

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4384032号
(P4384032)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/08 (2006.01)
 C O 3 C 25/10 (2006.01)
 C O 8 F 299/06 (2006.01)
 C O 8 G 18/10 (2006.01)
 C O 8 G 18/80 (2006.01)

C O 8 J 5/08 C F F
 C O 3 C 25/02 N
 C O 8 F 299/06
 C O 8 G 18/10
 C O 8 G 18/80

請求項の数 3 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-513365 (P2004-513365)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月4日(2003.6.4)
 (65) 公表番号 特表2005-530878 (P2005-530878A)
 (43) 公表日 平成17年10月13日(2005.10.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/005828
 (87) 国際公開番号 W02003/106542
 (87) 国際公開日 平成15年12月24日(2003.12.24)
 審査請求日 平成18年5月16日(2006.5.16)
 (31) 優先権主張番号 102 26 933.5
 (32) 優先日 平成14年6月17日(2002.6.17)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 504037346
 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
 Bayer Material Scien
 ce AG
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフ
 エルクーゼン
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (74) 代理人 100126789
 弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維強化プラスチック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

サイジング組成物をガラス繊維に塗布し、水を除去し、次いで高エネルギー放射線に暴露し、第2の工程で、コートされたガラス繊維をプラスチックに導入し、非ブロック化によってポリイソシアネート基を遊離させながら、熱硬化を150～300で行うことを特徴とするガラス繊維強化プラスチックを調製する方法であって、

該サイジング組成物が

(I) 少なくとも1つの水分散可能なまたは水溶性のブロックポリイソシアネート(A)

ン、
 (II) フリーラジカル重合可能な基と、0～0.53mmolのゼレピチニノフ(Ze
 revitinov) - 活性水素原子を含有する基とを含む少なくとも1つのポリウレタ
 ン(B)、および

(III) フリーラジカル重合を開始させることが可能な開始剤(C)
 を包含する、ガラス繊維強化プラスチックを調製する方法。

【請求項 2】

ブロックポリイソシアネート(A)は

(A1) 脂肪族的、脂環族的、アラリファティック的および/または芳香族的に取り付けられたイソシアネート基を含む少なくとも1つのポリイソシアネート、

(A2) 少なくとも1つのイオン性または潜在的にイオン性および/または非イオン性化合物、

(A3) 少なくとも1つのブロッキング剤

(A4) 必要なら、1～4個のアミノ基と32～300の範囲の分子量を有する1以上の脂肪族(脂環族)モノ-またはポリアミン、

(A5) 必要なら、1～4個の水酸基と50～250の範囲の分子量を有する1以上の多価アルコール、および

(A6) 必要なら、イソシアネート-反応性不飽和基を含む1以上の化合物の反応生成物であることを特徴とする請求項1によるガラス繊維強化プラスチックを調製する方法。

【請求項3】

ポリウレタン(B)は、

(a) 1以上のジ-またはポリイソシアネート、

(b1) 非イオン性基および/またはイオン性基および/またはイオン性基に変換しうる基を含有する1以上の親水化化合物、

(b2) フリーラジカル重合可能な基を含有する1以上の化合物、

(b3) 必要なら、50～500、好ましくは80～200の平均分子量と、2以上3以下のヒドロキシル官能性を有する1以上のポリオール化合物、

(b4) 必要なら、500～13000 g/mol、好ましくは700～4000 g/molの平均分子量を有し、1.5～2.5、好ましくは1.8～2.2、特に好ましくは1.9～2.1の平均ヒドロキシル官能性を備えた1以上のポリオール化合物、

(b5) 必要なら、1以上のジ-またはポリアミン

の反応生成物であることを特徴とする請求項1または2によるガラス繊維強化プラスチックを調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高エネルギー放射線を用いたガラス繊維強化プラスチックを調製する新しい方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン分散体とブロックポリイソシアネートに基づく水性コーティング組成物は公知である。これらを組み合わせて、例えば、1成分のコーティング組成物を得る。この種のコーティング組成物は、例えば、ガラス繊維強化プラスチック用のガラス繊維のサイジングで用いられる。ガラス繊維に塗布した後、まず最初に水を除去する。得られたフィルム(サイズ)を、存在する少なくとも幾分かのポリイソシアネートを非ブロック化し、反応させることによって架橋する。ガラス繊維をプラスチックに導入した際に、サイズ中に存在するポリイソシアネートをさらに反応させる。この手順の問題の1つは、ガラス繊維のサイジング時およびプラスチックへの導入時におけるポリイソシアネートの非ブロック化と反応は、互いに別々にすることが困難であり、従って、処理不確実性を生じることである。従って、互いに独立して活性化させうる2つの硬化メカニズムを用いることが有効である。

【0003】

不飽和アクリレートを含有する水性コーティング組成物における光重合による硬化と、ポリイソシアネートの非ブロック化およびそれとポリオールとの架橋による後硬化とを組み合わせることが、例えば自動車のマルチコート塗装では公知である。国際特許出願第01/23453号公報は、UV硬化基とブロックイソシアネート基の両方を含むUV線および熱硬化性水性ポリウレタン分散体を開示している。ここでの不都合は、通常低分子量の単官能アクリレートモノマーが使用されることであり、これは高分子量分散体の合成を阻害する。さらに、適切な特性を付加するために、多くの場合、反応性希釈剤として公知のもの、例えば、いくつかの場合で生理学的に不適当な特性を有する多官能性低分子量アクリレートを添加するのだが、これはコーティングの初期の物理的乾燥を阻害するといっ

10

20

30

40

50

たさらなる効果を有する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、サイジング組成物の硬化メカニズムが、互いに別々に活性化させうる2つの架橋メカニズムの効果によって制御されつつ進行することができるようにした、ガラス繊維強化プラスチックを調製する新規の方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この目的は、ほとんどまたは全く活性水素原子を含まない水性UV硬化ポリウレタン分散体を、水分散可能なまたは水溶性のブロックポリイソシアネートと組み合わせ用いることを通じて達成される。

【0006】

さらに、本発明は、サイジング組成物をガラス繊維に塗布し、水を除去し、次いで高エネルギー放射線に暴露し、第2の工程でコートされたガラス繊維をプラスチックに導入し、非ブロック化によってポリイソシアネート基を遊離させながら、熱硬化を150～300で行うことを特徴とするガラス繊維強化プラスチックを調製する方法を提供する。

【0007】

本発明の方法で用いられるサイジング組成物は：

(I) 少なくとも1つの水分散可能なまたは水溶性のブロックポリイソシアネート(A)

、
(II) フリーラジカル重合可能な基と、0～0.53mmol/g、好ましくは0～0.4mmol/g、特に好ましくは0～0.25mmol/gのゼレピチニノフ(Zerevitinov) - 活性水素原子を含有する基とを含む少なくとも1つのポリウレタン(B)、および

(III) フリーラジカル重合を開始させることが可能な開始剤(C)を包含する。

【0008】

本発明の目的のために、ゼレピチニノフ - 活性水素原子を含有する基は、ヒドロキシル、一級または二級アミンまたはチオール基である。

【0009】

本発明によれば、ポリウレタン(B)は、ジイソシアネートまたはポリイソシアネート(成分a)とイソシアネート - 反応性化合物(成分(b1)～(b5))との重付加によって調製される水性ポリウレタン分散体、エマルジョンまたは溶液の形態である。

【0010】

好適なポリイソシアネート(a)は芳香族、アラリファティック、脂肪族または脂環族ポリイソシアネートである。また、このようなポリイソシアネートの混合物を用いることもできる。好適なポリイソシアネートの例は、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2,2,4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)メタンまたはいずれか所望の異性体の内容物の混合物、イソシアナトメチル - 1,8 - オクタ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、1,4 - フェレンジイソシアネート、2,4 - および/または2,6 - ト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、2,4' - または4,4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタン4,4',4'' - トリイソシアネートまたはウレタン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、ウレトジオンおよび/またはイミノオキサジアジンジオン構造を有するその誘導体、およびその混合物である。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異性体ビス(4,4' - イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよびその混合物が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

本発明の水性コーティング組成物中に存在するポリウレタン (B) は、

(a) 1 以上のジ - またはポリイソシアネート、

(b 1) 非イオン性基および / またはイオン性基および / またはイオン性基に変換しうる基を含有する 1 以上の親水化合物、

(b 2) フリーラジカル重合可能な基を含有する 1 以上の化合物、

(b 3) 必要なら、 5 0 ~ 5 0 0 、好ましくは 8 0 ~ 2 0 0 の平均分子量と、 2 以上 3 以下のヒドロキシル官能性を有する 1 以上のポリオール化合物、

(b 4) 必要なら、 5 0 0 ~ 1 3 0 0 0 g / m o l 、好ましくは 7 0 0 ~ 4 0 0 0 g / m o l の平均分子量を有し、 1 . 5 ~ 2 . 5 、好ましくは 1 . 8 ~ 2 . 2 、特に好ましくは 1 . 9 ~ 2 . 1 の平均ヒドロキシル官能性を備えた 1 以上のポリオール化合物、

(b 5) 必要なら、 1 以上のジ - またはポリアミンの反応生成物である。

【 0 0 1 2 】

成分 (b 1) は、イオン性基を含有し、これは本来陽イオン性でも陰イオン性でも、および / または非イオン性親水性基でもよい。陽イオン性、陰イオン性または非イオン性分散化合物とは、例えば、スルホニウム、アンモニウム、ホスホニウム、カルボキシレート、スルホネート、ホスホネート基または塩の形成によって前述の基へと変換しうる基 (潜在的にイオン性の基) またはポリエーテル基を含有するものであり、存在するイソシアネート - 反応性基によって高分子中に導入されうる。好適なイソシアネート - 反応性基は水酸基およびアミン基である。

