

(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2011-505434

(P2011-505434A)

(43) 公表日 平成23年2月24日(2011.2.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/32 (2006.01)</b>	C08G 18/32	4J034
<b>C09D 5/02 (2006.01)</b>	C09D 5/02	4J038
<b>C09D 7/12 (2006.01)</b>	C09D 7/12	4L033
<b>C09D 175/00 (2006.01)</b>	C09D 175/00	
<b>D06M 15/568 (2006.01)</b>	D06M 15/568	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-533459 (P2010-533459)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成20年10月31日 (2008.10.31)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成22年7月12日 (2010.7.12)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/009195		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02009/062603	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成21年5月22日 (2009.5.22)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102007054002.9	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成19年11月13日 (2007.11.13)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非イオンの親水化結合剤分散体

## (57) 【要約】

本発明は、末端ポリエチレンオキシド基含有ポリウレタンウレアに基づく非イオンの親水化結合剤水性分散体に関する。本発明はまた、その調製方法、および被覆剤を製造するためのその使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の構成成分：

- A) 10～40重量%の1種以上の脂肪族ポリイソシアネート化合物、  
B) 40～70重量%の、400～8000 g/mol のモル質量  $M_n$  を有する少なくとも1種のポリヒドロキシ化合物、  
C) 19～50重量%の、イソシアネート基に対して反応性である単官能性ポリエチレングリコール含有成分（ここで、該成分のポリエチレングリコール部は少なくとも50重量%であり、1200～3000 g/mol のモル質量  $M_n$  を示す。）、  
D) 0.5～10重量%の、32～400 g/mol のモル質量  $M_n$  および1以上の官能価を有する少なくとも1種のポリアミン化合物、  
E) 0.5～10重量%の、62～320 g/mol のモル質量  $M_n$  および1以上の官能価を有するポリヒドロキシ化合物、および  
F) 任意に0～10重量%の更なる助剤および添加剤  
を含んでなるポリウレタン-ウレア水性分散体であって、構成成分A)～F)の和が常に100重量%である分散体。

10

## 【請求項 2】

成分C)が、1個のヒドロキシ基またはアミノ基しか含有しないポリオキシアルキレンエーテルによって構成されることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン-ウレア水性分散体。

20

## 【請求項 3】

成分C)が、50～100重量%の割合のエチレンオキシド由来構造単位を含有するポリオキシアルキレンエーテルによって構成されることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン-ウレア水性分散体。

## 【請求項 4】

成分C)が、1500～3000 g/mol のモル質量  $M_n$  を示すポリオキシアルキレンエーテルによって構成されることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン-ウレア水性分散体。

## 【請求項 5】

成分D)が、ジエタノールアミン、ヒドラジン、イソホロンジアミン（IPDA）および/またはエチレンジアミンからなる群から選択される化合物であることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン-ウレア水性分散体。

30

## 【請求項 6】

成分D)が、ジエタノールアミン、ヒドラジン、イソホロンジアミン（IPDA）および/またはエチレンジアミンからなる群から選択される2種の化合物によって構成されることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン-ウレア水性分散体。

## 【請求項 7】

成分D)が、ヒドラジン水和物とIPDAとの混合物であることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン-ウレア水性分散体。

40

## 【請求項 8】

被覆剤を製造するための、請求項1に記載のポリウレタン-ポリウレア分散体の使用。

## 【請求項 9】

ガラス繊維サイズ剤を製造するための、請求項1に記載のポリウレタン-ポリウレア分散体の使用。

## 【請求項 10】

請求項1に記載のポリウレタン-ポリウレア水性分散体と、水分散性ブロックポリイソシアネートまたは水溶性ブロックポリイソシアネートからなる群から選択される架橋剤とを含んでなる、水性被覆剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、末端ポリエチレンオキシド基含有ポリウレタンウレアに基づく非イオンの親水化結合剤水性分散体、その調製方法、および被覆剤を製造するためのその使用に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

ポリウレタンに基づく被覆剤は、その傑出した特性（例えば、高い耐引掻き性、高い低温可撓性）の故に重要な役割を果たしている。環境規制および他の法的規制がますます厳しくなりつつあるので、無溶媒水性ポリウレタンが特に重要視されている。ポリウレタン分散体に基づく被覆剤は、様々な用途（例えば、布地被覆、プラスチックラッカー塗りおよび自動車ラッカー塗り）で使用されている。特定の用途（例えばエレクトロニクス）では、高い電気絶縁性を保証するため、被膜が可能な限り低い導電率を示すことが必要である。同時に、可能な限り変えることのできる条件下、異なる方法（例えば、噴霧またはナイフ塗布）で水性被覆剤を適用できるようにするために、水性被覆剤は、広い温度範囲で凝固に対して安定であることが望ましい。

10

## 【 0 0 0 3 】

水相中のポリウレタン粒子の安定化は、粒子の斥力をもたらす表面上の荷電によるか（イオンによる安定化）、或いはファン・デル・ワールス相互作用による凝集を防ぐ、表面に吸着されたかまたは共有結合された、水溶性または部分水溶性のオリゴマー鎖またはポリマー鎖による（イオンによらない安定化）、2つのメカニズムによって達成され得る。そのようなタイプの分散体のイオンによる安定化は、温度上昇に関する凝固に比較的鈍感であるがイオンの存在によって上昇した導電率を示す系をもたらす。イオンによらない安定化では、状況は逆転する。即ち、そのような系は、例えばDE - A 2 6 5 1 5 0 6に記載されているように、60より高い温度で不安定になり得る。しかしながら、そのような系は、比較的低い導電率といった欠点を示す。加えて、広い温度範囲で凝固に対して安定であるイオンの / 非イオンの安定化分散体を得るために、2つの安定化メカニズムを組み合わせることは十分に知られている。これらの系も同様に、荷電の故により高い導電率を示す。

