、ガラス繊維サイジング全体に基づいて、0.05重量%~1.5重量%の合計濃度で使用される。

30

【0067】

本発明のガラス繊維サイジングは、1つまたは複数の帯電防止剤、例えば、塩化リチウム、塩化アンモニウム、Cr(III)塩、有機チタン化合物、アリーラルキルスルフェートまたはスルホネート、アリールポリグリコールエーテルスルホネートまたは第四級窒素化合物を含んでもよい。帯電防止剤は、好ましくは、ガラス繊維サイジング全体に基づいて、0.01重量%~0.8重量%の濃度で使用される。

【0068】

さらに、本発明のガラス繊維サイジングは、例えば、K.L.Loewenstein「The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres」、Elsevier Scientific Publishing Corp.、Amsterdam、London、New York、1983に記載されているような、従来技術から公知のさらなる助剤および添加剤をさらに任意に含んでもよい。

40

【0069】

本発明のガラス繊維サイジングは、それ自体公知の方法によって製造することができる。例えば、好適な混合容器に、必要とされる全水の約半分と、結合剤、硬化剤を添加し、次いで、潤滑剤および他の慣用の助剤を、使用される場合、攪拌しながら添加する。次いで、pHを好ましくは5~7に調整し、製造業者（例えば、UCC、New York）の指示に従って製造された、接着促進剤の加水分解物、例えば、トリアルコキシシランの

50

加水分解物を添加する。例えば15分の、さらなる攪拌時間の後、サイジングは、使用の準備ができており、必要であれば、pHをさらに5~7に調整する。

【0070】

ガラス繊維サイジングは、任意の所望の方法によって、例えば、スプレーまたはローラーアプリケーションなどの適切な装置を使用して、ガラス繊維に適用され得る。

【0071】

好適なガラス繊維は、ガラス繊維製造に使用される既知のタイプのガラス、例えばタイプE、A、C、およびSガラス、ならびにガラス繊維製造業者からそれ自体知られている他の製品の両方である。好ましいのは、タイプEガラス繊維であり、これは、アルカリが存在せず、引張強度が高く、プラスチックの強化用の弾性率が高いため、連続ガラス繊維の製造に使用される。

10

【0072】

ガラス繊維の製造方法、サイジング処理、および再処理の方法は公知であり、例えば、K. L. Loewenstein「The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres」、Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983に記載されている。

【0073】

ガラス繊維サイジングは通常、紡糸口金から高速で延伸されたガラスフィラメントに、固化した直後、すなわち巻き取る前に、適用される。しかしながら、紡糸工程後に浸漬浴中で繊維をサイジング処理することも可能である。サイジング処理されたガラス繊維は例えば、切断されたガラスに加工されてもよく、これは、湿式または乾式のいずれかで行われてもよい。サイジングの割合は、サイジング処理されたガラス繊維に基づいて、好ましくは0.1重量%~5.0重量%、特に好ましくは0.1重量%~3.0重量%、非常に好ましくは0.3重量%~1.5重量%である。

20

【0074】

1つの変形例では、サイジング処理されたガラス繊維が、いくつかの段階で乾燥される：最初に、存在する水および任意の溶媒が熱、対流、熱放射および/または除湿空気によってサイジングから除去される。次いで、これに続いてUV照射による硬化が行われる。従来技術の照射装置が使用される。高圧または中圧水銀ランプが好ましく、これは、場合によりガリウムまたは鉄などの元素でドープされていてもよい。複数の照射装置を次々に、隣り合わせに、または任意の所望の三次元配置で組み合わせることも有用であり得る。また、30~200で、高温でUV照射を実施することも好都合であり得る。

30

【0075】

別の変形例では、サイジング処理されたガラス繊維が、本質的に物理的乾燥を受ける：存在する水および任意の溶媒が熱、対流、熱放射および/または除湿空気によってサイジングから除去され、その結果、存在するアクリレート基はこの段階ではほとんど反応せず、アクリレート基として残る。この変形例が好ましい。