【 0 0 1 3 】

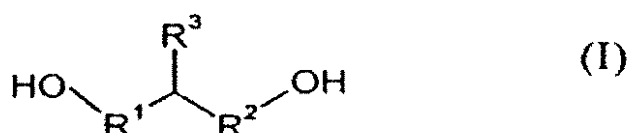
好適なイオン性または潜在的にイオン性の化合物 (b 1) は、例えば、モノ - およびジヒドロキシカルボン酸、モノ - およびジアミノカルボン酸、モノ - およびジヒドロキシスルホン酸、モノ - およびジアミノスルホン酸およびさらにはモノ - およびジヒドロキシホスホン酸またはモノ - およびジアミノホスホン酸およびその塩、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバル酸、N - (2 - アミノエチル) - アラニン、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタンスルホン酸、エチレンジアミン - プロピル - またはブチルスルホン酸、1 , 2 - または 1 , 3 - プロピレンジアミン - 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、リジン、3 , 5 - ジアミノ安息香酸、I P D I とアクリル酸の付加物 (欧州特許出願第 0 9 1 6 6 4 7 号公報、実施例 1) およびそのアルカリ金属および / またはアンモニウム塩 ; 重亜硫酸ナトリウムと b u t - 2 - エン - 1 , 4 - ジオールの付加物、ポリエーテルスルホネート、2 - プテンジオールと N a H S O ₃ とのプロポキシ化付加物 (例えば、ドイツ特許出願第 2 4 4 6 4 4 0 号公報 (第 5 頁 ~ 第 9 頁、式 I ~ I I I) に記載) 、およびさらには親水性合成成分として陽イオン性基へと変換しうるユニット、例えば、N - メチルジエタノールアミンである。好ましいイオン性または潜在的にイオン性化合物は、カルボキシルまたはカルボキシレートおよび / 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ものである。特に好ましいイオン性化合物は、イオン性または潜在的にイオン性基として、カルボキシルおよび / またはスルホネート基を含むもの、例えば、N - (2 - アミノエチル) - アラニンの、2 - (2 - アミノ - エチルアミノ) エタンスルホン酸のまたは I P D I とアクリル酸の付加体の (欧州特許出願第 0 9 1 6 6 4 7 号公報、実施例 1) およびさらにはジメチロールプロピオン酸の塩である。

【 0 0 1 4 】

好適な非イオン性親水化合物は、例えば、少なくとも 1 つのヒドロキシル基またはアミノ基を含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、3 0 重量 % ~ 1 0 0 重量 % 割合の酸化エチレンから誘導されたユニットを含む。これらにはは好ましくは、1 ~ 3 の官能性を有する線形ポリエーテルだけでなく、一般式 (I) の化合物

【 0 0 1 5 】

【化 1】



(ここで、 R^1 および R^2 は互いに独立して、それぞれ酸素および / または窒素原子が割り込みうる 1 ~ 18 個の炭素原子を有する 2 価の脂肪族、脂環族または芳香族基を表し、 R^3 は、アルコキシ - 末端ポリエチレンオキシド基を表す) がある。

10

【0016】

また、非イオン性親水化合物の例には、分子当たり平均で 5 ~ 70、好ましくは 7 ~ 55 のエチレンオキシドユニットを含む 1 価のポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールがあり、好適な出発分子をアルコキシ化することによって常套的に得られうる (例えば、ウルマンズ・エンシクロペディエ・デア・テクニシェン・ Chemie (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie) 第 4 版、第 19 巻、ベラグ・ヘミー (Verlag Chemie)、ワインハイム (Weinheim) pp. 31 ~ 38)。

【0017】

20

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ルアルコール、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、アラリファティックアルコール、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、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およびさらには複素環状二級アミン、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ブチルエーテルを用いるのが特に好ましい。

30

【0018】

アルコキシ化反応に好適なアルキレンオキシドは、特にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これらはいずれかの順序で、またはアルコキシ化反応のための混合物で使用されうる。

40

【0019】

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(そのアルキレンオキシドユニットの少なくとも 30 mol %、好ましくは少なくとも 40 mol % はエチレンオキシドユニットからなる)のいずれかである。好ましい非イオン性化合物は少なくとも 40 mol % のエチレンオキシドと 60 mol % 未満のプロピレンオキシドユニットを含有する単官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

【0020】

成分 (b 1) は好ましくは、非イオン性とイオン性の親水化剤の組み合わせである。非

50

イオン性と陰イオン性の親水化剤の組み合わせが特に好ましい。

【0021】

成分(b2)は、フリーラジカル重合可能な二重結合、好ましくはヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートを含む。例は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキサイドモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキサイドモノ(メタ)アクリレート、ポリ(カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレート、例えば、トーン(Tone)M100(ユニオン・カーバイド(Union Carbide)、USA)、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、多価アルコールのモノ-、ジ-またはテトラアクリレート、例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、エトキシ化、プロポキシ化またはアルコキシ化トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはその工業的水準の混合物である。アクリル化モノアルコールが好ましい。また、二重結合を含む酸と任意に二重結合を含むモノマーのエポキシド化合物との反応から得られるアルコール、例えば、(メタ)アクリル酸とグリシジル(メタ)アクリレートとの、または種々の酸のグリシジルエステルとの反応生成物も好適である。

10

【0022】

さらに、アクリレートおよび/またはメタクリレート基を含むイソシアネート-反応性オリゴマーまたはポリマー不飽和化合物を、単独で、または前述のモノマー化合物と組み合わせて使用することができる。成分(b2)として、30~300mg KOH/g、好ましくは60~200、特に好ましくは70~120のOH含有量を有するヒドロキシル含有ポリエステルアクリレートを使用することが好ましい。ヒドロキシ-官能性ポリエステルアクリレートの調製のためには、全部で7グループのモノマー構成要素を用いることができる。

20

【0023】

1.(シクロ)アルカンジオール、例えば、62~286の分子量範囲の脂肪族的に(脂環族的に)取り付けられた水酸基を含む二価アルコール、例えば、エタンジオール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,2-,1,3-および1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、1,2-および1,4-シクロヘキサンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、エーテル酸素を含むジオール、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、200~4000、好ましくは300~2000、特に好ましくは450~1200の分子量を有するポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリブチレングリコール。前述のジオールと-カプロラクトンまたは他のラクトンとの反応生成物を同様にジオールとして使用してもよい。

30

【0024】

2.3以上の官能性と92~254の分子量範囲を有するアルコール、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびソルビトール、またはこれらのアルコールからの出発物質を調製したポリエーテル、例えば、1molのトリメチロールプロパンと4molのエチレンオキサイドとの反応生成物。

40

【0025】

3.モノアルコール、例えば、エタノール、1-および2-プロパノール、1-および2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノールおよびベンジルアルコール。

【0026】

4.104~600の分子量範囲のジカルボン酸および/またはその無水物、例えば、フタル酸、フタル酸無水物、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル

50

酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、マロン酸、コハク酸、コハク酸無水物、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、水素化二量体脂肪酸。

【 0 0 2 7 】

5. より多官能性カルボン酸および/またはその無水物、例えば、トリメリット酸およびトリメリット酸無水物。

【 0 0 2 8 】

6. モノカルボン酸、例えば、安息香酸、シクロヘキサニカルボン酸、2-エチルヘキサニ酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、天然および合成脂肪酸。

10

【 0 0 2 9 】

7. アクリル酸、メタクリル酸および/または二量体のアクリル酸。

【 0 0 3 0 】

好適なヒドロキシル-含有ポリエステルアクリレートは、グループ1または2のからの少なくとも1つの構成要素とグループ4または5からの少なくとも1つの構成要素およびグループ7からの少なくとも1つの構成要素との反応生成物を包含する。

【 0 0 3 1 】

適当な場合には、先行技術で一般に公知の分散活性を有する基を、これらのポリエステルアクリレートへと導入することもできる。例えば、アルコール成分として、ポリエチレングリコールおよび/またはメトキシポリエチレングリコールの比例量使用が可能である。記載してもよい化合物の例には、アルコール-誘導ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびそのブロックコポリマー、さらにはこれらのポリグリコールのモノメチルエーテルがある。ポリエチレングリコール1500モノメチルエーテルおよび/またはポリエチレングリコール500モノエチルエーテルは特に好適である。

20

【 0 0 3 2 】

さらに、エステル化の後、いくつかのカルボキシル基、特に(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と、モノ-、ジまたはポリエポキシドとを反応させることができる。好ましいエポキシド(グリシジルエーテル)は、例えば、モノマー、オリゴマーまたはポリマーのビスフェノールA、ビスフェノールF、ヘキサジオールおよび/またはブタンジオールまたはそのエトキシ化および/またはプロポキシ化誘導体のエポキシドである。OH基は各エポキシド-酸反応で形成されるので、この反応を特に、ポリエステル(メタ)アクリレートのOH数増加のために用いてもよい。得られた生成物の酸の数は、0~20mg KOH/g、好ましくは0~10mg KOH/g、特に好ましくは0~5mg KOH/gの間にある。反応は好ましくは、触媒、例えば、トリフェニルホスフィン、チオジグリコール、アンモニウムおよび/またはホスホニウムハライドおよび/またはジルコニウムまたは錫化合物、例えば、錫(II)エチルヘキサノエートによって触媒される。

30

【 0 0 3 3 】

ポリエステルアクリレートの調製は、ドイツ特許出願第4 040 290号公報(第3頁第25行目~第6頁第24行目)、ドイツ特許出願第3 316 592号公報(第5頁第14行目~第11頁第30行目)およびP. K. T. オールドリング(O l d r i n g) (E d.)、ケミストリー&テクノロジー・オブ・UV & EB フォーミュレーション・フォー・コーティングス、インクス&ペインツ、第2巻、1991、S I T A・テクノロジー、ロンドン、pp. 123~135に記載されている。

40

【 0 0 3 4 】

成分(b2)として、20~300mg KOH/g、好ましくは100~280mg KOH/g、特に好ましくは150~250mg KOH/gのOH含有量を有する常套のヒドロキシル-含有エポキシ(メタ)アクリレート、または20~300mg KOH/g、好ましくは40~150mg KOH/g、特に好ましくは50~100mg KOH/gのOH含有量を有するヒドロキシル-含有ポリウレタン(メタ)アクリレート、およびさらには互いの混合物およびヒドロキシル-含有不飽和ポリエステルとの混合物およびさらに

50

はポリエステル（メタ）アクリレートとの混合物またはヒドロキシル - 含有不飽和ポリエステルとポリエステル（メタ）アクリレートとの混合物は同様に好ましい。このような化合物は同様に、P. K. T. オールドリング (Oldring) (Ed.), ケミストリー & テクノロジー・オブ・UV & EB フォーミュレーション・フォー・コーティング、インクス & ペインツ、第2巻、1991、SITA・テクノロジー、ロンドン、pp. 37 ~ 56 に記載されている。ヒドロキシル - 含有エポキシ（メタ）アクリレートは特に、アクリル酸および/またはメタクリル酸と、モノマー、オリゴマーまたはポリマーのビスフェノールA、ビスフェノールF、ヘキサンジオールおよび/またはブタンジオールまたはそのエトキシ化および/またはプロポキシ化誘導体のエポキシド（グリシジル化合物）との反応生成物に基づくものである。