20

## 【 0 0 0 4 】

イオンによらない安定化は、イソシアネート基に対して反応性である官能性親水性ポリエチレンオキシド（略称PEG）の組み込みに基づく。ポリウレタンの主鎖に直鎖として、側鎖としてまたは末端として、PEGを組み込むことができる。

30

## 【 0 0 0 5 】

US - A 3, 905, 929には、PEG鎖がポリウレタン分散体中で側鎖として結合している非イオン性ポリウレタン分散体が記載されている。得られた結合剤は、比較的良好な機械的性質を特徴としている。しかしながら結果的に、PEG基は末端に結合しておらず、調製中に副生物が生じ得る。

## 【 0 0 0 6 】

EP - A 0 317 258には、ポリウレタン分散体の合成に使用され得る二官能性非イオン性PEG含有乳化剤が開示されている。同文献に記載されているPEG含有親水化剤も同様に、二官能性で側鎖となるように組み込まれている。そのように調製されたポリウレタン分散体は比較的高い熱安定性を特徴とするが、経済的観点から欠点となる更なる工程段階で、親水化剤を生成しなければならない。

40

## 【 0 0 0 7 】

EP - A 0 792 900は、ガラス繊維サイズ剤に使用するためのポリウレタン分散体を記載している。該分散体はイオンのおよび / または非イオンの親水化され得、ポリイソシアネートは少なくとも50%の割合で1 - メチル - 2, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサンおよび / または1 - メチル - 2, 6 - ジイソシアナトシクロヘキサンを含む。同文献に記載されている分散体には、15重量%以下の量の非イオン性末端親水化成分が使用されている。

50

## 【 0 0 0 8 】

U S - A 5 , 0 6 6 , 7 3 2 には、非イオン性ポリウレタン分散体が記載されている。単官能性ポリエチレングリコール成分をジイソシアネートとの中間生成物に転化し、次いで、該反応生成物をジヒドロキシアミンと反応させ、親水化成分を生成している。従って、ポリエチレンオキシドは同様に、ポリウレタンに側鎖として結合している。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、従来技術から知られているポリウレタン分散体の全ては、特に高温で、不十分な貯蔵安定性を示し、その結果、加えて、尚早に凝固する傾向を有する。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

10

## 【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 D E - A 2 6 5 1 5 0 6

【 特許文献 2 】 U S - A 3 , 9 0 5 , 9 2 9

【 特許文献 3 】 E P - A 0 3 1 7 2 5 8

【 特許文献 4 】 E P - A 0 7 9 2 9 0 0

【 特許文献 5 】 U S - A 5 , 0 6 6 , 7 3 2

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 1 】

従って、本発明の目的は、少なくとも 7 5 の凝固温度を示し、その結果、十分な貯蔵安定性を有する、新規なポリウレタン水性分散体を提供することである。

20

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 2 】

この目的は、本発明の特許請求の範囲によって達成された。本明細書では、ポリマー主鎖中に、ポリウレタン鎖末端にある重量割合で、あるモル質量を有する単官能性 P E G 含有成分を有する、ポリウレタンウレア分散体の特許請求する。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、以下の構成成分：

A ) 1 0 ~ 4 0 重量 %、好ましくは 1 5 ~ 4 0 重量 %、特に好ましくは 2 0 ~ 3 5 重量 % の 1 種以上の脂肪族ポリイソシアネート化合物、

30

B ) 4 0 ~ 7 0 重量 % の、好ましくは 4 2 ~ 6 3 重量 %、特に好ましくは 4 4 ~ 5 7 重量 % の、 4 0 0 ~ 8 0 0 0 g / m o l のモル質量  $M_n$  を有する少なくとも 1 種のポリヒドロキシ化合物、

C ) 1 9 ~ 5 0 重量 %、好ましくは 1 9 ~ 3 0 重量 %、特に好ましくは 1 9 ~ 2 5 重量 % の、イソシアネート基に対して反応性である単官能性ポリエチレングリコール含有成分 ( ここで、該成分のポリエチレングリコール部は少なくとも 5 0 重量 %、好ましくは少なくとも 7 0 重量 %、特に好ましくは少なくとも 8 0 重量 % であり、 1 2 0 0 ~ 3 0 0 0 g / m o l、好ましくは 1 5 0 0 ~ 3 0 0 0 g / m o l、特に好ましくは 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 g / m o l のモル質量  $M_n$  を示す。 )、

40

D ) 0 . 5 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 1 ~ 7 重量 %、特に好ましくは 2 ~ 5 重量 % の、 3 2 ~ 4 0 0 g / m o l のモル質量  $M_n$  および 1 以上の官能価を有する少なくとも 1 種のポリアミン化合物、

E ) 0 . 5 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 1 ~ 7 重量 %、特に好ましくは 1 . 5 ~ 5 重量 % の、 6 2 ~ 3 2 0 g / m o l のモル質量  $M_n$  および 1 以上の官能価を有するポリヒドロキシ化合物、および

F ) 任意に、 0 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 5 ~ 7 重量 %、特に好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量 % の更なる助剤および添加剤