【0076】

次いで、サイジング処理されたガラス繊維をマトリックスポリマーに組み込むことができる。多数の熱可塑性樹脂または熱硬化性ポリマーをマトリックスポリマーとして使用することができる。好適な熱可塑性ポリマーの例は：ポリオレフィン、例えばポリエチレンまたはポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリマー、例えばスチレン/アクリロニトリルコポリマー、ABS、ポリメタクリレートまたはポリオキシメチレン、芳香族および/または脂肪族ポリアミド、例えばポリアミド6またはポリアミド6,6、重縮合物、例えばポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリアリールエステル、ポリアリールオキシド、ポリスルホン、ポリアリールスルフィド、ポリアリールスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリールエーテルまたはポリエーテルケトンまたはポリウレタンなどの重付加物である。熱硬化性ポリマーとしては、例えば：エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、アクリレート官能性樹脂、メタクリレート官能性樹脂、フ

40

50

エノール樹脂、アミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアヌレート、エポキシノイソシアヌレート組み合わせ樹脂、フラン樹脂、シアヌレート樹脂、およびビスマレイミド樹脂が挙げられる。ポリマーマトリックスへの組み込みは、当業者に公知の一般的な慣用の方法（例えば、押出）に従って行うことができる。好ましい変形例では、未硬化マトリックス単位が、二重結合を有する基、例えば、アリル基、ビニル基、アクリレート基、オレフィン基またはメタクリレート基を含有する。次いで、これらは、好ましくは、例えば、UV光、電子ビーム、熱、フリーラジカル開始剤、または言及された方法の組み合わせによって開始される、硬化を受ける。硬化は、当業者に公知の一般的な方法に従って行うことができる。

【0077】

本発明はまた、ガラス繊維強化プラスチックを製造する方法であって、少なくとも以下の工程：

(A) サイジング処理されたガラス繊維を得るために、本発明のガラス繊維サイジングをガラス繊維に適用する工程、

(B) サイジング処理されたガラス繊維をプラスチックマトリックスに導入する工程、および

(C) ガラス繊維強化プラスチックを得るために、ガラス繊維サイジングのアクリレート基を、プラスチックマトリックスの基と少なくとも部分的に化学的に反応させて、共有結合の形成を伴う工程

を含む方法に関する。

【0078】

好適なプラスチックは、すでに上述されている。温度、圧力、好適な装置などのプロセスパラメータは、それ自体当業者に知られている。

【0079】

本発明は、実施例によって説明される。

【実施例】

【0080】

使用化学物質：

Desmodur (登録商標) Ultra N 3300 ヘキサメチレンジイソシアネートをベースにするイソシアヌレート、Covestro Deutschland AG、Leverkusen、DE

他の化学物質は特に明記しない限り、Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen、Germany) から入手した。

【0081】

別段の記載がない限り、全てのパーセンテージは、重量パーセント(重量%)である。

【0082】

別段の記載がない限り、全ての分析測定は、23 の温度で実施した。

【0083】

報告された粘度は、Anton Paar Germany GmbH、Ostfildern、Germanyからの回転粘度計を用いて、DIN 53019 - 2008に従い、23 で回転粘度計により決定した。

【0084】

NCO含有量は、特に明記しない限り、DIN-EN ISO 11909 - 2007に従って、容積測定により決定した。

【0085】

報告された粒径は、脱塩水で試料を希釈した後、レーザー相関分光法(装置：Malvern Zetasizer 1000、Malvern Inst. Limited)によって決定した。

【0086】

固形分は、秤量した試料を120 に加熱することにより決定した。一定の重量で、固

10

20

30

40

50

形分を、試料を再計量することによって計算した。

【0087】

遊離NCO基のモニタリングは、赤外分光法(2260 cm<sup>-1</sup>のバンド)によって行った。

【0088】

保存試験として、分散体250 mlを室温、40 で保存した。試料を、沈殿物の形成について視覚的にモニターした。沈殿物を有する試料は、不安定であると判断された。

【0089】

本出願において言及される全ての分子量またはモル質量は、特に明記しない限り、ポリスチレン標準を使用して校正して、23 で、溶離剤としてDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)中、DIN EN ISO 13885-2:2021に従い、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により定義される。