10

【0035】

好適な低分子量ポリオール（b3）は短鎖、すなわち $C_2 \sim C_{20}$ の脂肪族、アラリファティックまたは脂環族ジオールまたはトリオールである。ジオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 2 - ブチルプロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、位置異性体ジエチルオクタジオール、1, 3 - ブチレングリコール、シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 2 - および 1, 4 - シクロヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA（2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン）、2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピル 2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピオネートである。1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノールおよび 1, 6 - ヘキサンジオールが好ましい。好適なトリオールの例は、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはグリセロールであり；トリメチロールプロパンが好ましい。

20

【0036】

好適なより高分子量のポリオール（b4）は、500 ~ 13000 g/mol、好ましくは 700 ~ 4000 g/mol の範囲の数平均分子量を有するジオールまたはポリオールである。好ましいポリマーは、1.5 ~ 2.5、好ましくは 1.8 ~ 2.2、特に好ましくは 1.9 ~ 2.1 の平均ヒドロキシル官能性を有するものである。これらには例えば、脂肪族、脂環族および/または芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸および/またはポリカルボン酸と、ジオール、トリオールおよび/またはポリオールとに基づくポリエステルアルコール、およびさらにはラクトンに基づくポリエステルアルコールがある。好ましいポリエステルアルコールは例えば、アジピン酸と、ヘキサンジオール、ブタンジオールまたはネオペンチルグリコールまたは 500 ~ 4000、特に好ましくは 800 ~ 2500 の分子量を有する前記ジオールの混合物との反応生成物である。ポリエーテルオールは同様に好適であり、これは環状エーテルを重合することによってまたはアルキレンオキサイドと出発分子とを反応させることによって得ることができる。例として、500 ~ 13000 の平均分子量を有するポリエチレンおよび/またはポリプロピレングリコール、およびさらには 500 ~ 8000、好ましくは 800 ~ 3000 の平均分子量を有するポリテトラヒドロフランを挙げてもよい。ジオールまたはラクトン - 変性ジオールまたはビスフェノール、例えばビスフェノールAと、ホスゲンまたは炭酸ジエステル、例えば、ジフェニルカーボネートまたはジメチルカーボネートとの反応によって得ることができるヒドロキシル - 末端ポリカーボネートは、同様に好適である。例として、500 ~ 8000 の平均分子量を有する 1, 6 - ヘキサンジオールのポリマーカーボネート、およびさらには 1, 6 - ヘキサンジオールと - カプロラクトンとの 1 ~ 0.1 のモル比での反応生成物のカーボネートを挙げてもよい。1, 6 - ヘキサンジオールに基づく 800 ~ 3000 の平均分子量を有する前述のポリカーボネートジオールおよび/または 1, 6 - ヘキサンジオールと - カプロラクトンとの 1 ~ 0.33 のモル比での反応生成物のカーボネートが好ましい。ヒドロキシル - 末端ポリアミドアルコールおよびヒドロキシル - 末端ポリアク

30

40

50

リレートジオール、例えば、テゴマー (Tegomer) BD 1000 (テゴ (Tego) GmbH、エッセン、DE) を同様に用いることができる。

【0037】

成分 (b5) はジアミンおよび/またはポリアミンの群から選択され、これらはモル質量を増加させる目的のために用いられ、好ましくは重付加反応の終了に対して添加される。この反応は好ましくは水性媒体中で行われる。この場合には、ジアミンおよび/またはポリアミンは成分 (a) のイソシアネート基に対して水よりも反応的でなければならない。例として、エチレンジアミン、1, 3 - プロピレンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3 - 、1, 4 - フェニレンジアミン、4, 4' - ジフェニルメタンジアミン、アミノ - 官能性ポリエチレンオキサイドまたはポリプロピレンオキサイド (ジェファミン (Jeffamin) D シリーズ (ハンツマン・コープ・ヨーロッパ (Huntsman Corp. Europe)、ベルギー) の名称で得られる)、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンおよびヒドラジンを挙げてもよい。イソホロンジアミン、エチレンジアミンおよび1, 6 - ヘキサメチレンジアミンが好ましい。エチレンジアミンが特に好ましい。

10

【0038】

比例的に、モノアミン、例えば、ブチルアミン、エチルアミンおよびジェファミン M シリーズ (ハンツマン・コープ・ヨーロッパ (Huntsman Corp. Europe)、ベルギー) のアミン、アミノ - 官能性ポリエチレンオキサイドおよびポリプロピレンオキサイドを添加することもできる。

20

【0039】

ポリウレタン (B) の調製は、1 以上の段階で、均一相で行われてもよく、または多段階反応の場合には、部分的に分散相で行われてもよい。重付加の後、分散、乳化または溶解工程が完全にまたは部分的に行われる。この後、適当な場合には、分散相中でさらに重付加または変性する。

【0040】

ポリウレタン (B) の調製のために、先行技術で公知の全ての技術、例えば、乳化機せん断力、アセトン、プレポリマー混合、溶融乳化、ケチミンおよび固形分自発分散 (solids - spontaneous dispersion) 技術、またはその派生物を用いることができる。これらの方法の集大成は、メソーデン・デア・オルガニッシェン・ヘミー (Methoden der organischen Chemie) (ホーベン - ベイル (Houben - Weyl)、アディショナル・アンド・サプレメンタリー・ポリュームズ・トゥー・ザ・4th・エディッション、E 20 巻、H. バートル (Bartel) と J. ファーベ (Falbe)、スツットガルト、ニューヨーク、タイム 1987、pp. 1671 ~ 1682) に見られうる。溶融乳化技術およびアセトン技術が好ましい。アセトン技術は特に好ましい。

30

【0041】

通常、ポリウレタンプレポリマー調製の目的のために、反応容器に、一級または二級アミノ基を含まない構成要素 (b1) ~ (b5) とポリイソシアネート (a) を全部にまたは一部充填し、適当な場合には、この最初の充填物を水混和性であるがイソシアネート不活性の溶媒で希釈し (しかし、好ましくは溶媒なし)、比較的高温に、好ましくは 50 ~ 120 の範囲で加熱する。

40

【0042】

好適な溶媒の例は、アセトン、ブタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルおよび1 - メチル - 2 - ピロリドンであり、これらは調製の開始時だけでなく、適当な場合には、後にその上で分けて添加することができる。アセトンおよびブタノンが好ましい。大気圧下でまたは高压下で; 例えば、任意に添加した溶媒、例えば、アセトンの大気圧沸点以上で、反応を行うことができる。

【0043】

50

さらに、最初の充填物中に、イソシアネート付加反応を加速し充填物に計量添加することで公知の触媒を含むことが可能であり、これらの触媒の例は、トリエチルアミン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、錫ジオクトエートまたはジブチル錫ジラウレートである。ジブチル錫ジラウレートが好ましい。

【0044】

次に、反応の開始時に添加しなかった一級または二級アミノ基を含まないいずれかの構成要素(a)および/または(b1)~(b4)を計量添加する。ポリウレタンプレポリマーの調製では、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質量は0.90~3、好ましくは0.95~2、特に好ましくは1.05~1.5である。成分(a)と(b)との反応は、一級または二級アミノ基を含まない(b)の部分のイソシアネート-反応性基の全量に基づいて、部分的または完全に行われるが、好ましくは完全に行われる。反応の程度は通常、反応混合物のNCO含有量を追跡することによって検出される。この目的のために、分光器測定、例えば、赤外線または近赤外線スペクトル、屈折率の測定と、化学的分析、例えば、採取した試料における滴定の両方を行うことができる。フリーのイソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマーが溶媒なしで、または溶液で得られる。

10

【0045】

(a)と(b)からのポリウレタンプレポリマーの調製後または調製に伴って、出発分子についてまだ行われていない場合には、陰イオン性および/または陽イオン性分散基の塩の部分的または完全な形成を行う。陰イオン基の場合には、これは塩基、例えば、アンモニア、炭酸または炭酸水素アンモニウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化カリウムまたは炭酸ナトリウム、好ましくはトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンまたはジイソプロピルエチルアミンを用いて行われる。塩基のモル質量は、陰イオン性基のモル質量の50~100%の間、好ましくは60~90%の間である。陽イオン基の場合には、ジメチルスルフェートまたはコハク酸を使用する。エーテル基を含む非イオン性親水化合物(b1)のみを用いる場合には、中性化工程を必要としない。中性化は、分散と同時に、すでに中性化剤を含有する分散水を用いて行ってもよい。

20

【0046】

残りのイソシアネート基をアミン-タイプの成分(b5)および/または、存在するならアミン-タイプの成分(b1)と反応させる。この鎖伸長は分散前に溶媒中で行うこともでき、または分散後に水中で行うこともできる。アミン-タイプの成分が(b1)中に存在する場合には、好ましくは鎖伸長を分散前に行う。

30

【0047】

ジアミンまたはポリアミン(b5)および/または、存在するなら、アミン-タイプの成分(b1)を、有機溶媒および/または水で希釈して、反応混合物に添加することができる。70~95重量%の溶媒および/または水を用いるのが好ましい。2以上のアミン-タイプの成分(b1)および/または(b5)が存在する場合には、反応は、混合物の添加に続けて行ってもよく、いずれかの順番で、または同時に行ってもよい。

40

【0048】

ポリウレタン分散体(B)を調製するために、ポリウレタンプレポリマーを分散水に導入するか、または高せん断下、例えば、激しい攪拌下で適当な場合には、逆に分散水を攪拌してプレポリマーに入れる。この後、まだ均一相となっていない場合には、存在するいずれかのイソシアネート基と成分(b5)との反応によってモル質量を上昇させる。使用されるポリアミン(b5)の量は存在するまだ未反応のイソシアネート基に依存する。50~100%、特に好ましくは75~95%のモル量のイソシアネート基をポリアミン(b5)と反応させるのが好ましい。

【0049】

得られたポリウレタン-ポリ尿素プレポリマーは0~2重量%、好ましくは0~0.5

50

重量%のイソシアネート含有量を有する。

【0050】

適当な場合には、有機溶媒を蒸留によって除去することができる。分散体は、20～70重量%、好ましくは30～65重量%の固形分含有量を有する。これらの分散体の不揮発性留分は、0～0.53mmol/g、好ましくは0～0.4mmol/g、特に好ましくは0～0.25mmol/gのゼレピチニフ活性水素原子を含む化学基を含有する。