を含んでなるポリウレタン - ウレア水性分散体であって、構成成分 A ) ~ F ) の和が常に 1 0 0 重量 % である分散体を提供する。

50

## 【 0 0 1 4 】

成分 A ) の適当なポリイソシアネートは、当業者にそれ自体知られている、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族または脂環式のポリイソシアネートである。適当なポリイソシアネートは例えば、1, 4 - ブチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート ( H D I )、イソホロンジイソシアネート ( I P D I )、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよび / または 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス ( 4, 4' - イソシアナトシクロヘキシル ) メタンまたは任意の異性体含量を有するそれらの混合物、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4 - フェレンジイソシアネート、2, 4 - トルイレンジイソシアネートおよび / または 2, 6 - トルイ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、2, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネートまたは 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3 - ビス ( 2 - イソシアナト - プロパ - 2 - イル ) ベンゼンおよび 1, 4 - ビス ( 2 - イソシアナト - プロパ - 2 - イル ) ベンゼン ( I M X D I )、1, 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) ベンゼン ( X D I )、( S ) - アルキル - 2, 6 - ジイソシアナトヘキサノエートまたは ( L ) - アルキル - 2, 6 - ジイソシアナトヘキサノエートである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

2 以上の官能価を有するポリイソシアネートもまた、ある割合で使用され得る。これらは、ウレトジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ビウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび / またはオキサジアジントリオン構造を有する変性ジイソシアネート、および一分子あたり 2 個以上の N C O 基を含有する未変性ポリイソシアネート、例えば、4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタンジイソシアネート ( ノナントリイソシアネート ) またはトリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネートを包含する。

## 【 0 0 1 6 】

好適には、2 ~ 4、好ましくは 2 ~ 2.6、特に好ましくは 2 ~ 2.4 の平均官能価を有する、もっぱら脂肪族的および / または脂環式的に結合したイソシアネート基を含有する、上記したタイプのポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物である。

## 【 0 0 1 7 】

イソホロンジイソシアネート、ビス ( 4, 4' - イソシアナトシクロヘキシル ) メタン異性体およびそれらの混合物が特に好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

化合物 B ) として使用され得る高分子ポリオールは、400 ~ 8000 g / mol、好ましくは 400 ~ 6000 g / mol、特に好ましくは 400 ~ 3000 g / mol の分子量  $M_n$  を示す。それらのヒドロキシル価は、22 ~ 400 mg KOH / g、好ましくは 30 ~ 300 mg KOH / g、特に好ましくは 40 ~ 250 mg KOH / g である。それらは、1.5 ~ 6、好ましくは 1.8 ~ 3、特に好ましくは 1.9 ~ 2.1 の OH 官能価を示す。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の意味におけるポリオールは、ポリウレタン - ラッカー技術で知られている有機ポリヒドロキシ化合物、例えば通常のポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリアクリレートポリオールおよびポリウレタンポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリエステルポリオール、ポリウレタンポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、フェノール / ホルムアルデヒド樹脂のそれら自身または混合物である。ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリカーボネートポリオールが好ましく、ポリエステルポリオールが特に好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

ポリエーテルポリオールとして、例えば、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリンの重付加

物、並びにそれらの混合付加物およびグラフト生成物、並びに多価アルコールまたはそれらの混合物の縮合によって得られたポリエーテルポリオール、並びに多価アルコール、アミンおよびアミノアルコールのアルコキシル化によって得られたポリエーテルポリオールを挙げることができる。

#### 【0021】

適当なヒドロキシル官能性ポリエーテルB)は、1.8~6.0、好ましくは2.0~4.0のOH官能価、50~700mg KOH/g(固体)、好ましくは100~600mg KOH/g(固体)のOH価、106~4000g/mol、好ましくは200~3500g/molの分子量 $M_n$ を示し、その例は、ヒドロキシル官能性開始剤分子(例えば、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、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールまたはそれらの混合物)のプロピレンオキシドまたはブチレンオキシドでのアルコキシル化物、および他のヒドロキシル官能性化合物のプロピレンオキシドまたはブチレンオキシドでのアルコキシル化物である。ポリエーテル成分B)として好ましいのは、300~4000g/molの分子量を有するポリプロピレンオキシドポリオールである。これに関連して、適当に高いOH含量を有する特に低分子のポリエーテルポリオールは水溶性であり得る。しかしながら、非水溶性のポリプロピレンオキシドポリオール、ポリテトラメチレンオキシドポリオールおよびそれらの混合物が特に好ましい。

10

#### 【0022】

ポリエステルポリオールの非常に適した例は、ジオール、任意にトリオールおよびテトラオールと、ジカルボン酸、任意にトリカルボン酸およびテトラカルボン酸或いはヒドロキシカルボン酸またはラクトンとから生成された既知の重縮合物である。遊離ポリカルボン酸に代えて、対応するポリカルボン酸無水物または低級アルコールとの対応するポリカルボン酸エステルを、ポリエステル調製の調製に使用することもできる。適当なジオールの例は、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール、更に、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオール(1,3)、ブタンジオール(1,4)、ヘキサジオール(1,6)および異性体、ネオペンチルグリコールまたはヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルであり、最後に挙げた3つの化合物が好ましい。場合により付随的に使用できるポリオールとして本明細書に挙げられるものは、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールベンゼンまたはトリスヒドロキシエチルイソシアヌレートである。

20

30

#### 【0023】

ジカルボン酸として、例えば、以下を考慮する：フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マロン酸、スベリン酸、2-メチルコハク酸、3,3-ジエチルグルタル酸、2,2-ジメチルコハク酸。これら酸の無水物も、それらが存在する限り同様に使用できる。従って、本発明の目的のために、無水物は表現「酸」に包含される。ポリオールの平均官能価が2以上ならば、モノカルボン酸、例えば安息香酸およびヘキサカルボン酸も使用できる。飽和脂肪族酸または芳香族酸、例えば、アジピン酸またはイソフタル酸が好ましい。比較的少量で場合により付随的に使用できるポリカルボン酸として、本明細書ではトリメリット酸を挙げることができる。