10

【0090】

OH価(水酸基値)は、DIN EN ISO 4629-2:2016に従って決定/定義される。

【0091】

発明例

標準攪拌装置に、135 gのアセトン中の、344 gのDesmodur Ultra N 3300、0.2 gの塩化スズ(II)、0.03 gのフェノチアジン、および0.59 gのブチルヒドロキシルエンを入れ、50 に加熱した。次いで、161 gの2-ヒドロキシエチルアクリレート溶液にゆっくりと添加し、混合物を沸騰アセトン中で3時間反応させた。次いで、750 g/molの数平均モル質量を有する128.3 gのメトキシポリエチレングリコールおよび7.0 gのブタン-1,4-ジオールを加え、イソシアネート基がIR分光法によってもはや検出できなくなるまで沸騰させながら混合物を攪拌した。次いで、783 gの脱イオン水を激しく攪拌しながら添加し、アセトンを減圧下で、40 で留去した。

20

【0092】

得られた分散体は以下の特性を有していた：

固形分：約44重量%

pH：約3.4

粘度：約108 mPa·s

平均粒径(LCS)：88 nm

分散体は、室温および40 で、いずれの場合も少なくとも4週間の保存に対して安定であった。この間、相分離は生じなかった。

30

【0093】

ガラス繊維サイジングの例示的な配合物

一般的なガラス繊維サイジングにおける基本的な適合性を調べるために、以下の表に従って例示的な配合物を製造し、室温で12日間保存した。

【0094】

例示的な配合物：

40

【0095】

【表 1】

出発物質	質量 [g]
水 (脱塩)	229.3
発明例からの分散体	15.0
酢酸 (水中で 60 重量%)	0.5
ポリビニルピロリドン 40000 (水中で 20 重量%)	2.5
3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート	1.3
3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン	1.5

10

## 【0096】

観察：粘度の変化および相分離は、室温で12日間にわたって観察されなかった。

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/067544

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/24</i> (2006.01); <i>C08G 18/79</i> (2006.01); <i>C08G 18/67</i> (2006.01); <i>C08G 18/28</i> (2006.01); <i>C08G 18/32</i> (2006.01); <i>C08G 18/08</i> (2006.01); <i>C03C 25/326</i> (2018.01); <i>C08G 18/10</i> (2006.01); <i>C08G 18/81</i> (2006.01); <i>C08J 5/04</i> (2006.01); <i>C09D 17/514</i> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C03C; C09D		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2581396 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17 April 2013 (2013-04-17) paragraphs [0001] - [0003], [0008] - [0012], [0014] - [0027], [0057] - [0070], [0085] - [0088] paragraphs [0089] - [0097], [0102] - [0109]; example 1; table 1	1-16
A	DE 3336845 A1 (BAYER AG [DE]) 25 April 1985 (1985-04-25) page 3, line 1 - page 11, line 13 example 1	1-16
A	DE 19914882 A1 (BAYER AG [DE]) 05 October 2000 (2000-10-05) column 1, lines 3-6,53-68 examples 1,4	1-16
A	EP 2322576 A2 (SSCP CO LTD [KR]) 18 May 2011 (2011-05-18) paragraphs [0001], [0009] - [0013] paragraphs [0050] - [0080]; examples 1-4; tables 1,2	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier application or patent 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		
Date of the actual completion of the international search <b>02 August 2022</b>	Date of mailing of the international search report <b>18 August 2022</b>	
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016</b>	Authorized officer <b>Neugebauer, Ute</b>  Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2022/067544**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2581396	A1	17 April 2013	AU	2012227369	A1	02 May 2013
				BR	102012025974	A2	12 November 2013
				CA	2792203	A1	14 April 2013
				CN	103044656	A	17 April 2013
				EP	2581396	A1	17 April 2013
				ES	2501665	T3	02 October 2014
				JP	2013087285	A	13 May 2013
				KR	20130040732	A	24 April 2013
				PL	2581396	T3	31 December 2014
				RU	2012143699	A	20 April 2014
				US	2013095331	A1	18 April 2013
DE	3336845	A1	25 April 1985	CA	1255420	A	06 June 1989
				DE	3336845	A1	25 April 1985
				JP	H057335	B2	28 January 1993
				JP	S6096549	A	30 May 1985
				US	4659753	A	21 April 1987
DE	19914882	A1	05 October 2000	AT	252117	T	15 November 2003
				AU	3963200	A	23 October 2000
				BR	0009500	A	15 January 2002
				CA	2364603	A1	12 October 2000
				CN	1345344	A	17 April 2002
				CZ	20013530	A3	16 January 2002
				DE	19914882	A1	05 October 2000
				EP	1169369	A1	09 January 2002
				ES	2208302	T3	16 June 2004
				HK	1045702	A1	06 December 2002
				JP	4740460	B2	03 August 2011
				JP	2002541280	A	03 December 2002
				KR	20020027303	A	13 April 2002
				MX	PA01009822	A	21 June 2002
				PL	350997	A1	24 February 2003
				TR	200102774	T2	22 April 2002
				TW	I228515	B	01 March 2005
				UA	73734	C2	15 September 2005
				US	6586523	B1	01 July 2003
				WO	0059973	A1	12 October 2000
EP	2322576	A2	18 May 2011	CN	102186924	A	14 September 2011
				EP	2322576	A2	18 May 2011
				JP	2012501366	A	19 January 2012
				KR	20100024531	A	08 March 2010
				US	2011159285	A1	30 June 2011
				WO	2010024563	A2	04 March 2010