【0051】

サイジング組成物中に存在する発明による使用に好適なブロックポリイソシアネート(A)は、水分散可能なまたは水溶性のブロックポリイソシアネートである。

10

【0052】

好適な水分散可能なまたは水溶性のブロックポリイソシアネート(A)は

(A1)脂肪族的、脂環族的、アラリファティック的および/または芳香族的に取り付けられたイソシアネート基を含む少なくとも1つのポリイソシアネート、

(A2)少なくとも1つのイオン性または潜在的にイオン性および/または非イオン性化合物、

(A3)少なくとも1つのブロッキング剤

(A4)必要なら、1～4個のアミノ基と32～300の範囲の分子量を有する1以上の脂肪族(脂環族)モノ-またはポリアミン、

(A5)必要なら、1～4個の水酸基と50～2500の範囲の分子量を有する1以上の多価アルコール、および

20

(A6)必要なら、イソシアネート-反応性不飽和基を含む1以上の化合物

を反応させることによって得られる。

【0053】

ポリイソシアネート(A)は、適当な場合には、安定剤(A7)および他の補助剤およびさらには適当な場合には、溶媒(A8)を包含してもよい。

【0054】

水分散可能なまたは水溶性のブロックポリイソシアネート(A)は、20～80重量%、好ましくは25～75重量%、特に好ましくは30～70重量%の成分(A1)、1～40重量%、好ましくは1～35重量%、特に好ましくは5～30重量%の成分(A2)、15～60重量%、好ましくは20～50重量%、特に好ましくは25～45重量%の成分(A3)、0～15重量%、好ましくは0～10重量%、特に好ましくは0～5重量%の成分(A4)、0～15重量%、好ましくは0～10重量%、特に好ましくは0～5重量%の成分(A5)、0～40重量%、好ましくは0重量%の成分(A6)、およびさらには0～15重量%、好ましくは0～10重量%、特に好ましくは0～5重量%の成分(A7)、および適当な場合には、0～20重量%、好ましくは0～15重量%、特に好ましくは0～10重量%の成分(A8)(添加する成分の合計は100重量%以下である)から合成される。

30

【0055】

水分散可能なまたは水溶性のブロックポリイソシアネート(A)を、発明のコーティング組成物に、水溶液または分散体の形態で用いることができる。ポリイソシアネートの溶液または分散体は、10～70重量%の間、好ましくは20～60重量%、特に好ましくは25～50重量%の固形分含有量を有し、全組成物中における(A8)の割合は好ましくは、15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下、非常に特に好ましくは5重量%以下である。

40

【0056】

ブロックポリイソシアネート(A)を調製するために使用されるポリイソシアネート(A1)は、2.0～5.0、好ましくは2.3～4.5の(平均)NCO官能性と、5.0～27.0重量%、好ましくは14.0～24.0重量%のイソシアネート基含有量、および1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下のモノマージイソシアネート含有量を

50

有する。ポリイソシアネート (A 1) のイソシアネート基は、ブロックされた形態で、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% である。

【0057】

ブロックポリイソシアネート (A) を調製するのに好適なポリイソシアネート (A 1) は、例えば、J. プラク ト・ケミ. (Prakt. Chem.) 336 (1994) 第 185 頁 ~ 第 200 頁に記載されているように、少なくとも 2 つのジイソシアネートから合成され、単純な脂肪族、脂環族、アラリファティックおよび / または芳香族ジイソシアネートを変性させて、ウレトジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、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ことによって調製されるポリイソシアネートである。

10

【0058】

成分 (A 2) に好適な化合物は、成分 (b 1) ですでに記載したような、イオン性または潜在的にイオン性および / または非イオン性化合物である。

【0059】

成分 (A 2) は好ましくは、非イオン性とイオン性親水化剤の組み合わせである。非イオン性と陰イオン性親水化剤の組み合わせが好ましい。

【0060】

ブロッキング剤 (A 3) として述べてもよい例には以下のものがある：アルコール、ラクタム、オキシム、マロネート、アルキルアセトアセテート、トリアゾール、フェノール、イミダゾール、ピラゾール、およびアミン、例えば、ブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、1, 2, 4 - トリアゾール、ジメチル - 1, 2, 4 - トリアゾール、イミダゾール、ジエチルマロネート、エチルアセトアセテート、アセトンオキシム、3, 5 - ジメチルピラゾール、- カプロラクタム、N - tert - ブチルベンジルアミンまたはこれらのブロッキング剤の所望の混合物。ブタノンオキシム、3, 5 - ジメチルピラゾール、- カプロラクタム、N - tert - ブチルベンジルアミンを、ブロッキング剤 (A 3) として使用することが好ましい。

20

【0061】

好適な成分 (A 4) には、300 以下の分子量範囲のモノ - 、ジ - 、トリ - および / またはテトラ - アミノ - 官能性物質、例えば、エチレンジアミン、1, 2 - および 1, 3 - ジアミノプロパン、1, 3 - 、1, 4 - および 1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 3 - ジアミノ - 2, 2 - ジメチルプロパン、1 - アミノ - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - アミノエチルシクロヘキサン (IPDA)、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、2, 4 - および 2, 6 - ジアミノ - 1 - メチルシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、1, 4 - ビス (2 - アミノプロプ - 2 - イル) シクロ - ヘキサンまたはこれらの化合物の混合物がある。

30

【0062】

成分 (A 5) は、250 以下の分子量のモノ - 、ジ - 、トリ - および / またはテトラ - ヒドロキシ - 官能性物質、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、異性体ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールまたはこれらの化合物の混合物を包含する。

40

【0063】

成分 (A 6) として、ヒドロキシ - 官能性および (メタ) アクリロイル - 官能性化合物をイソシアネートと反応させる。このような化合物は、例えば、前述の成分 (b 2) の構成要素として記載されている。0.2 ~ 2、特に好ましくは 0.7 ~ 1.3 の平均ヒドロキシ官能性を有する化合物が好ましい。2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ポリ (- カプロラクトン) モノアクリレート、例えば、トーン M 100 (ユニオン・カーバイド、USA)、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、ペンタ

50

エリスリトールトリアクリレートまたはジペンタエリスリトールペンタアクリレートが特に好ましい。

【0064】

ブロックポリイソシアネート(A)は、適当な場合には、安定剤または安定剤混合物(A7)を包含してもよい。好適な化合物(A7)の例は、例えば、「リシュツミッテル・ファー・ラッケ(Lichtschutzmittel für Lacke)」「A.バレット(Valet)、ビンセント・ベラグ(Vincenz Verlag)、ハノーバー、1996)、および「ポリマー材料の安定」(H.ツバイフェル(Zweifel)、スプリングァー・ベラグ(Springer Verlag)、ベルリン、1997、付録3、pp.181~213)に記載されているような、酸化防止剤、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシフェニル-ベンゾ

10

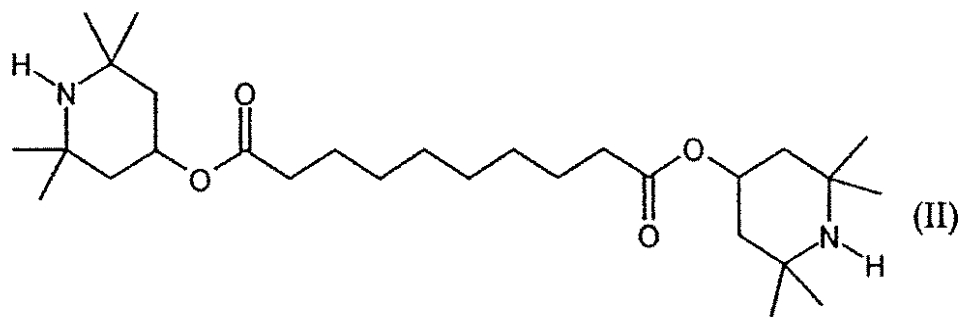
【0065】

2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル基を有する化合物(HALS)を含む安定剤混合物が好ましい。HALS環のピペリジニル窒素は置換されず、全くヒドラジド構造を有さない。式(II)

【0066】

【化2】

20

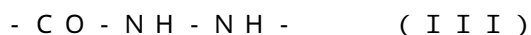


の化合物が特に好ましく、これは、例えば、チヌヴィン(Tinuvin)770DFの名称でチバ・スペシャリテーテン社(Ciba Spezialitäten) (ランペルタイム、DE)によって販売されている。

30

【0067】

理論的に、前述の化合物は、例えば欧州特許出願第654 490号公報(第3頁第48行目~第4頁第3行目)に規定されているように、ヒドラジド構造を有する物質、例えば、酸ヒドラジドおよび酸ジヒドラジド、例えば、酢酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドまたはヒドラジンと環状カーボネートのヒドラジン付加体と組み合わせられる。アジピン酸ヒドラジドおよび、2molのプロピレンカーボネートと1molの一般式(III)、



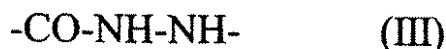
40

のヒドラジンとの付加体を用いるのが好ましい。

【0068】

一般式(IV)の、2molのプロピレンカーボネートと1molのヒドラジンとの付加体：

【化3】



50

が特に好ましい。

【0069】

好適な有機溶媒(A8)には、常套の塗料溶媒それ自身、例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート、1-メトキシプロパン-2-イルアセテート、3-メトキシ-n-ブチルアセテート、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはベンジンがある。特に、例えば、溶媒ナフサ・ソルベツソ(Solvent Naphtha Solvesso)(エクソン・ケミカルズ(Exxon Chemicals)、ヒューストン、USA)、サイパー(Cypar)(シェル・ケミカルズ(Shell Chemicals)、エシュボーン、DE)、シクロ・ソル(Cyclo Sol)(シェル・ケミカルズ、エシュボーン、DE)、トル・ソル(Tolu Sol)(シェル・ケミカルズ、エシュボーン、DE)、シェルソル(Shell sol)(シェル・ケミカルズ、エシュボーン、DE)の名称で販売されているような、比較的置換度の高い芳香族を含む混合物は同様に好適である。さらなる溶媒の例には、カーボネート、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-エチレンカーボネートおよび1,2-プロピレンカーボネート、ラクトン、例えば、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、-カプロラクトン、-メチルカプロラクトン、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルおよびブチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドンおよびN-メチルカプロラクタムまたはこのような溶媒のいずれか所望の混合物がある。好ましい溶媒は、アセトン、2-ブタノン、1-メトキシプロパン-2-イルアセテート、キシレン、トルエン、特に例えば、溶媒ナフサ・ソルベツソ(Solvent Naphtha Solvesso)(エクソン・ケミカルズ(Exxon Chemicals)、ヒューストン、USA)、サイパー(Cypar)(シェル・ケミカルズ(Shell Chemicals)、エシュボーン、DE)、シクロ・ソル(Cyclo Sol)(シェル・ケミカルズ、エシュボーン、DE)、トル・ソル(Tolu Sol)(シェル・ケミカルズ、エシュボーン、DE)、シェルソル(Shell sol)(シェル・ケミカルズ、エシュボーン、DE)の名称で販売されているような、比較的置換度の高い芳香族を含む混合物、およびN-メチルピロリドンである。アセトン、2-ブタノンおよびN-メチルピロリドンが特に好ましい。