40

#### 【0024】

末端ヒドロキシル基含有ポリエステルポリオールの調製において共反応体として付随的に使用できるヒドロキシカルボン酸は、例えば、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシステアリン酸等である。使用できるラクトンは、とりわけ、カプロラクトン、ブチロラクトンおよび同族体である。

#### 【0025】

50

ブタンジオールおよび／またはネオペンチルグリコールおよび／またはヘキサジオールおよび／またはエチレングリコールおよび／またはジエチレングリコールと、アジピン酸および／またはフタル酸および／またはイソフタル酸とに基づく、ポリエステルポリオールB)が好ましい。ブタンジオールおよび／またはネオペンチルグリコールおよび／またはヘキサジオールと、アジピン酸および／またはフタル酸とに基づく、ポリエステルポリオールB)が特に好ましい。

#### 【0026】

考慮されるポリカーボネートポリオールは、炭酸誘導体、例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ジメチルまたはホスゲンと、ジオールとの反応によって得られる。そのようなタイプのジオールとして、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオールおよび1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオールおよび1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ラクトン変性ジオールも考慮される。ジオール成分は、好ましくは、40～100重量%の1,6-ヘキサジオールおよび／またはヘキサジオール誘導体、優先的には、末端OH基に加えてエーテル基またはエステル基を含有するもの、例えば、1molのヘキサジオールの少なくとも1mol、好ましくは1～2molの-カプロラクトンでの転化によって得られる生成物、またはジヘキシレングリコールまたはトリヘキシレングリコールを生じるためのヘキサジオールのそれ自体によるエーテル化によって得られる生成物を含有する。ポリエーテルポリカーボネートポリオールも使用され得る。

#### 【0027】

炭酸ジメチルおよびヘキサジオールおよび／またはブタンジオールおよび／またはカプロラクトンに基づくポリカーボネートポリオールB)が好ましい。炭酸ジメチルおよびヘキサジオールおよび／またはカプロラクトンに基づくポリカーボネートポリオールB)が特に好ましい。

#### 【0028】

成分C)の定義に対応する適当な非イオンの親水化単官能性化合物は、例えば、1個のヒドロキシ基またはアミノ基しか含有しない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、50～100重量%、好ましくは70～100重量%、特に好ましくは80～100重量%の割合のエチレンオキシド由来構造単位を含有し、例えば、成分B)で挙げた開始剤分子のアルコキシル化によってそれ自体知られている方法で入手可能である。アルコキシル化反応に適した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、任意の順でまたは混合物としてアルコキシル化反応過程で使用され得る。

#### 【0029】

該構造単位のもル質量 $M_n$ は、1200～3000g/mol、好ましくは1500～3000g/mol、特に好ましくは2000～3000g/molである。

#### 【0030】

そのようなタイプの適当な非イオンの親水化単官能性化合物は、例えば、単官能性アルコキシポリエチレングリコール、例えばメトキシポリエチレングリコール(MPEG Carbowax(登録商標)2000またはMethoxy PEG-40、分子量範囲1800～2200、The Dow Chemical Company)、単官能性ポリエーテルモノアルキルエーテル、例えばBayer Material Science社製の2250g/molの平均もル質量 $M_n$ を有するブタノールおよびエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドから合成されたLB 25、単官能性ポリエーテルアミン(Jeffamine(登録商標)M 1000、PO/EOMol比3/19、およびM 2070、PO/EOMol比10/31、Huntsman Corp.)である。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

MPEG Carbowax (登録商標) 2000、LB 25またはJeffamine (登録商標) M 2070が、成分C)として好ましく使用される。MPEG Carbowax (登録商標) 2000またはLB 25が、特に好ましい。

#### 【0032】

連鎖延長に使用されるポリアミンD)は、ジアミンまたはポリアミン、ヒドラジド、例えば、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパンおよび1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1,3-キシリレンジアミンおよび1,4-キシリレンジアミン、  
 , , ' , ' - テトラメチル - 1,3-キシリレンジアミンおよび  
 , , ' , ' - テトラメチル - 1,4-キシリレンジアミン、および4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジメチルエチレンジアミン、ヒドラジンまたはアジピン酸ジヒドラジドである。

10

#### 【0033】

成分D)として、基本的に、NCO基に対して様々な反応性を有する活性水素を含有する化合物、例えば、第一級アミノ基に加えて第二級アミノ基、またはアミノ基(第一級または第二級)に加えてOH基も含有する化合物も考慮される。それらの例は、第一級/第二級アミン、例えば、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、3-アミノ-1-エチルアミノプロパン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパン、3-アミノ-1-メチルアミノブタン、更にアルカノールアミン、例えば、N-アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3-アミノプロパノールまたはネオペンタノールアミンである。ジエタノールアミンおよび/またはヒドラジンおよび/またはイソホロンジアミン(IPDA)および/またはエチレンジアミンが好ましい。ヒドラジンおよび/またはイソホロンジアミンおよび/またはエチレンジアミンが特に好ましい。ヒドラジン水和物とIPDAとの混合物がとりわけ好ましい。