10

20

30

40

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2022/067544

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV.	C08G18/24 C08G18/08 C09D175/14	C08G18/79 C03C25/326
	C08G18/67 C08G18/10	C08G18/28 C08G18/81
		C08G18/32 C08J5/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C03C C09D		
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) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 581 396 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17. April 2013 (2013-04-17) Absätze [0001] - [0003], [0008] - [0012], [0014] - [0027], [0057] - [0070], [0085] - [0088] Absätze [0089] - [0097], [0102] - [0109]; Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1-16
A	DE 33 36 845 A1 (BAYER AG [DE]) 25. April 1985 (1985-04-25) Seite 3, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 13 Beispiel 1 -----	1-16
A	DE 199 14 882 A1 (BAYER AG [DE]) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Spalte 1, Zeilen 3-6, 53-68 Beispiele 1, 4 -----	1-16
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 <b>2. August 2022</b>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <b>18/08/2022</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <b>Neugebauer, Ute</b>

10

20

30

40

1

50

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
**PCT/EP2022/067544**

<b>C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
<b>Kategorie*</b>	<b>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</b>	<b>Betr. Anspruch Nr.</b>
<b>A</b>	<p><b>EP 2 322 576 A2 (SSCP CO LTD [KR])</b>  <b>18. Mai 2011 (2011-05-18)</b>  <b>Absätze [0001], [0009] - [0013]</b>  <b>Absätze [0050] - [0080]; Beispiele 1-4;</b>  <b>Tabellen 1,2</b></p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<b>1-16</b>

10

20

30

40

1

50

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2022/067544**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
<b>EP 2581396</b>	<b>A1</b>	<b>17-04-2013</b>	<b>AU 2012227369 A1</b>	<b>02-05-2013</b>
			<b>BR 102012025974 A2</b>	<b>12-11-2013</b>
			<b>CA 2792203 A1</b>	<b>14-04-2013</b>
			<b>CN 103044656 A</b>	<b>17-04-2013</b>
			<b>EP 2581396 A1</b>	<b>17-04-2013</b>
			<b>ES 2501665 T3</b>	<b>02-10-2014</b>
			<b>JP 2013087285 A</b>	<b>13-05-2013</b>
			<b>KR 20130040732 A</b>	<b>24-04-2013</b>
			<b>PL 2581396 T3</b>	<b>31-12-2014</b>
			<b>RU 2012143699 A</b>	<b>20-04-2014</b>
			<b>US 2013095331 A1</b>	<b>18-04-2013</b>
<b>DE 3336845</b>	<b>A1</b>	<b>25-04-1985</b>	<b>CA 1255420 A</b>	<b>06-06-1989</b>
			<b>DE 3336845 A1</b>	<b>25-04-1985</b>
			<b>JP H057335 B2</b>	<b>28-01-1993</b>
			<b>JP S6096549 A</b>	<b>30-05-1985</b>
			<b>US 4659753 A</b>	<b>21-04-1987</b>
<b>DE 19914882</b>	<b>A1</b>	<b>05-10-2000</b>	<b>AT 252117 T</b>	<b>15-11-2003</b>
			<b>AU 3963200 A</b>	<b>23-10-2000</b>
			<b>BR 0009500 A</b>	<b>15-01-2002</b>
			<b>CA 2364603 A1</b>	<b>12-10-2000</b>
			<b>CN 1345344 A</b>	<b>17-04-2002</b>
			<b>CZ 20013530 A3</b>	<b>16-01-2002</b>
			<b>DE 19914882 A1</b>	<b>05-10-2000</b>
			<b>EP 1169369 A1</b>	<b>09-01-2002</b>
			<b>ES 2208302 T3</b>	<b>16-06-2004</b>
			<b>HK 1045702 A1</b>	<b>06-12-2002</b>
			<b>JP 4740460 B2</b>	<b>03-08-2011</b>
			<b>JP 2002541280 A</b>	<b>03-12-2002</b>
			<b>KR 20020027303 A</b>	<b>13-04-2002</b>
			<b>MX PA01009822 A</b>	<b>21-06-2002</b>
			<b>PL 350997 A1</b>	<b>24-02-2003</b>
			<b>TR 200102774 T2</b>	<b>22-04-2002</b>
			<b>TW I228515 B</b>	<b>01-03-2005</b>
			<b>UA 73734 C2</b>	<b>15-09-2005</b>
<b>US 6586523 B1</b>	<b>01-07-2003</b>			
<b>WO 0059973 A1</b>	<b>12-10-2000</b>			
<b>EP 2322576</b>	<b>A2</b>	<b>18-05-2011</b>	<b>CN 102186924 A</b>	<b>14-09-2011</b>
			<b>EP 2322576 A2</b>	<b>18-05-2011</b>
			<b>JP 2012501366 A</b>	<b>19-01-2012</b>
			<b>KR 20100024531 A</b>	<b>08-03-2010</b>
			<b>US 2011159285 A1</b>	<b>30-06-2011</b>
			<b>WO 2010024563 A2</b>	<b>04-03-2010</b>