【0070】

ブロックポリイソシアネート(A)を、先行技術で公知の方法(例えば、ドイツ特許出願第2 456 469号公報、第7欄~第8欄、実施例1~5およびドイツ特許出願第2 853 937号公報、pp. 21~26、実施例1~9)によって調製してもよい。

【0071】

水分散可能または水溶性ブロックポリイソシアネート(A)は、例えば、成分(A1)、(A2)、(A3)と、適当な場合には、(A4)~(A7)とを、いずれか所望の順序で、適当な場合には、有機溶媒(A8)の補助のもと反応させることによって、反応してもよい。

【0072】

最初の(A1)を、適当な場合には成分(A2)の、さらには適当な場合には(A4)および(A5)の一部分、好ましくは非イオン性部分と、反応させるのが好ましい。この後、成分(A3)でブロックングし、次いでイオン性基を含む成分(A2)の部分と反応させる。適当な場合には、有機溶媒(A8)を反応混合物に添加してもよい。次の工程で、適当な場合には、成分(A7)を添加する。

【0073】

次に、ブロックポリイソシアネート(A)の水溶液または分散体の調製は、水を添加することによって、水分散可能なブロックポリイソシアネートを水分散体または水溶液に変換することによって行われる。適当な場合には、使用した有機溶媒(A8)を、分散の後

、蒸留によって除去してもよい。溶媒（Ａ８）を用いないのが好ましい。

【００７４】

また、前述の水分散可能または水溶性ブロックポリイソシアネートは、フリーラジカル重合可能な不飽和基を含んでもよい。この目的のため、ポリイソシアネートを水に分散、乳化または溶解する前に、まず、部分的にブロックし、次いで不飽和基を含むイソシアネート-反応性化合物（Ａ６）と反応させてもよく、またはポリイソシアネートをまず、不飽和基を含むイソシアネート-反応性化合物（Ａ６）と反応させ、次いでブロッキング剤（Ａ３）と反応させてもよい。

【００７５】

ブロックポリイソシアネート（Ａ）の水溶液または分散体の調製の目的のために使用される水の量は、一般に得られる分散体が１０～７０重量％、好ましくは２０～６０重量％、特に好ましくは２５～５０重量％の固形分含有量を有するようにする。

【００７６】

フリーラジカル重合用の開始剤（Ｃ）として、放射線活性化および／または熱活性化開始剤を用いることができる。ＵＶまたは可視光によって活性化される光開始剤が本願では好ましい。光開始剤はそれ自身公知の市販流通する化合物であり、単一分子（タイプⅠ）開始剤と二分子（タイプⅡ）開始剤に区分される。好適な（タイプⅠ）系は、芳香族ケトン化合物等、例えば３級アミンと組み合わせたベンゾフェノン、アルキルベンゾフェノン、４，４'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、アントロンおよびハロゲン化ベンゾフェノンまたは前記タイプの混合物である。（タイプⅡ）開始剤、例えば、ベンゾインおよびその誘導体、ベンジルケタール、アシルホスフィンオキサイド、例えば、２，４，６-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキサイド、ビスアシルホスフィンオキサイド、フェニルグリオキシル酸エステル、カンファキノン、-アミノアルキルフェノン、-ジアルコキシアセトフェノンおよび-ヒドロキシアルキルフェノンが、さらに好適である。水性コーティング組成物中に導入することが容易な光開始剤が好ましい。このような製品の例は、イルガキュア（Irgacure）５００、イルガキュア８１９ＤＷ（チバ、ランベルタイム、ＤＥ）、エサキュア（Esacure）ＫＩＰ（ランベルチ（Lamberti）、アルジツェート、イタリア）である。また、これらの化合物の混合物を用いることもできる。

【００７７】

硬化を熱的に開始する場合には、パーオキシ化合物、例えば、ジアシルパーオキサイド、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、アルキルヒドロパーオキサイド、例えば、ジイソプロピルベンゼンモノヒドロパーオキサイド、アルキルパーエステル、例えば、tert-ブチルパーベンゾエート、ジアルキルパーオキサイド、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、例えば、ジセチルパーオキサイドジカーボネート、無機パーオキサイド、例えば、アンモニウムパーオキシジスルフェート、カリウムパーオキシジスルフェートまたはアゾ化合物、例えば、２，２'-アゾビス[Ｎ-(２-プロペニル)-２-メチルプロピオンアミド]、１-(シアノ-１-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、２，２'-アゾビス(Ｎ-ブチル-２-メチルプロピオンアミド)、２，２'-アゾビス(Ｎ-シクロヘキシル-２-メチルプロピオンアミド)、２，２'-アゾビス{２-メチル-Ｎ-[２-(１-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、２，２'-アゾビス{２-メチル-Ｎ-[２-(１-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、２，２'-アゾビス{２-メチル-Ｎ-[１，１-ビス(ヒドロキシメチル)-２-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、およびさらにはベンズピナコールが好適である。好ましい化合物は、水に溶解するものまたは水性エマルジョンの形態であるものである。これらのフリーラジカル開始剤は一般に促進剤と組み合わせてもよい。

【００７８】

水性サイジング組成物を調製するために、構成要素（Ⅰ）、（Ⅱ）および（Ⅲ）を互いに連続的に、いずれかの順番でまたは同時に混合する。水性コーティング組成物はポットライフを有さず、数ヶ月またはそれ以上の間の貯蔵に安定である。

【0079】

本発明の方法では、水性サイジング組成物は、単独で、または適当な場合には、さらなるバインダ、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と共に、また、さらなるブロックポリイソシアネートおよびアミノ架橋剤樹脂、例えば、メラミン樹脂と組み合わせて使用される。

【0080】

サイジング組成物は、常套的な補助剤および添加剤、例えば、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、分散補助剤、触媒、皮張り防止剤、沈殿防止剤、酸化防止剤、可塑剤、反応希釈剤、乳化剤、殺生物剤、例えば、公知の低および/または高分子量シランに基づくカップリング剤、潤滑剤、湿潤剤、帯電防止剤を包含してもよい。

10

【0081】

使用されるカップリング剤は、例えば、公知のシランカップリング剤であり、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシ-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-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランである。発明のサイジング剤におけるシランカップリング剤の濃度は、全サイズに基づいて、好ましくは0.05~2重量%、より好ましくは0.15~0.85重量%である。

20

【0082】

サイズは、1以上の非イオン性および/またはイオン性潤滑剤を含み、これは例えば、以下の群の物質からなる：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、12~18個の炭素原子を有する脂肪酸のポリアルキレングリコールおよびグリセリルエステル、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より高脂肪酸アミド、4級窒素化合物、例えば、エトキシ化イミダゾリニウム塩、鉱物油およびワックス。好ましくは、潤滑剤は、全サイズに基づいて0.05~1.5重量%の間の全濃度で使用される。

【0083】

サイズは1以上の帯電防止剤、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、アリアルアルキルスルフェートまたはスルホネート、アリアルポリグリコールエーテルスルホネートまたは4級窒素化合物を包含してもよい。好ましくは、帯電防止剤は0.01~0.8重量%の濃度で使用される。

30

【0084】

さらに、適当な場合には、サイズは、例えば、K.L.ロエベンスタイン(Loewenstein)、「連続ガラス繊維の製造技術」、エルセビア・サイエンティフィック・パブリッシング・コープ(Elsevier Scientific Publishing Corp.)、アムステルダム、ロンドン、ニューヨーク、1983に記載されているように、先行技術で公知のさらなる補助剤および添加剤を包含する。

【0085】

サイズはそれ自身公知の方法で調製されうる。好ましくは、必要な水の全量の半分を好適な混合容器に充填し、攪拌しながら、バインダ、硬化剤、次いで潤滑剤4)および適当な場合には、他の常套の補助剤を添加する。その後、pHを5~7に調節し、次いで接着促進剤の、例えば、トリアルコキシシランの加水分解物質(製造業者の説明書に従って調製される)(例えば、UCC、ニューヨーク)を添加する。さらに15分間の攪拌後、サイズは使用可能となり；適当な場合には、pHを5~7に再調節する。

40

【0086】

サイズは、いずれか所望の方法で、例えば、好適な装置(例えば、スプレー塗布装置またはロール塗布装置)の補助を得てガラス繊維に塗布されうる。

【0087】

50

好適なガラス繊維は、ファイバーガラス製造に使用される公知のタイプのガラス、例えば、E、A、C、およびSガラスだけでなく、ガラス繊維製造業者からの他の常套の製品でもある。Eガラス繊維が好ましく、これはアルカリがないこと、プラスチックの強化に対する高引張り強度と高弾性率に基づいて、連続ガラス繊維の製造に用いられる。

【0088】

ガラス繊維の調製方法、サイジングおよびこれに次ぐ処理方法は公知であり、例えば、K. L. ロエベンスタイン (Loewenstein)、「連続ガラス繊維の製造技術」、エルセビア・サイエンティフィック・パブリッシング・コープ (Elsevier Scientific Publishing Corp.)、アムステルダム、ロンドン、ニューヨーク、1983に記載されている。

10

【0089】

ガラスフィラメントが固化した直後、すなわちガラスフィラメントが巻き取られる前に、スピナレットから高速で引き出されたガラスフィラメントに、サイズは通常塗布される。紡績処理の下流の浸漬浴において、繊維をサイズすることも場合によっては可能である。サイズされたガラス繊維をウェットまたはドライ処理して、例えばチョップガラスを形成することができる。最終製品または中間品の乾燥は、高エネルギー放射線、好ましくは紫外線に暴露することによって、および/または50~200、好ましくは70~150の温度で加熱することによって行われる。本願で乾燥とは、単なる他の揮発性構成要素の除去ではなく、例えば、サイズの構成要素の固化をも意味する。乾燥が完了した後にのみ、サイズは最終コーティング材料への変化を遂げる。サイズの割合は、サイズされたガラス繊維に基づいて、好ましくは0.1~5.0重量%、より好ましくは0.1~3.0重量%、非常に特に好ましくは0.3~1.5重量%である。