20

#### 【0034】

一般に、ポリウレタン樹脂の合成に使用される低分子ポリオールE)は、ポリマー鎖の剛直および/または分枝をもたらす。分子量は好ましくは62~200である。適当なポリオールは、脂肪族基、脂環式基または芳香族基を含有し得る。本明細書では、例えば、一分子あたり約20個までの炭素原子を含有する低分子ポリオール、例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール、ヒドロキシノジヒドロキシエチルエーテル、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、水素化ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)およびそれらの混合物、ならびにトリメチロールプロパン、グリセリンまたはペンタエリスリトールを挙げることができる。エステルジオール、例えば、  
 - ヒドロキシブチル -  
 - ヒドロキシカプロン酸エステル、  
 - ヒドロキシヘキシル -  
 - ヒドロキシ酪酸エステル、アジピン酸 - ( - ヒドロキシエチル) エステルまたはテレフタル酸 - ビス( - ヒドロキシエチル) エステルを使用することもできる。  
 ヘキサジオールおよび/またはトリメチロールプロパンおよび/またはブタンジオールが好ましい。トリメチロールプロパンおよび/またはブタンジオールが特に好ましい。

30

40

#### 【0035】

更なる助剤または添加剤F)は、後者をポリウレタン水性分散体の調製の後で連続水相に溶解させることによって、または分散前に有機相に添加、溶解させ、従って共分散させることによって、場合により付随的に使用され得る。適当な助剤または添加剤は、例えば、酸化防止剤、UV安定剤、流れ制御剤、殺生物剤、静電防止剤または接着促進剤である。

#### 【0036】

50



本発明のPUR分散体を調製するために、従来技術で知られている方法の全てを使用でき、その例は、プレポリマー混合法、アセトン法または溶融分散法である。PUR分散体は、好ましくはアセトン法によって調製される。

【0037】

アセトン法によるPUR分散体の調製では、通常、第一級アミノ基または第二級アミノ基を含有してはならない成分A)、B)、C)、E)および任意にF)、並びにイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマー調製用のポリイソシアネート成分A)を、全てまたは部分的に導入し、場合により水混和性であるがイソシアネート基に対して不活性である溶媒で希釈し、50～120の温度に加熱する。イソシアネート付加反応を促進するために、ポリウレタン化学において既知の触媒を使用することができる。ジラウリン酸ジブチル錫が好ましい。

10

【0038】

適当な溶媒は、一般的な脂肪族ケト官能性溶媒、例えば、アセトン、ブタノンであり、それらは、調製の開始時だけでなく、場合により開始後に少しずつ添加してもよい。アセトンおよびブタノンが好ましい。

【0039】

次いで、反応開始時に任意にまだ添加されていなかった成分A)～F)を、計量添加する。

【0040】

ポリウレタンプレポリマーの調製過程では、イソシアネート基のイソシアネート反応性基に対するモル比は、1.0～3.5、好ましくは1.1～3.0、特に好ましくは1.1～2.5である。

20

【0041】

成分A)、B)、C)およびE)のプレポリマーへの転化は、部分的にまたは完全に、好ましくは完全に達成される。このようにして、遊離イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーを、塊状または溶液状態で得る。

【0042】

この後、更なる工程段階で、まだ実施されていないかまたは部分的にしか実施されていなければ、得られたプレポリマーをアセトンまたはブタノンのような脂肪族ケトンを用いて溶解する。

30

【0043】

続いて、可能なNH<sub>2</sub>-官能性成分および/またはNH-官能性成分を、まだ残っているイソシアネート基で転化させる。この連鎖延長/連鎖停止は、分散前に溶媒中で、分散中に、または分散後に水中で実施され得る。連鎖延長は、好ましくは水への分散前に実施される。

【0044】

NH<sub>2</sub>基またはNH基を含有する成分D)の定義に対応する化合物を、連鎖延長に使用するならば、プレポリマーの連鎖延長は、好ましくは分散前に実施される。

【0045】

連鎖延長度、即ち、連鎖延長に使用される化合物のNCO反応性基の、プレポリマーの遊離NCO基に対する当量比は、40～100%、好ましくは60～100%、特に好ましくは70～100%である。

40

【0046】

アミン成分D)は、任意に、本発明の方法において、水希釈状態または溶媒希釈状態で、個々にまたは混合物として使用され得、基本的にどのような添加順序も可能である。

【0047】

水または有機溶媒を希釈剤として付随的に使用するならば、希釈剤含量は好ましくは70～95重量%である。

【0048】

プレポリマーからのPUR分散体の調製は、連鎖延長に続いて実施される。この目的を

50

達成するために、溶解し連鎖延長したポリウレタンポリマーを、場合により例えば強撹拌のような強い剪断力の影響下、分散水に導入するか、または逆に、分散水をプレポリマー溶液に撹拌しながら添加する。溶解したプレポリマーに水を添加することが好ましい。

【0049】

一般に、その後、分散工程後に分散体中になお含有される溶媒は、蒸留によって除去される。分散中に既に除去することもまた可能である。

【0050】

本発明のポリウレタン - ポリウレア分散体の固形分は、20 ~ 70 重量%、好ましくは30 ~ 65 重量%、特に好ましくは35 ~ 62 重量%である。

【0051】

本発明は更に、被覆剤を製造するための、好ましくはガラス繊維サイズ剤を製造するための、本発明のポリウレタン - ポリウレア分散体の使用を提供する。

【0052】

適当な基材は、例えば、プラスチック、金属およびガラスである。本発明のポリウレタン分散体はまた、架橋水性ブロックポリイソシアネートと組み合わせて使用され得、ガラス繊維サイズ剤に加工され得る。

【0053】

本発明はまた、本発明のポリウレタン - ポリウレア分散体と、水分散性ブロックポリイソシアネートまたは水溶性ブロックポリイソシアネートからなる群から選択される架橋剤とを含んでなる、水性被覆剤を提供する。