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/48 (2006.01)	C 0 8 G 18/48	
C 0 8 G 18/12 (2006.01)	C 0 8 G 18/12	
D 0 6 M 13/148 (2006.01)	D 0 6 M 13/148	
D 0 6 M 13/17 (2006.01)	D 0 6 M 13/17	
D 0 6 M 13/188 (2006.01)	D 0 6 M 13/188	
D 0 6 M 13/224 (2006.01)	D 0 6 M 13/224	
D 0 6 M 13/332 (2006.01)	D 0 6 M 13/332	
D 0 6 M 13/364 (2006.01)	D 0 6 M 13/364	
D 0 6 M 13/418 (2006.01)	D 0 6 M 13/418	
D 0 6 M 13/513 (2006.01)	D 0 6 M 13/513	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N  
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,  
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J  
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M  
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,  
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 重森 一輝

(74)代理人 100137213  
弁理士 安藤 健司

(74)代理人 100183519  
弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483  
弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100160749  
弁理士 飯野 陽一

(74)代理人 100160255  
弁理士 市川 祐輔

(74)代理人 100146318  
弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812  
弁理士 城山 康文

(72)発明者 デル, セバスチャン  
ドイツ国、4 0 5 9 3 ・デュッセルドルフ、アンガーシュトラ - セ・9 9

(72)発明者 ヤンセン, ペトラ  
ドイツ国、4 7 6 4 7 ・ケルケン、アイヒェンドルフシュトラ - セ・1 3

(72)発明者 ルーデヴィッヒ, ミヒヤエル  
ドイツ国、5 1 5 1 9 ・オーデンタール、アム・ゴイス・ガルテン・1 7

(72)発明者 ギッペリッヒ, インゴ  
ドイツ国、5 1 3 7 3 ・レーバークーゼン、デューンシュトラ - セ・1 3 7

F ターム (参考) 4J034 BA06 BA08 CA02 CA04 CA05 CA13 CA15 CA16 CA17 CB01  
CB03 CB04 CB07 CB08 CC03 CC08 CC23 CC26 CC52 CC61 CC62  
CC65 CD04 CE03 DA01 DB01 DB03 DB04 DF01 DF02 DG03 DG08  
DG09 FA02 FB01 FC01 FD01 GA51 GA54 GA55 HA01 HA02 HA04  
HA06 HA07 HB05 HB07 HB08 HB16 HC03 HC12 HC17 HC22 HC33  
HC35 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA21 JA30 JA42  
KA01 KB02 KC08 KC16 KC17 KC23 KC26 KD02 KD12 KE02 LA23  
MA17 MA18 QA01 QA02 QA03 QA05 QC03 QC05 RA05 RA07 RA09  
4L033 AA09 AB01 AC12 BA12 BA14 BA16 BA21 BA45 BA48 BA59  
BA75 CA48 CA59