20

【0090】

好ましくは、サイズされたガラス繊維を多段階で乾燥させる：まず最初に、加熱、還流、熱放射線および/または除湿空気を用いて、水および存在するいずれかの溶媒をサイズから除去する。この後、UV照射によって硬化する。ここでは、常套の先行技術の放射線源を用いる。高圧または中圧水銀ランプが好ましく、適当な場合には、これに元素、例えば、ゲルマニウムまたは鉄をドープしてもよい。また、2以上のランプを、横に並べて、またはいずれか所望の3次元配列で一体にすることが好ましい場合もある。さらに、UV照射を、30~200の高温で行うことが好ましい場合もある。

30

【0091】

次に、サイズされたガラス繊維をマトリックスポリマーに導入してもよい。

【0092】

マトリックスポリマーとして、多くの熱可塑性または熱硬化ポリマーを用いることができる。好適な熱可塑性ポリマーの例は以下のものである：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、付加重合体、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、縮重合体、例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリアリーールエステル、ポリアリーレンオキサイド、ポリスルホン。ポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレンスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリーールエーテルまたはポリエーテルケトンまたは重付加体、例えば、ポリウレタン。熱硬化ポリマーとして記載してもよい例には以下のものがある：エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアヌレート、エポキシド/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。

40

【0093】

ポリマーマトリックスへの導入は、通常の知識を有する当業者に公知の方法（例えば、押出し）によって行われてもよい。ここで、150~300の温度に通常達し、非ブロック化によってポリイソシアネート基の遊離を伴って、サイズの熱後硬化を生じ、適当な場合には、ポリマーマトリックスと架橋する。

50

【実施例】

【0094】

UV PU分散体

(実施例1)

DE-C 197 15 382 (第5頁第21行目～第27行目)と同様のポリエステルアクリレート1a)の調製(OH数: 160mg KOH/g、酸数: 1mg KOH/g、粘度: 0.5 Pa s (23))

ポリウレタン分散体の調製

スチーラー、内部温度計およびガス挿入口(1l/hの空気流)を備えた反応容器に、298.0gのポリエステルアクリレート1a)と27.0gのポリエーテルLB25(10
ベイヤー(Bayer)AG、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)とを充填し、この最初の充填物を融解する。168.6gのイソホロンジイソシアネート(デスモダー(Desmodur)I、ベイヤーAG、DE)と170.0gのアセトンを添加した後、反応混合物を還流温度まで加熱する。反応混合物が3.6～3.8重量%のNCO含有量を有するまで、反応混合物をこの温度で攪拌する。このNCO含有量に達したら、プレポリマーを350.0gのアセトンに溶解し、40に調節する。

【0095】

次に、9.9gのエチレンジアミン、47.5gの45%濃度のAAS(2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸水溶液、ベイヤーAG、レベルクッセン、DE)溶液および67.6gの水の溶液を、2分間にわたって添加し、構成要素をいっしょに5分間攪拌する。次に、692.8gの水を10分間にわたって添加する。形成された分散体を、分散体中のNCOの存在がもはやIR分光法で検出できなくなるまで、さらに40
20
で攪拌する。

【0096】

生成物を、減圧下で50以下の温度で、39%の固形分に達するまで、希釈する。分散体は7.0のpHと86nmの平均粒子サイズ(レーザー相関分光測定:ゼタサイザー(Zetasizer)1000、マルバーン・インスツルメンツ(Malvern Instruments)、マルバーン、UK)を有する。

【0097】

(実施例2)

ポリウレタン分散体の調製

スチーラー、内部温度計およびガス挿入口(1l/hの空気流)を備えた反応容器に、298.0gのポリエステルアクリレート1a)と27.0gのポリエーテルLB25(ベイヤー(Bayer)AG、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)とを充填し、この最初の充填物を融解する。168.6gのイソホロンジイソシアネート(デスモダー(Desmodur)I、ベイヤーAG、DE)と170.0gのアセトンを添加した後、反応混合物を還流温度まで加熱する。反応混合物が4.2～4.4重量%のNCO含有量を有するまで、反応混合物をこの温度で攪拌する。このNCO含有量に達したら、プレポリマーを350.0gのアセトンに溶解し、40に調節する。
40

【0098】

次に、11.4gのエチレンジアミン、36.9gの45%濃度のAAS(2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸水溶液、ベイヤーAG、レベルクッセン、DE)溶液および63.7gの水の溶液を、2分間にわたって添加し、構成要素をいっしょに5分間攪拌する。次に、698.5gの水を10分間にわたって添加する。形成された分散体を、分散体中のNCOの存在がもはやIR分光法で検出できなくなるまで、さらに40
で攪拌する。

【0099】

生成物を、減圧下で50以下の温度で、39%の固形分に達するまで、希釈する。分

10

20

30

40

50

散体は6.6のpHと113nmの平均粒子サイズ(レーザー相関分光測定:ゼタサイザー(Zetasizer)1000、マルバーン・インスツルメンツ(Malvern Instruments)、マルバーン、UK)を有する。

【0100】

(実施例3)

ポリウレタン分散体の調製

スチーラー、内部温度計およびガス挿入口(1l/hの空気流)を備えた反応容器に、298.0gのポリエステルアクリレート1a)と27.0gのポリエーテルLB25(バイヤー(Bayer)AG、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)とを充填し、この最初の充填物を融解する。168.6gのイソホロンジイソシアネート(デスマダー(Desmodur)I、バイヤーAG、DE)と170.0gのアセトンを添加した後、反応混合物を還流温度まで加熱する。反応混合物が4.2~4.4重量%のNCO含有量を有するまで、反応混合物をこの温度で攪拌する。このNCO含有量に達したら、プレポリマーを350.0gのアセトンに溶解し、40に調節する。

10

【0101】

次に、12.1gのエチレンジアミン、31.7gの45%濃度のAAS(2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸水溶液、バイヤーAG、レベルクッセン、DE)溶液および61.7gの水の溶液を、2分間にわたって添加し、構成要素をいっしょに5分間攪拌する。次に、700.9gの水を10分間にわたって添加する。形成された分散体を、分散体中のNCOの存在がもはやIR分光法で検出できなくなるまで、さらに40で攪拌する。

20

【0102】

生成物を、減圧下で50以下の温度で、39%の固形分に達するまで、希釈する。分散体は6.8のpHと83nmの平均粒子サイズ(レーザー相関分光測定:ゼタサイザー(Zetasizer)1000、マルバーン・インスツルメンツ(Malvern Instruments)、マルバーン、UK)を有する。

【0103】

(実施例4)

ポリウレタン分散体の調製

スチーラー、内部温度計およびガス挿入口(1l/hの空気流)を備えた反応容器に、139.0gのポリエステルPE170HN(アジピン酸、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールに基づくエステル、MW=1700、バイヤーAG、レベルクッセン、DE)、238.5gのポリエステルアクリレート1a)および27.0gのポリエーテルLB25(バイヤー(Bayer)AG、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)を充填し、この最初の充填物を融解する。168.6gのイソホロンジイソシアネート(デスマダー(Desmodur)I、バイヤーAG、DE)と170.0gのアセトンを添加した後、反応混合物を還流温度まで加熱する。反応混合物が3.6~3.8重量%のNCO含有量を有するまで、反応混合物をこの温度で攪拌する。このNCO含有量に達したら、プレポリマーを350.0gのアセトンに溶解し、40に調節する。

30

40

【0104】

次に、11.4gのエチレンジアミン、36.9gの45%濃度のAAS(2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸水溶液、バイヤーAG、レベルクッセン、DE)溶液および63.7gの水の溶液を、2分間にわたって添加し、構成要素をいっしょに5分間攪拌する。次に、817.7gの水を10分間にわたって添加する。形成された分散体を、分散体中のNCOの存在がもはやIR分光法で検出できなくなるまで、さらに40で攪拌する。

【0105】

生成物を、減圧下で50以下の温度で、40%の固形分に達するまで、希釈する。分

50

散体は6.8のpHと83nmの平均粒子サイズ(レーザー相関分光測定:ゼタサイザー(Zetasizer)1000、マルバーン・インスツルメンツ(Malvern Instruments)、マルバーン、UK)を有する。

【0106】

(実施例5)

ポリウレタン分散体の調製

スチーラー、内部温度計およびガス挿入口(1l/hの空気流)を備えた反応容器に、278.0gのポリエステルPE170HN(アジピン酸、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールに基づくエステル、MW=1700、バイヤーAG、レベルクッセン、DE)、179.0gのポリエステルアクリレート1a)および27.0gのポリエーテルLB25(バイヤー(Bayer)AG、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)を充填し、この最初の充填物を融解する。168.6gのイソホロンジイソシアネート(デスモダー(Desmodur)I、バイヤーAG、DE)と170.0gのアセトンを添加した後、反応混合物を還流温度まで加熱する。反応混合物が3.3~3.5重量%のNCO含有量を有するまで、反応混合物をこの温度で攪拌する。このNCO含有量に達したら、プレポリマーを350.0gのアセトンに溶解し、40に調節する。

10

【0107】

次に、11.4gのエチレンジアミン、36.9gの45%濃度のAAS(2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸水溶液、バイヤーAG、レベルクッセン、DE)溶液および63.7gの水の溶液を、2分間にわたって添加し、構成要素をいっしょに5分間攪拌する。次に、936.9gの水を10分間にわたって添加する。形成された分散体を、分散体中のNCOの存在がもはやIR分光法で検出できなくなるまで、さらに40で攪拌する。

20

【0108】

生成物を、減圧下で50以下の温度で、40%の固形分に達するまで、希釈する。分散体は6.7のpHと176nmの平均粒子サイズ(レーザー相関分光測定:ゼタサイザー(Zetasizer)1000、マルバーン・インスツルメンツ(Malvern Instruments)、マルバーン、UK)を有する。

【0109】

30

(実施例6)

ポリウレタン分散体の調製

スチーラー、内部温度計およびガス挿入口(1l/hの空気流)を備えた反応容器に、418.0gのポリエステルPE170HN(アジピン酸、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールに基づくエステル、MW=1700、バイヤーAG、レベルクッセン、DE)、119.0gのポリエステルアクリレート1a)および27.0gのポリエーテルLB25(バイヤー(Bayer)AG、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)を充填し、この最初の充填物を融解する。168.6gのイソホロンジイソシアネート(デスモダー(Desmodur)I、バイヤーAG、DE)と170.0gのアセトンを添加した後、反応混合物を還流温度まで加熱する。反応混合物が3.0~3.2重量%のNCO含有量を有するまで、反応混合物をこの温度で攪拌する。このNCO含有量に達したら、プレポリマーを350.0gのアセトンに溶解し、40に調節する。