【0054】

場合により水分散性状態または水溶性状態で存在し得るか、或いは水性分散体または水溶液として使用される、ブロックポリイソシアネートを架橋剤として使用する。ブロックポリイソシアネートは、2.0 ~ 5.0、好ましくは2.3 ~ 4.5の(平均)NCO官能価、5.0 ~ 27.0 重量%、好ましくは14.0 ~ 24.0 重量%の(非ブロックおよびブロック)イソシアネート基含量、1 重量%未満、好ましくは0.5 重量%未満の単量体ジイソシアネート含量を示す。水分散性ブロックポリイソシアネートまたは水溶性ブロックポリイソシアネートのポリイソシアネートのイソシアネート基は、少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%、特に好ましくは少なくとも70%の割合でブロック状態で存在する。水分散性ブロックポリイソシアネートII)の調製は、(例えば、DE - A 2 456 469、第7 ~ 8 欄、実施例1 ~ 5、およびDE - A 2 853 937、第21 ~ 26 頁、実施例1 ~ 9に記載されているような)従来技術に関する既知の方法によって実施され得る。

【0055】

本発明の水性被覆剤は、更なる成分として助剤および添加剤を含有できる。それらは、接着促進剤、滑剤、静電防止剤、当業者にそれ自体よく知られているラッカー添加剤、例えば、染料、顔料、流れ制御剤、遮光剤、老化防止剤および紫外線吸収剤であり得る。

【0056】

接着促進剤として、既知のシラン接着促進剤を使用でき、その例は、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピル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。

【0057】

更に、本発明の被覆剤は、1 種以上の非イオン性滑剤および/またはイオン性滑剤を含有でき、その例は、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、C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub> 脂肪酸のポリアルキレングリコールエーテルおよびグリセリンエステル、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C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub> 高級脂肪アミド、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、鉱油またはワックスである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 8 】

本発明の被覆剤は、1種以上の静電防止剤を含有してもよい。例として挙げられるものは、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、アリアルキルスルフェートまたはアリアルキルスルホネート、アリア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である。

## 【 0 0 5 9 】

被覆剤の製造は、それ自体既知の方法で実施され得る。好ましくは、水を適当な混合容器に導入し、攪拌の影響下、結合剤、硬化剤、および続いて滑剤並びに場合により更なる助剤を添加する。次いで、pH値を5～7に調整し、接着促進剤の水解物を添加する。15分間の更なる攪拌時間後、被覆剤は使用できる状態になり、場合によりpH値調整後に適用され得る。

10

## 【 0 0 6 0 】

好ましくはサイズ剤組成物として使用される、被覆剤は、任意の方法（例えば、噴霧アプリーケーターまたはロールアプリーケーター）を用いて、適当な基材に適用され得、硬化され得る。

## 【 0 0 6 1 】

DIN 1259-1に従ったE-ガラス、A-ガラス、C-ガラスおよびS-ガラスのようなガラス繊維の製造に使用される既知のタイプのガラスと、それ自体知られている他のガラス繊維メーカー製品との両方が、サイジングされるガラス繊維に適している。連続ガラス繊維を製造するための上記タイプのガラスの中で、E-ガラス繊維が、アルカリの不存在、高い引張強さおよび高い弾性率の故に、プラスチックの強化にとって最も重要である。

20

## 【 0 0 6 2 】

ガラス繊維の製造方法、サイジング方法および再生方法は知られており、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。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 6 3 】

導電率の測定：分散体の導電率の測定は、Knick社製導電率計タイプ703を用いて実施する。

30

凝固温度の測定：この目的のため、攪拌機を備えたフラスコに50mlの分散体を導入し、攪拌の影響下、2 / 分の速度で加熱する。分散体のゲル化が生じる温度を特定する。

## 【 0 0 6 4 】

使用した材料：

Impranil（登録商標）DLU：固形分60%のアニオン性／非イオン性脂肪族ポリカーボネート-ポリエーテル-ポリウレタン分散体（ドイツ国在Bayer MaterialScience AG）。

Impranil（登録商標）DLS：固形分50%のアニオン性／非イオン性脂肪族ポリカーボネート-ポリエーテル-ポリウレタン分散体（ドイツ国在Bayer MaterialScience AG）。

40

Impranil（登録商標）DLN：固形分50%のアニオン性脂肪族ポリエステルポリウレタン分散体（ドイツ国在Bayer MaterialScience AG）。

Desmodur（登録商標）H：1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）（ドイツ国在Bayer MaterialScience AG）。

Desmophen（登録商標）PE 170 HN：アジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールから生成されたポリエステル、OH価66、 $M_n = 1700 \text{ g/mol}$ （レーフェルクゼン在Bayer MaterialScience AG）。

Polyether LB 25：エチレンオキシド割合84%、OH価25、 $M_n = 2250 \text{ g/mol}$ の、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドに基づく単官能性ポリエーテル（ドイツ国在Bayer MaterialScience AG）。

50

MPEG2000：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、C A S 番号9004-74-4、単官能性、モル質量2000 g / mol (Fluka)。

MPEG1000：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、C A S 番号9004-74-4、単官能性、モル質量1000 g / mol (Fluka)。

MPEG550：ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル、C A S 番号9004-74-4、単官能性、モル質量550 g / mol (Fluka)。

PEG2000：ポリエチレングリコール、C A S 番号25322-68-3、二官能性、モル質量2000 g / mol (Sigma - Aldrich)。

Tegomer (登録商標) D3403：ポリエチレングリコール(側鎖(seitenstaendig))、二官能性、モル質量1200 g / mol (エッセン在Tego Chemie Service GmbH)。

IPDA：1 - アミノ - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン(ドイツ国在Bayer MaterialScience AG)。

HyHy：ヒドラジン水和物、 $H_2N - NH_2$  (ドイツ国在Bayer MaterialScience AG)。

BDO：1, 4 - ブタンジオール(ドイツ国在Bayer MaterialScience AG)。

#### 【0065】

分散体の調製

実施例1(本発明)：

209 gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび75 gの単官能性親水化剤LB 25を、50 で68 gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価( $NCO - 1 = 6.43\%$ )に達するまで100 でプレポリマーに転化させる。続いて、7.6 gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定( $NCO - 2$ )になるまで50 で更に攪拌する。その後、641 gのアセトンを添加し、40 まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、520 gの水を分散体に滴加する。 $NCO - 2$ に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水177 g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40 、120 mbarで留去する。水性分散体が、34.7%の固形分、537 mPasの粘度、5.8のpH値、および580 nmの平均粒度を有して生じる。

#### 【0066】

実施例2(本発明)：

211 gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび76.4 gの単官能性親水化剤MPEG2000を、50 で70.6 gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価( $NCO - 1 = 6.50\%$ )に達するまで100 でプレポリマーに転化させる。続いて、7.8 gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定( $NCO - 2$ )になるまで50 で更に攪拌する。その後、650.1 gのアセトンを添加し、40 まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、526 gの水を分散体に滴加する。 $NCO - 2$ に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水181 g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40 、120 mbarで留去する。水性分散体が、36.0%の固形分、560 mPasの粘度、5.7のpH値、および102 nmの平均粒度を有して生じる。

#### 【0067】

実施例3(本発明)：

214.4 gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび72.4 gの単官能性親水化剤LB 25を、50 で70.4 gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価( $NCO - 1 = 6.51\%$ )に達するまで100 でプレポリマーに転化させる。続いて、7.8 gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定( $NCO - 2$ )になるまで50 で更に攪拌する。その後、649 gのアセトンを添加し、40 まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、524 gの水を分散体に滴加する。 $NCO - 2$ に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように

、ヒドラジン水和物およびIPDAの水181g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40、120mbarで留去する。水性分散体が、34.9%の固形分、423mPasの粘度、6.0のpH値、および650nmの平均粒度を有して生じる。

【0068】

実施例4（比較例）：

214gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび63.1gの単官能性親水化剤LB 25を、50で70.0gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価（NCO-1 = 6.69%）に達するまでプレポリマーに転化させる。続いて、7.8gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定（NCO-2）になるまで50で更に攪拌する。その後、632gのアセトンを添加し、40まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、507gの水を分散体に滴加する。NCO-2に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水181g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40、120mbarで留去する。水性分散体が、33.1%の固形分、395mPasの粘度、6.2のpH値、および880nmの平均粒度を有して生じる。

10

【0069】

実施例5（比較例）：

225.1gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび57.0gの単官能性親水化剤LB 25を、50で73.2gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価（NCO-1 = 6.87%）に達するまで100でプレポリマーに転化させる。続いて、8.2gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定（NCO-2）になるまで50で更に攪拌する。その後、646gのアセトンを添加し、40まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、514gの水を分散体に滴加する。NCO-2に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水190g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40、120mbarで留去する。水性分散体が、37.2%の固形分、96mPasの粘度、5.8のpH値、および1800nmの平均粒度を有して生じる。該分散体は、沈降する傾向が強い。

20

30

【0070】

実施例6（比較例）：

193.5gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび73.1gの単官能性親水化剤MPEG1000を、50で74.2gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価（NCO-1 = 7.17%）に達するまで100でプレポリマーに転化させる。続いて、8.2gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定（NCO-2）になるまで50で更に攪拌する。その後、620gのアセトンを添加し、40まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、487gの水を分散体に滴加する。NCO-2に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水190g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40、120mbarで留去する。水性分散体が、32.3%の固形分、71mPasの粘度、7.1のpH値、および230nmの平均粒度を有して生じる。

40

【0071】

実施例7（比較例）：

202.7gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび76.6gの二官能性親水化剤PEG2000を、50で77.6gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価（NCO-1 = 7.17%）に達するまで100でプレポリマーに転化させる。続いて、8.6gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定（NCO-2）になるまで50で更に攪拌する。その後、645gのアセトンを添加し、40まで冷却する。強い攪拌の影響下、

50

20分かけて、510gの水を分散体に滴加する。NCO-2に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水199g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40、120mbarで留去する。詳細に特性を示すことができない、既に部分的に凝固した水性分散体が得られる。

#### 【0072】

実施例8（比較例）：

186.6gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび76.2gの単官能性親水化剤MPEG550を、50で88.2gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価（NCO-1 = 8.07%）に達するまで100でプレポリマーに転化させる。続いて、9.3gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定（NCO-2）になるまで50で更に攪拌する。その後、641gのアセトンを添加し、40まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、478gの水を分散体に滴加する。NCO-2に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水227g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40、120mbarで留去する。水性分散体が、29.7%の固形分、107mPasの粘度、5.5のpH値、および99nmの平均粒度を有して生じる。

10

20

#### 【0073】

実施例9（比較例）：

186gのポリエステルポリオールPE 170 HNおよび74.9gの二官能性親水化剤Tegomer D3403を、50で84.7gのHDIに添加し、次いで、理論NCO価（NCO-1 = 8.07%）に達するまで100でプレポリマーに転化させる。続いて、9.3gのブタンジオールを添加し、NCO価が一定（NCO-2）になるまで50で更に攪拌する。その後、631gのアセトンを添加し、40まで冷却する。強い攪拌の影響下、20分かけて、475gの水を分散体に滴加する。NCO-2に基づいて、46%の残留NCO基がヒドラジン水和物と反応し、45%の残留NCO基がIPDAと反応するように、ヒドラジン水和物およびIPDAの水218g中混合物を、連鎖延長のために、5分かけて添加する。混合物を更に5分間攪拌する。その後、アセトンを40、120mbarで留去する。水性分散体が、34.9%の固形分、320mPasの粘度、5.4のpH値、および277nmの平均粒度を有して生じる。