40

【0110】

次に、11.4gのエチレンジアミン、36.9gの45%濃度のAAS(2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸水溶液、バイヤーAG、レベルクッセン、DE)溶液および63.7gの水の溶液を、2分間にわたって添加し、構成要素をいっしょに5分間攪拌する。次に、1057.2gの水を10分間にわたって添加する。形成された分散体を、分散体中のNCOの存在がもはやIR分光法で検出できなくなるまで、さらに40で攪拌する。

50

【0111】

生成物を、減圧下で50以下の温度で、40%の固形分に達するまで、希釈する。分散体は6.7のpHと192nmの平均粒子サイズ(レーザー相関分光測定:ゼタサイザー(Zetasizer)1000、マルバーン・インスツルメンツ(Malvern Instruments)、マルバーン、UK)を有する。

【0112】

水分散可能ブロックポリイソシアネート(A)

(実施例7)

ビウレット基を含み、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)に基づき、23.0%のNCO含有量を有するポリイソシアネート108.4gを40で導入する。10分間にわたって、ポリエーテルLB25(バイヤー(Bayer)AG、Lev.、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)91.1gおよび、前述のヒドラジンヒドレート1molと式(III)の分子量236のプロピレンカーボネート2molとのヒドラジン付加体1.2gを、攪拌しながら計量添加する。次に、反応混合物を90に加熱し、理論的なNCO値に達するまでこの温度で攪拌する。65に冷却した後、88.3gのN-tert-ブチルベンジルアミンを、攪拌しながら、30分間にわたって、混合物の温度が70を超えない速度で、滴加する。次に、1.5gのチヌヴィン(Tinuvin)770DF(チバ・スペシャリテーテンGmbH、ランベルタイム、DE)を添加し、10分間攪拌を続け、反応混合物を60に冷却する。713.0gの水(20)を60で30分間にわたって添加することによって分散を行う。次いで攪拌時間は40で1時間である。27.3%の固形分含有量を有する貯蔵安定性のあるブロックポリイソシアネートの水性分散体を得る。

【0113】

(実施例8)

ビウレット基を含み、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)に基づき、23.0%のNCO含有量を有するポリイソシアネート147.4gを40で導入する。10分間にわたって、ポリエーテルLB25(バイヤー(Bayer)AG、Lev.、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)121.0gを、攪拌しながら計量添加する。次に、反応混合物を90に加熱し、理論的なNCO値に達するまでこの温度で攪拌する。65に冷却した後、62.8gのブタノンオキシムを、攪拌しながら、30分間にわたって、混合物の温度が80を超えない速度で、滴加する。726.0gの水(T=20)を60で30分間にわたって添加することによって分散を行う。次いで攪拌時間は40で1時間である。30.0%の固形分含有量を有する貯蔵安定性のあるブロックポリイソシアネートの水性分散体を得る。

【0114】

(実施例9)

13.5gのポリエーテルLB25(バイヤー(Bayer)AG、Lev.、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250(OHN=25)の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)と122.6gのN-tert-ブチルベンジルアミンを最初の充填物として導入し、攪拌しながら90に加熱する。次に、イソシアヌレート基を含み、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)に基づき、21.8%のNCO含有量を有するポリイソシアネート193.0gを、30分間にわたって、反応混合物の温度が70を超えない速度で、滴加する。前述のヒドラジンヒドレート1molと分子量236のプロピレンカーボネート2molとのヒドラジン付加体11.1gを添加した後、理論的なNCO値に達するまで混合物を70で攪拌する。次に、3.5gのチヌヴィン(Tinuvin)770DF(チバ・スペシャリテーテンGmbH、ランベルタイム、DE)を70で5分間にわたって添加し、反応混合物を5分以上の間攪拌する。24.6gの親水化剤KV1386(BASF AG、ルドビシャッフエン、DE)

の 73.7 g の水における溶液を 2 分間にわたって計量添加し、反応混合物を 15 分以上の間攪拌する。736.4 g の水 (T = 60) を 10 分間で添加することによって分散を行う。次いで攪拌時間は 2 時間である。27.6 % の固形分を有する貯蔵安定性のある分散体を得る。

【0115】

(実施例 10)

1,6-ジイソシアナトヘキサン (HDI) に基づき、23.0 % の NCO 含有量を有するビウレット基 - 含有ポリイソシアネート 963.0 g を、ポリエーテル LB25 (ベイヤ (Bayer) AG、Lev.、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250 (OHN = 25) の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル) 39.2 g および前述のヒドラジンヒドレート 1 mol と分子量 236 のプロピレンカーボネート 2 mol とのヒドラジン付加体 7.8 g と共に、100 で 30 分間攪拌する。次に、493.0 g の - カプロラクタムを 20 分間にわたって、反応混合物の温度が 110 を超えない速度で、添加する。混合物を、理論的な NCO 値に達するまで、110 で攪拌し、次いで 90 に冷却する。7.9 g のチヌヴィン (Tinuvin) 770 DF (チバ・スペシャリテーテン GmbH、ランペルタイム、DE) を添加した後、5 分間攪拌し、152.5 g の親水化剤 KV1386 (BASF AG、ルドビシャッフエン、DE) と 235.0 g の水との混合物を 2 分間にわたって計量添加し、次いで室温でさらに 7 分間攪拌する。その後 3341.4 g の水を添加することによって分散を行う。次いで 4 時間の攪拌時間の後、29.9 % の固形分含有量を有する貯蔵安定性のある水性分散体を得る。

【0116】

(実施例 11)

1,6-ジイソシアナトヘキサン (HDI) に基づき、23.0 % の NCO 含有量を有するビウレット基 - 含有ポリイソシアネート 192.6 g を、ポリエーテル LB25 (ベイヤ (Bayer) AG、Lev.、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250 (OHN = 25) の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル) 7.8 g と共に、100 で 30 分間攪拌する。その後、70 で 142.0 g の N-tert-ブチルベンジルアミンを 30 分間にわたって、反応混合物の温度が 75 を超えない速度で、添加する。混合物を、理論的な NCO 値に達するまで、75 で攪拌する。27.5 g の親水化剤 KV1386 (BASF AG、ルドビシャッフエン、DE) と 46.8 g の水との混合物を 2 分間にわたって計量添加し、次いで室温で 7 分間攪拌する。その後 761.3 g の水を添加することによって分散を行う。次いで 4 時間の攪拌時間の後、28.0 % の固形分含有量を有する貯蔵安定性のある水性分散体を得る。

【0117】

(実施例 12)

1,6-ジイソシアナトヘキサン (HDI) に基づき、23.0 % の NCO 含有量を有するビウレット基 - 含有ポリイソシアネート 154.1 g を、ポリエーテル LB25 (ベイヤ (Bayer) AG、Lev.、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250 (OHN = 25) の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル) 6.3 g と共に、100 で 30 分間攪拌する。その後、90 で 60.6 g のブタノンオキシムを 20 分間にわたって、反応混合物の温度が 110 を超えない速度で、添加する。混合物を、理論的な NCO 値に達するまで、100 で攪拌し、次いで、90 まで冷却する。次に、5 時間の攪拌時間の後、22.0 g の親水化剤 KV1386 (BASF AG、ルドビシャッフエン、DE) と 37.5 g の水との混合物を 2 分間にわたって計量添加し、次いで室温で 7 分間攪拌する。その後 485.5 g の水を添加することによって分散を行う。次いで 4 時間の攪拌時間の後、29.8 % の固形分含有量を有する貯蔵安定性のある水性分散体を得る。

【0118】

(実施例 13)

1, 6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI) に基づき、23.0%のNCO含有量を有するピウレット基 - 含有ポリイソシアネート963.0gを、ポリエーテルLB25 (ベイヤ (Bayer) AG、Lev.、DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づき、2250 (OHN = 25) の平均分子量を有する単官能性ポリエーテル)) 39.2gと共に、100 で30分間攪拌する。その後、493.0gの - カプロラクタムを20分間にわたって、反応混合物の温度が110 を超えない速度で、添加する。混合物を、理論的なNCO値に達するまで、110 で攪拌し、次いで90 に冷却する。次に、5分間の攪拌の後、152.5gの親水化剤KV1386 (BASF AG、ルドピシャップフェン、DE) と235.0gの水との混合物を2分間にわたって計量添加し、次いで室温で7分間攪拌する。その後3325.1gの水を添加することによって分散を行う。次いで4時間の攪拌時間の後、30.0%の固形分含有量を有する貯蔵安定性のある水性分散体を得る。

10

【0119】

(実施例14)

99.12gのPETIA (ペンタエリスリトールトリアクリレート・テクニカルグレード、UCB GmbH、ケルペン、DEから) と9.45gの1, 6 - ヘキサンジオールを、70 で攪拌しながら、343.20gの脂肪族ポリイソシアネート (デスモダーN3300、ベイヤAG、レベルクッセン) に添加した。70 で、37.76gのヒドロキシビバル酸の、60.93gのN - メチルピロリドンにおける溶液を3時間にわたって滴加し、次いで70 で1時間攪拌した。次に、70 で108.48gのジイソプロピルアミンを60分間にわたって滴加し、次いで30分間攪拌した。この後、NCO基はIR分光法によってもはや検出できなくなった。次に、激しく攪拌しながら、883gの熱い脱イオン水を70 で添加し、攪拌を1時間続けた。室温まで攪拌しながら冷却し、以下の特性を有する分散体を得た：

20

固形分含有量：40%

粘度 (23) : 200 mPa s

粒子サイズ (LCS) : 89 nm

【0120】

(実施例15 ~ 17)

サイズ中またはサイズとして使用するUV硬化可能なポリウレタン分散体と水分散可能なブロックポリイソシアネートを包含するコーティング組成物

30

サイズの組成を表1 ~ 4に記載する。コーティング組成物のまたはサイズの機械特性は以下のように製造されたフリーフィルムについて決定した。

【0121】

正確な間隔で設定可能な2つの磨きロールからなるフィルム塗布装置は、裏側ロールの前方から装置に挿入された剥離紙を有する。紙と表側ロールとの間隔はフィーラゲージを用いて調節される。この間隔は得られるコーティングの (湿潤) フィルム厚さに相当し、コーティングの所望の塗布速度で調節されうる。2以上のコートについて連続的にコーティングすることも可能である。個々のコートを塗布するために、生成物 (アンモニア / ポリアクリル酸の添加によって、水性配合物を予め4500 mPa sの粘度に調節する) を、紙と表側ロールの間のニップに注ぎ、剥離紙を垂直方向下向きに引っ張り、対応するフィルムを紙の上に形成する。2以上のコートを塗布する場合には、個々のコートそれぞれを乾燥させ、紙を再度挿入する。

40

【0122】

100%の引っ張り応力を、DIN 53504に従って、> 100 μmの厚さのフィルムについて決定した。

【0123】

加水分解条件下でのフィルム貯蔵はDIN EN 12280 - 3に従って行う。これらのフィルム試料の機械特性を、DIN 53504に従って、標準的条件 (20 および65%の空気湿度) 下で、24時間の貯蔵後に決定する。

50

【 0 1 2 4 】

UV硬化処理は、80 W / c mランプ長さの出力を有するガリウム - ドープUVランプ（タイプCK 1）を備えたIST（ナルティンゲン、DE）からのUV硬化ステーションで、2.5 m / 分の前進速度で、行われた。

【 0 1 2 5 】

フリーフィルムの機械特性の試験結果は、前述のコーティング組成物と共に、乾燥条件に依存して、種々の架橋メカニズムが互いに選択的に、別々に進行しうることを示している。

【 0 1 2 6 】

第1条件（比較例）

- ・ 20 で45分間乾燥
- ・ 80 で10分間乾燥

【 0 1 2 7 】

【表1】

剥離紙に塗布された500 μ mの湿潤フィルム

組成物	実施例15	実施例16	実施例17
UV PU分散体			
実施例1 [g]	360.0		
実施例2 [g]		360.0	
実施例3 [g]			360.0
ポリイソシアネートA			
実施例12 [g]	40.0	40.0	40.0
Irgacure 500 [g]	2.8	3.0	3.0
混合比	90 : 10	90 : 10	90 : 10
混合物のNVC [%]	34.4	38	37.7
NVCの一部としてのIrgacure	2 %	2 %	2 %
ペーストの調製			
混合物 [g]	200.0	200.0	200.0
25 %アンモニア	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox AM、1 : 1（水中）	3 ml	3.5 ml	2 ml
フリーフィルムの引っ張り試験			
100 %引っ張り応力 [MPa]	0.4	0.5	0.4
引っ張り強度 [MPa]	0.5	0.6	0.6
破断時の伸長 [%]	450	590	610
14 d加水分解	フィルムはランを有する	フィルムはランを有する	フィルムはランを有する
引っ張り強度 [MPa]			
破断時の伸長 [%]			

NVC = 不揮発性内容物

Mirox AM = 増粘剤（ストックハウゼン（Stockhausen）、クレフェルド、DE）

【 0 1 2 8 】

第2条件（比較例）

- ・ 20 で45分間乾燥
- ・ 80 で10分間乾燥
- ・ 150 で30分間乾燥

【 0 1 2 9 】

【表 2】

剥離紙に塗布された 5 0 0 μ m の湿潤フィルム

組成物	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7
UV PU 分散体			
実施例 1 [g]	3 6 0 . 0		
実施例 2 [g]		3 6 0 . 0	
実施例 3 [g]			3 6 0 . 0
ポリイソシアネート A			
実施例 1 2 [g]	4 0 . 0	4 0 . 0	4 0 . 0
I r g a c u r e 5 0 0 [g]	2 . 8	3 . 0	3 . 0
混合比	9 0 : 1 0	9 0 : 1 0	9 0 : 1 0
混合物の NVC [%]	3 4 . 4	3 8	3 7 . 7
NVC の一部としての Irgacure	2 %	2 %	2 %
	ペーストの調製		
混合物 [g]	2 0 0 . 0	2 0 0 . 0	2 0 0 . 0
2 5 % アンモニア	3 m l	2 m l	2 m l
M i r o x AM、1 : 1 (水中)	3 m l	3 . 5 m l	2 m l
	フリーフィルムの引っ張り試験		
1 0 0 % 引っ張り応力 [MP a]	3	3 . 1	1 . 8
引っ張り強度 [MP a]	4 . 3	4 . 3	3 . 8
破断時の伸長 [%]	2 9 0	2 7 0	3 8 0
1 4 d 加水分解	フィルムはランを有する	フィルムはランを有する	フィルムはランを有する
引っ張り強度 [MP a]			
破断時の伸長 [%]			

10

20

NVC = 不揮発性内容物

M i r o x AM = 増粘剤 (ストックハウゼン (S t o c k h a u s e n)、クレフェルド、DE)

30

【 0 1 3 0 】

第 3 条件 (比較例)

- ・ 2 0 で 4 5 分間乾燥
- ・ 8 0 で 1 0 分間乾燥
- ・ UV 乾燥 : 2 . 5 m / 分 8 0 W

【 0 1 3 1 】

【表 3】

剥離紙に塗布された500 μ mの湿潤フィルム

組成物	実施例 15	実施例 16	実施例 17
UV PU分散体			
実施例 1 [g]	360.0		
実施例 2 [g]		360.0	
実施例 3 [g]			360.0
ポリイソシアネートA			
実施例 12 [g]	40.0	40.0	40.0
Irgacure 500 [g]	2.8	3.0	3.0
混合比	90 : 10	90 : 10	90 : 10
混合物のNVC [%]	34.4	38	37.7
NVCの一部としてのIrgacure	2%	2%	2%
ペーストの調製			
混合物 [g]	200.0	200.0	200.0
25%アンモニア	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox AM、1 : 1 (水中)	3 ml	3.5 ml	2 ml
フリーフィルムの引っ張り試験			
100%引っ張り応力 [MPa]	5.6	3.6	3.4
引っ張り強度 [MPa]	6.8	4.4	4.6
破断時の伸長 [%]	120	120	130
14d加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	11.7	9.2	9.2
破断時の伸長 [%]	120	130	130
4週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	11.5	9.3	9.6
破断時の伸長 [%]	100	120	130
6週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	11.9	11.5	11
破断時の伸長 [%]	140	160	160
8週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	8.7	7.7	9.9
破断時の伸長 [%]	140	180	160
10週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	5.9	3.9	8.1
破断時の伸長 [%]	170	210	170

NVC = 不揮発性内容物

Mirox AM = 増粘剤 (ストックハウゼン (Stockhausen)、クレフェルド、DE)

【0132】

第4条件 (発明例)

- ・20 で45分間乾燥
- ・80 で10分間乾燥
- ・150 で30分間乾燥
- ・UV乾燥 : 2.5 m / 分 80 W

【0133】

【表 4】

剥離紙に塗布された 500 μ m の湿潤フィルム

組成物	実施例 15	実施例 16	実施例 17
UV PU分散体			
実施例 1 [g]	360.0		
実施例 2 [g]		360.0	
実施例 3 [g]			360.0
ポリイソシアネート A”			
実施例 12 [g]	40.0	40.0	40.0
Irgacure 500 [g]	2.8	3.0	3.0
混合比	90 : 10	90 : 10	90 : 10
混合物の NVC [%]	34.4	38	37.7
NVC の一部としての Irgacure	2 %	2 %	2 %
ペーストの調製			
混合物 [g]	200.0	200.0	200.0
25 % アンモニア	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox AM、1 : 1 (水中)	3 ml	3.5 ml	2 ml
フリーフィルムの引っ張り試験			
100 % 引っ張り応力 [MPa]	測定不能	測定不能	測定不能
引っ張り強度 [MPa]	21	19.1	18.4
破断時の伸長 [%]	50	50	50
14 d 加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	16.8	14.7	15.4
破断時の伸長 [%]	60	60	60
4 週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	18	17.6	17
破断時の伸長 [%]	50	70	50
6 週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	16.5	14.7	18.1
破断時の伸長 [%]	70	70	50
8 週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	14.6	11.7	15.4
破断時の伸長 [%]	90	80	70
10 週間加水分解			
引っ張り強度 [MPa]	11	10.7	12.8
破断時の伸長 [%]	110	110	70

NVC = 不揮発性内容物

Mirox AM = 増粘剤 (ストックハウゼン (Stockhausen)、クレフェルド、DE)

【0134】

実施例 1 ~ 17 に記載した全ての分散体はサイズでの使用に好適であり、特にアミノシラン、例えば、アミノプロピルトリエトキシシラン (A1100、ユニオン・カーバイド、USA) に関して優れた適合性を有する。A1100 適合性について試験するために、まず、5.5 ~ 6.5 の pH (10 % 濃度の酢酸を用いて設定される) を有する 10 % の濃度の水溶液を調製する。調製された A1100 溶液をピュレットに導入し、200 g の (実施例 1 ~ 17 からの) PU 分散体はガラスビーカーに入れる。これはマグネットスチーラーロッドを備えており、マグネットスチーラーの上に配置される。攪拌しながら、2 ml の A1100 溶液を滴加している間、分散体の pH を測定し、pH の測定は一定値に

達するまで続ける。次いで、溶液の10%（PU分散体の全量に基づいて計算される）をPU分散体に導入するまで、この操作を繰り返す。アミノシランA1100溶液をそれぞれ添加した後、pHを測定し、記録する。添加の過程でPU分散体とアミノシランA1100との間に不適合性が見られた場合には、試験を終了する。場合によっては、A1100が添加された分散体を24時間貯蔵し、引き続いての何らかの変化、例えば、凝固物の形成の観察も可能である。実施例1～17に記載した分散体は全て前述の適合性試験に合格した。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

D 0 6 M 14/18 (2006.01)

D 0 6 M 14/18

D 0 6 M 15/564 (2006.01)

D 0 6 M 15/564

C 0 8 L 75/00 (2006.01)

C 0 8 L 75:00

D 0 6 M 101/00 (2006.01)

D 0 6 M 101:00

(72)発明者 トルステン・リシェ

ドイツ連邦共和国デー - 5 9 4 2 3 ウнна、アム・ジュートフリートホーフ 3 番

(72)発明者 ヤン・ヴァイカルト

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、ベルクシュトラッセ 1 1 5 アー番

(72)発明者 トーマス・フェラー

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 6 5 9 ゴーリンゲン、ゴウダシュトラッセ 2 4 番

(72)発明者 エルハルト・リューマン

ドイツ連邦共和国デー - 2 9 6 9 9 ボムリッツ、カスタンニーエンヴェーク 2 番

(72)発明者 カリン・ナウヨクス

ドイツ連邦共和国デー - 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

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特表平 0 6 - 5 1 1 2 2 7 (J P , A)

特開平 0 9 - 3 0 1 7 4 5 (J P , A)

特開昭 6 2 - 2 6 0 7 3 9 (J P , A)

特開平 0 5 - 2 7 8 0 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B29B 11/16

B29B 15/08- 15/14

C08J 5/00- 5/24