30

#### 【0074】

結果の表

【表 1】

表 1：使用および調製したポリウレタン水性分散体の一覧

実験	安定化	親水化	濃度/重量%	スコア	モル質量
Impranil® DLN*	アニオン性	x	x	x	x
Impranil® DLS*	アニオン性/ 非イオン性	x	x	x	x
Impranil® DLU*	アニオン性/ 非イオン性	x	x	x	x
1	非イオン性	LB 25	20	1	2250
2	非イオン性	MPEG	20	1	2000
3	非イオン性	LB 25	19	1	2250
4*	非イオン性	LB 25	17	1	2250
5*	非イオン性	LB 25	15	1	2250
6*	非イオン性	MPEG	20	1	1000
7*	非イオン性	PEG	20	2	2000
8*	非イオン性	MPEG	20	1	550
9*	非イオン性	D3403	20	2	1200

\* 比較例

【0075】

【表 2】

表 2：ポリウレタン分散体の確認された凝固温度および導電率

実験	凝固温度/°C	導電率/ $\mu$ S/cm
Impranil® DLN*	> 80	1702
Impranil® DLS*	> 75	620
Impranil® DLU*	> 75	855
1	> 75	150
2	> 75	107
3	> 75	87
4*	68	91
5*	62	105
6*	72	136
7*	分散せず	分散せず
8*	52	112
9*	67	96

\* 比較例

【0076】

本発明の分散体が、低い導電率を有しながら 75 を超える凝固温度を示すことが、明らかに認められる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/009195

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/28 C08G18/08

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)

C08G

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)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 792 900 A (BAYER AG [DE]) 3 September 1997 (1997-09-03) cited in the application examples	1-10
A	EP 1 283 230 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12 February 2003 (2003-02-12) paragraph [0010]; claims; examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 Februar 2009

Date of mailing of the international search report

03/03/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vaccaro, Eleonora



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/009195

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0792900	A	03-09-1997	BR 9701138 A	15-12-1998
			CA 2198445 A1	01-09-1997
			CA 2198567 A1	01-09-1997
			EP 0792899 A1	03-09-1997
			ES 2197959 T3	16-01-2004
			ES 2208777 T3	16-06-2004
			JP 9241347 A	16-09-1997
			JP 3844840 B2	15-11-2006
			JP 9241348 A	16-09-1997
			US 5804647 A	08-09-1998
EP 1283230	A	12-02-2003	AT 328924 T	15-06-2006
			CN 1405253 A	26-03-2003
			DE 10138765 A1	20-02-2003
			DK 1283230 T3	18-09-2006
			ES 2266357 T3	01-03-2007
			HK 1054564 A1	03-11-2006
			US 2003049457 A1	13-03-2003

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/009195

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C08G18/28 C08G18/08

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08G

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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 792 900 A (BAYER AG [DE]) 3. September 1997 (1997-09-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-10
A	EP 1 283 230 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12. Februar 2003 (2003-02-12) Absatz [0010]; Ansprüche; Beispiele	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

16. Februar 2009

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

03/03/2009

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

Vaccaro, Eleonora

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkuzelchen

PCT/EP2008/009195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0792900 A	03-09-1997	BR 9701138 A	15-12-1998
		CA 2198445 A1	01-09-1997
		CA 2198567 A1	01-09-1997
		EP 0792899 A1	03-09-1997
		ES 2197959 T3	16-01-2004
		ES 2208777 T3	16-06-2004
		JP 9241347 A	16-09-1997
		JP 3844840 B2	15-11-2006
		JP 9241348 A	16-09-1997
		US 5804647 A	08-09-1998
EP 1283230 A	12-02-2003	AT 328924 T	15-06-2006
		CN 1405253 A	26-03-2003
		DE 10138765 A1	20-02-2003
		DK 1283230 T3	18-09-2006
		ES 2266357 T3	01-03-2007
		HK 1054564 A1	03-11-2006
		US 2003049457 A1	13-03-2003

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 ハンス・ゲオルク・グラブロヴィッツ

ドイツ 4 1 5 6 2 ノイス、シュタインハウスシュトラッセ 2 3 番

(72)発明者 トルステン・リーシェ

アメリカ合衆国 3 1 9 0 9 ジョージア州コロンバス、カーナウスティー・レイン 4 5 1 2 番

(72)発明者 トーマス・フェラー

ドイツ 4 2 6 5 9 ゴーリンゲン、ターレスヴェーク 3 0 番

(72)発明者 ユルゲン・マイクスナー

ドイツ 4 7 8 0 3 クレーフェルト、ヨーゼフ・ブロッカー - デュク 5 6 番

(72)発明者 カリン・ナウヨクス

ドイツ 5 1 5 1 9 オーデンタール、テオドル - シュトルム - ヴェーク 2 番

(72)発明者 ホルガー・カッセルマン

ドイツ 5 1 5 1 9 オーデンタール、ヒルシュヴェーク 2 番

F ターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA04 CA11 CA15 CC23 CC26 CC45 CC53 CC61  
CC65 DA01 DB01 DB04 DB07 DC50 DF01 DG03 DG04 DG10  
HA01 HA07 HC03 JA02 JA42 QA03 QB06 QC05  
4J038 CP111 DG001 DG061 DG131 DG261 DG271 DG281 KA04 KA08 KA10  
KA12 MA10 MA14 NA26 PC02 PC03 PC08  
4L033 AA09 AB01 AC12 BA12 BA14 BA69 CA48 CA51